

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para a Decomposição de Hidrazina

Turibio Gomes Soares Neto

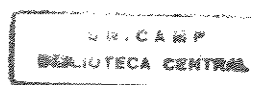
Orientador: Antonio José Gomez Cobo

Co-orientador: Gilberto Marques da Cruz

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade
de Engenharia Química como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título
de Doutor em Engenharia Química.

**Área de Concentração: Sistemas de
Processos Químicos e Informática.**

Campinas - SP Brasil
1998



1822487

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	TIUNICAMP
	Sol1c
V.	Er.
TOMBO BC/	35644
PROC.	395/98
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/10/98
N.º CPD	

CM-00117631-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sol1c Soares Neto, Turibio Gomes
Catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para a
decomposição de hidrazina. / Turibio Gomes Soares
Neto.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientadores: Antonio José Gomez Cobo, Gilberto
Marques da Cruz.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Química.

1. Catalisadores de metal. 2. Catalisadores do grupo da
platina. 3. Iridio. 4. Rutênio. 5. Hidrazina. I. Cobo,
Antonio José Gomez. II. Cruz, Gilberto Marques da. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

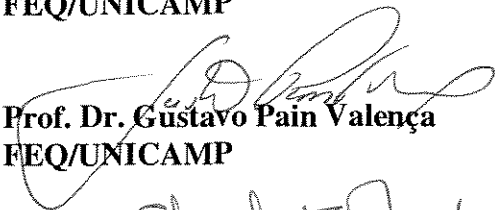
**Catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para
a Decomposição de Hidrazina**

Turibio Gomes Soares Neto

Tese de Doutorado defendida e aprovada, em 25 de setembro de 1998, pela Banca Examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo, Presidente
FEQ/UNICAMP



Prof. Dr. Gustavo Pain Valença
FEQ/UNICAMP



Profª Dra. Elizabete Jordão
FEQ/UNICAMP



Dr. David dos Santos Cunha
LCP/INPE



Prof. Dr. José Maria Correa Bueno
DEQ/UFSCar

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo Engenheiro Turibio Gomes Soares Neto e aprovada pela Comissão Julgadora em 25 de setembro de 1998.



Prof. Dr. Antônio José Gomez Cobo
Orientador

Dedicatória:

Dedico este trabalho à:

Minha mãe - Maria Belarmina Flores Soares

Meu pai - Turibio Gomes Soares Filho(in memorium)

Minha esposa - Alice Maria Dupont Soares

Minhas filhas - Marcela e Renata

Meus irmãos - Myrna Águida, Maria Cristina e

Paulo Roberto (in memorium)

Agradecimentos

Ao término deste trabalho de Tese gostaria de externar os meus agradecimentos:

Ao professor Dr. Gilberto Marques da Cruz pelo incentivo, orientação, dedicação, amizade e valiosa colaboração na discussão dos resultados e revisão do texto final da Tese.

Ao professor Dr. Antônio José Gomez Cobo pela orientação, amizade e valiosa colaboração na discussão e revisão do texto final da Tese.

Ao professor Dr. Gerald Djega-Mariadassou - da Universidade Pierre et Marie Curie de Paris - pela colaboração na caracterização dos catalisadores por microscopia eletrônica de transição e por termodessorção programada de benzeno.

À UNICAMP pela oportunidade de realização desta Tese.

À FAENQUIL pela oportunidade de poder começar esta tese nesta instituição.

Aos professores de ambas instituições pelos ensinamentos.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), LCP, Cachoeira Paulista, onde obtive todo apoio necessário para preparação e caracterização dos catalisadores.

A CAPES pelo apoio financeiro concedido.

Ao Dr. José Nivaldo Hinckel e aos técnicos Alice Hitomi Nakahara Ueda e Alvino de Freitas pela valiosa colaboração nos testes realizados no micropropulsor no LIT - INPE, em São José dos Campos.

Ao técnico Tertulino Fernandes de Lacerda pelo valioso trabalho de caracterização dos catalisadores no aparelho volumétrico estático.

Ao técnico Domingos José Alves de Souza pelo valioso trabalho de caracterização dos catalisadores no porosímetro de mercúrio.

Ao técnico Cosme José da Silva pela valiosa colaboração em alguns testes de hidrogenação de benzeno.

Ao Sr. Otávio José Rodrigues pela valiosa colaboração nos serviços de cópias xerox e na montagem dos exemplares da Tese.

À minha família pelo incentivo, apoio e compreensão em todos os momentos.

Sumário

1. CAPÍTULO 1 : INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Considerações Iniciais.....	1
1.2 - O Sistema Micropropulsivo de um Satélite.....	2
1.3 - O Contexto do Trabalho.....	10
1.4 - Estudos e Objetivos.....	14
2. CAPÍTULO 2 : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 - Catalisadores Monometálicos à Base de Ir ou Ru Suportados.....	17
2.1.1 - Sistemas de Ir.....	17
2.1.2 - Sistemas de Ru.....	24
2.2 - Catalisadores Bimetálicos com Elementos do Grupo VIII Suportados.....	37
2.2.1 - Sistemas Pt-Rh.....	38
2.2.2 - Sistemas Pt-Ru.....	39
2.2.3 - Sistemas Pt-Ir.....	43
2.2.4 - Sistemas Ir-Ru.....	51
2.3 - Conclusões Parciais.....	56
3. CAPÍTULO 3 : TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	57
3.1 - Introdução.....	57

3.2 - Preparação dos Catalisadores.....	57
3.2.1 - Os Suportes.....	57
3.2.2 - Sistemas Ir/Al ₂ O ₃ e Ru/Al ₂ O ₃	60
3.2.3 - Sistemas Ir-Ru/Al ₂ O ₃	61
3.3 - Caracterização dos Catalisadores.....	63
3.3.1 - Quimissorção de H ₂ e O ₂	63
3.3.2 - Composição da Fase Metálica de Superfície.....	66
3.3.3 - Área Específica Total.....	67
3.3.4 - Distribuição do Tamanho de Poros.....	67
3.3.5 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	68
3.3.6 - Resistência Mecânica.....	69
3.3.7 - Reação de Hidrogenação do Benzeno.....	69
3.3.8 - Redução à Temperatura Programada.....	74
3.3.9 - Dessorção de Benzeno à Temperatura Programada.....	75
3.3.10 - Análise Química Elementar de Metal.....	75
3.4 - Reação de Decomposição da Hidrazina em Micropropulsor.....	76
 4. CAPÍTULO 4 : SELEÇÃO DA ALUMINA PARA A PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES Ir-Ru.....	 79
4.1 - Introdução.....	79
4.2 - Características Texturais das Aluminas.....	80
4.3 - Características Físicas dos Catalisadores Ir/Al ₂ O ₃	80
4.3.1 - Evolução da Área Específica Total Durante as Etapas de Preparação.....	 81

4.3.2 - Evolução do Volume Específico Total dos Poros Durante as Etapas de Impregnação.....	82
4.3.3 - Resistência Mecânica dos Suportes e dos Catalisadores 30%Ir/Al ₂ O ₃	85
4.3.4 - Evolução da Fase Metálica dos Catalisadores Ir/Al ₂ O ₃ Durante as Etapas de Preparação.....	86
4.3.5 - Distribuição dos Diâmetros Médios de Partículas Metálicas.....	87
4.4 - Desempenho dos Catalisadores 30%Ir/Al ₂ O ₃ na Decomposição da Hidrazina em Micropropulsor.....	92
4.5 - Caracterização dos Catalisadores 30%Ir/Al ₂ O ₃ após os Testes no Micropropulsor.....	103
4.5.1 - Perda de Massa nas Partículas dos Catalisadores	103
4.5.2 - Área Específica Total.....	104
4.5.3 - Distribuição do Volume de Poros Específico.....	105
4.5.4 - Área Metálica Específica.....	106
4.6 - Conclusões Parciais	109
 5. CAPÍTULO 5 : CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES À BASE DE Ir-Ru/Al ₂ O ₃	 111
5.1 - Introdução.....	111
5.2 - Catalisadores Ir-Ru/Al ₂ O ₃ com Teor Metálico Total de até 10%.....	112
5.2.1 - Velocidades Específicas na Reação de Hidrogenação do Benzeno.....	114
5.2.2 - Frequência de Rotação na Reação de Hidrogenação do Benzeno e Dispersão Metálica.....	116
5.2.3 - Análise Calorimétrica Durante a Redução à Temperatura	

Programada.....	120
5.2.4 - Estudo da Força de Adsorção do Benzeno.....	120
5.3 - Catalisadores Ir-Ru/Al ₂ O ₃ com Teor Metálico Total de 18%.....	122
5.3.1 - Estudo da Fase Metálica por Quimissorção de H ₂ e O ₂	123
5.3.2 - Velocidades Específicas e Frequências de Rotação na Reação de Hidrogenação do Benzeno.....	125
5.3.3 - Análise Calorimétrica Durante Redução à Temperatura Programada.....	128
5.4 - Catalisadores Ir-Ru/Al ₂ O ₃ com Teor Metálico Total de 30%.....	128
5.4.1 - Características Texturais dos Catalisadores.....	130
5.4.2 - Estudo da Fase Metálica por Quimissorção de H ₂ e de O ₂	132
5.4.3 - Distribuição dos Tamanhos de Partículas Metálica.....	133
5.4.4 - Análise Calorimétrica Durante Redução à Temperatura Programada.....	142
5.4.5 - Resultados da Caracterização Através da Reação de Hidrogenação do Benzeno.....	142
5.5 - Conclusões Parciais.....	146
 6. CAPÍTULO 6 : DESEMPENHO E EVOLUÇÃO DOS CATALISADORES DA SÉRIE 30% EM MICROPROPULSOR.....	 151
6.1 - Introdução.....	151
6.2 - Desempenho e Evolução dos Catalisadores da Série 30% em Micropropulsor	151
6.3 - Caracterização dos Catalisadores Após os Testes em Micropropulsor.....	169
6.3.1 - Área Específica Total	169
6.3.2 - Distribuição do Volume de Poros Específico.....	170
6.3.3 - Evolução da Fase Metálica.....	172

6.3.4 - Perdas de Massa nas Partículas dos Catalisadores	173
6.3.5 - Distribuição dos Tamanhos de Partículas Metálicas.....	174
6.3.6 - Resultados da Reação de Hidrogenação do Benzeno.....	178
6.4 - Conclusões Parciais.....	180
7. CAPÍTULO 7 : CONCLUSÕES FINAIS.....	184
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	188

Resumo

SOARES NETO, T. G., **Catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para a Decomposição de Hidrazina**. Campinas:FEQ, UNICAMP, 1998. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998, 214 p..

Catalisadores Ir/Al₂O₃, com teores metálicos de 12,5%, 22% e 30%, foram preparados pelo método das impregnações sucessivas incipientes, a partir de três aluminas, sintetizadas no LCP-INPE, apresentando estruturas porosas diferentes. Uma solução de H₂IrCl₆.0,6 N HCl foi utilizada como precursor metálico. Durante as etapas sucessivas de impregnação, acompanhou-se a evolução de propriedades texturais do suporte e dos materiais intermediários, tais como área específica total, volume específico e distribuição de poros, área metálica específica, tamanhos de partículas metálicas e resistência mecânica. Os catalisadores contendo 30% de metal foram avaliados na reação de decomposição de hidrazina, em um sistema micropropulsivo para satélite, verificando-se a influência das diferentes propriedades texturais desses materiais sobre os seus desempenhos. Comparou-se os resultados destes testes com o do catalisador comercial Shell 405. A porosidade e cristalinidade do suporte alumina apresentaram um papel importante na evolução das propriedades destes catalisadores, durante os testes no micropropulsor. Dos métodos de preparação das aluminas utilizado neste trabalho, aquele que conduziu ao melhor compromisso entre desempenho do catalisador e evolução de suas propriedades foi o da síntese com adição de polímeros. Catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃, com teores de 2 e 10 % de metal, foram preparados pelo método da coimpregnação incipiente, a partir de uma alumina comercial e de soluções precursoras metálicas de H₂IrCl₆ e RuCl₃. Estes catalisadores foram caracterizados por quimissorção de H₂, RTP, TDP de benzeno e medida de atividade na reação de hidrogenação de benzeno. Os resultados de caracterização foram comparados com aqueles obtidos com os catalisadores preparados por impregnações sucessivas incipientes a partir dos mesmos precursores, com igual teor e composição metálica. Comparou-se a natureza dos sítios ativos, as atividades específicas e as frequências de rotação na reação de hidrogenação do benzeno. O método de preparação por coimpregnação foi mais eficiente do que aquele por impregnações sucessivas, para a formação de partículas bimetálicas. Catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃, com teor de 18% de metal, foram caracterizados, utilizando-se a técnica de quimissorção de H₂ e O₂, a fim de determinar-se a composição superficial da fase metálica destes catalisadores. Foi confirmado neste trabalho que as estequiometrias de quimissorção O/M_s são diferentes sobre os metais Ir e Ru e foi evidenciado um enriquecimento de Ru na superfície daqueles catalisadores, em que o teor deste último metal foi acentuado. Catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃, com 30% de metal, foram preparados pelos métodos da coimpregnação e de impregnações sucessivas incipientes, a partir do suporte preparado no LCP-INPE que apresentou melhor resultado nos testes preliminares dos catalisadores 30%Ir/Al₂O₃. Também foram preparados catalisadores monometálicos de Ir/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃, com 30% de metal, para efeitos de comparação. Estes catalisadores foram caracterizados antes e após os testes no micropropulsor, através de medidas de perda de massa, área específica total, volume específico e distribuição de poros, quimissorção de H₂ e medidas de diâmetro de partículas metálicas, a partir de dados de MET. Procurou-se correlacionar o desempenho destes catalisadores com a evolução de suas propriedades, durante os testes destes materiais no micropropulsor. Pode-se concluir que a substituição parcial ou total de Ir por Ru, este último um metal de custo bem menor, mostra-se promissora, principalmente para emprego em propulsores que vão operar em missões de curta duração.

Abstract

SOARES NETO, T.G., **Ir/Al₂O₃ and Ir-Ru/Al₂O₃ Catalysts for Hydrazine Decomposition**. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1998. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998, 214 p..

Ir/Al₂O₃ catalysts with 12.5%, 22% and 30% of metal loading were prepared by using successive impregnations incipient wetness method, from three alumina with different porous structures, made at the INPE-LCP laboratory. A H₂IrCl₆ 0,6N HCl solution was utilized as metal precursor. During the successive impregnations incipient wetness steps, the texture properties evolution of the support and intermediate material were accompanied, such as total specific surface, specific volume of porous and distribution, metallic specific surface, size of metallic particles and mechanic resistance. The catalysts with 30% of metal loading were evaluated in satellite thrust, in the hydrazine decomposition reaction, and verifying the influence of different texture properties of these materials, in the thrust test performance. The test results were compared with performance of a Shell 405 catalyst. The alumina porosity and crystallinity have a important role in the evolution of the catalysts properties, during the thrust test. Among the preparation methods of aluminas that was used in this work, the one that led to the best correlation between catalysts performance and properties evolution, it was the polymer addition method. Ir-Ru /Al₂O₃ bimetallic catalysts with 2% and 10% of metal loading were prepared by using co-impregnation incipient wetness method, from commercial alumina and H₂IrCl₆ and RuCl₃ was utilized as metal precursor. These catalysts were characterized by hydrogen chemisorption, TPR, TPD of benzene and measurement of activity in benzene hydrogen reaction. The results of characterization were compared with those obtained with the catalysts prepared by successive impregnation incipient wetness. These catalysts were prepared using the same precursor and metal loading and composition. It was compared the sites nature, specific activity and the turnover number in benzene hydrogenation reaction. The co-impregnation incipient wetness method was the most efficient on the formation of bimetallic particles. Ir-Ru /Al₂O₃ bimetallic catalysts with 18% of metal loading were characterized by H₂ and O₂ chemisorption, in order to determinate the surface composition of metal phase. It was confirmed in this work that the stoichiometry ratio of chemisorption O/M_s is different for Ir and Ru metal surfaces. It was shown a Ru enrichment on the surface of catalysts with elevated concentration of Ru.

Ir-Ru /Al₂O₃ bimetallic catalysts with 30% of metal loading were prepared by using co-impregnation incipient wetness and successive impregnation incipient wetness methods. The support prepared at INPE, which presented the best performance in the preliminary thrust test with 30%Ir/Al₂O₃ catalysts, was utilized. Ir/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts with 30% of metal loading were also prepared for comparison. Those catalysts were characterized before and after thrust tests by loss of mass, total specific surface, specific volume and porous distribution, H₂ chemisorption and size of metallic particles by TEM. The performance of these catalysts were correlated with the evolution of their properties, during performance thrust test of these materials. It was concluded that the partial or total substitution of Ir by Ru, this last metal cheaper, it was showed promising, specially to be used in thrusts that will operate in short duration mission.

Key words

Ir-Ru/Al₂O₃ bimetallic catalysts, Ir/Al₂O₃ catalysts, Ru/Al₂O₃ catalysts, hydrazine.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Esquema de um Sistema Micropropulsivo.....	4
Figura 1.2 - Fotografia Obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura - 500 X - Catalisador Shell 405.....	7
Figura 3.1 - Dispositivo Experimental de Impregnação.....	62
Figura 3.2 - Aparelho de Adsorção pelo Método Estático.....	65
Figura 3.3 - Esquema do Dispositivo para a Reação de Hidrogenação do Benzeno.....	71
Figura 3.4 - Esquema do Dispositivo de Testes em Micropropulsor.....	78
Figura 4.1 - Evolução da Mesoporosidade - Comparação dos Suportes com os Catalisadores Contendo 30% de Metal.....	84
Figura 4.2 - Distribuição dos Diâmetros de Partículas nos Catalisadores da Série A.....	88
Figura 4.3 - Distribuição dos Diâmetros de Partículas nos Catalisadores da Série B.....	89
Figura 4.4 - Distribuição dos Diâmetros de Partículas nos Catalisadores da Série C.....	90
Figura 4.5 - Catalisador Shell 405 com Acionamento Contínuo.....	93
Figura 4.6 - Catalisador Shell 405 com Acionamento Pulsado.....	94
Figura 4.7 - Catalisador A - 3 com Acionamento Contínuo.....	95
Figura 4.8 - Catalisador A - 3 com Acionamento Pulsado.....	96
Figura 4.9 - Catalisador B - 3 com Acionamento Contínuo.....	97
Figura 4.10 - Catalisador B - 3 com Acionamento Pulsado.....	98

Figura 4.11 - Catalisador A - 3 com Acionamento Contínuo.....	99
Figura 4.12 - Catalisador C - 3 com Acionamento Pulsado.....	100
Figura 4.13 - Evolução de Mesoporosidade dos Catalisadores 30%Ir/Al ₂ O ₃ e Shell 405 Durante os Testes em Micropropulsor.....	107
Figura 5.1 - Influência da Composição sobre a Velocidade Específica da Reação de Hidrogenação do Benzeno a 333 K - Séries 2 e 10%.....	115
Figura 5.2 - Influência da Composição sobre a Frequência de Rotação da Reação de Hidrogenação do Benzeno a 333 K - Série 10%.....	118
Figura 5.3 - Perfis de Fluxo de Calor durante a RTP - Séries de 10%.....	121
Figura 5.4 - Perfis de TDP de Benzeno - Série 10%.....	122
Figura 5.5 - Influência da composição sobre a Velocidade Específica e Frequência de Rotação da Reação de Hidrogenação do Benzeno a 333 k - Série 18%.....	127
Figura 5.6 - Perfis de fluxo de Calor Durante a RTP - Série 18%.....	129
Figura 5.7 - Fotografia Obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão com o Catalisador 30S10 (ampliação de 920.000).....	135
Figura 5.8 - Fotografia Obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão com o Catalisador 30S01 (ampliação de 920.000 vezes).....	136
Figura 5.9 - Fotografia Obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão com o Catalisador 30S12 (ampliação de 1.320.000 vezes).....	137
Figura 5.10 - Distribuição dos Diâmetros de Partículas nos Catalisadores da Série 30%.....	138
Figura 5.11 - Fotografia Obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão com o Catalisador 30S11 (ampliação de 640.000 vezes).....	141
Figura 5.12 - Perfis de fluxo de Calor durante a RTP - Série 30%.....	143

Figura 6.1 - Catalisador 30S10 com Acionamento Contínuo.....	153
Figura 6.2 - Catalisador 30S10 com Acionamento Pulsado.....	154
Figura 6.3 - Catalisador 30C21 com Acionamento Contínuo.....	155
Figura 6.4 - Catalisador 30C21 com Acionamento Pulsado.....	156
Figura 6.5 - Catalisador 30C11 com Acionamento Contínuo.....	157
Figura 6.6 - Catalisador 30C11 com Acionamento Pulsado.....	158
Figura 6.7 - Catalisador 30S11 com Acionamento Contínuo.....	159
Figura 6.8 - Catalisador 30S11 com Acionamento Pulsado.....	160
Figura 6.9 - Catalisador 30C12 com Acionamento Contínuo.....	161
Figura 6.10 - Catalisador 30C12 com Acionamento Pulsado.....	162
Figura 6.11 - Catalisador 30S12 com Acionamento Contínuo.....	163
Figura 6.12 - Catalisador 30S12 com Acionamento Pulsado.....	164
Figura 6.13 - Catalisador 30S01 com Acionamento Contínuo.....	165
Figura 6.14 - Catalisador 30S01 com Acionamento Pulsado.....	166

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 - Características Texturais das Aluminas Preparadas.....	80
Tabela 4.2 - Evolução das Áreas Específicas Totais dos Catalisadores Ir/Al ₂ O ₃ ao longo das Etapas de Impregnação.....	81
Tabela 4.3 - Evolução do Volume Específico de Poros Total ao longo das Etapas de Impregnação.....	83
Tabela 4.4 - Densidade Real.....	83
Tabela 4.5 - Resistência Mecânica dos Suportes e dos Catalisadores 30%Ir/Al ₂ O ₃	85
Tabela 4.6 - Características da Fase Metálica dos Catalisadores Ir/Al ₂ O ₃	86
Tabela 4.7 - Diâmetros Médios das Partículas Metálicas nos Sistemas Ir/Al ₂ O ₃	91
Tabela 4.8 - Resumo dos Testes em Micropropulsor dos Catalisadores 30%Ir/Al ₂ O ₃	102
Tabela 4.9 - Perda de Massa dos Catalisadores 30%Ir/Al ₂ O ₃ durante os Testes no Micropropulsor.....	103
Tabela 4.10 - Áreas Específicas Totais (S _g) dos Catalisadores 30%Ir/Al ₂ O ₃ Antes e Após os Testes em Micropropulsor	104
Tabela 4.11 - Porosidade dos Catalisadores 30%Ir/Al ₂ O ₃ Antes e Após os Testes em Micropropulsor.....	105
Tabela 4.12 - Evolução da Fase Metálica dos Catalisadores 30%Ir/Al ₂ O ₃ Durante os Testes em Micropropulsor.....	108
Tabela 5.1 - Composições Nominiais dos Catalisadores Ir-Ru das Séries 2 e 10%.....	113

Tabela 5.2 - Velocidades Específicas (V_0) na Reação de Hidrogenação de Benzeno a 333 K - Séries 2 e 10%.....	114
Tabela 5.3 - Frequências de Rotação (FR_0) a 333 K e Dispersão Metálica - Série 10%.....	117
Tabela 5.6 - Velocidades Específicas e Frequências de Rotação na Reação de Hidrogenação do Benzeno a 333 K - Série 18%.....	126
Tabela 5.7 - Composição Nominal dos Catalisadores Ir-Ru da Série 30%.....	130
Tabela 5.8 - Áreas Específicas Totais dos Catalisadores da Série 30%.....	131
Tabela 5.9 - Volume Específico Total dos Poros (V_p) e sua Distribuição de Tamanhos para os Catalisadores da Série 30%.....	132
Tabela 5.10 - Resultados de Quimissorção de H_2 e de O_2 - Série 30%.....	133
Tabela 5.11 - Distribuição dos Diâmetros das Partículas Metálicas dos Catalisadores da Série de 30%.....	139
Tabela 5.12 - Comparação dos Diâmetros Médios das Partículas Metálicas dos Catalisadores da Série de 30%, Obtidos por MET e por Quimissorção de H_2	140
Tabela 5.13 - Resultados da Caracterização na Reação de Hidrogenação do Benzeno - Série 30%.....	144
Tabela 6.1. - Resultados do Teste de Decomposição da Hidrazina em Micropropulsor para os Catalisadores da Série 30%.....	167
Tabela 6.2 - Áreas Específicas Totais (S_g) dos Catalisadores da Série 30% Antes e Após os Testes em Micropropulsor.....	170
Tabela 6.3 - Porosidade dos Catalisadores da Série 30% Antes e Após os Testes em Micropropulsor.....	171
Tabela 6.4 - Evolução da Fase Metálica dos Catalisadores da Série 30% Durante os	

Testes em Micropropulsor.....	172
Tabela 6.5 - Dados de Perda de Massa - Série 30 % de Metal.....	173
Tabela 6.6 - Distribuição dos Diâmetro das Partículas Metálicas dos Catalisadores da Série 30%, Antes e Após os Testes em Micropropulsor.....	175
Tabela 6.7- Evolução dos Diâmetros das Partículas Metálicas dos Catalisadores da Série 30% , Antes e Após os Testes em Micropropulsor.....	176
Tabela 6.8 - Diâmetros Médios das Partículas Metálicas Obtidos por Quimissorção de H ₂ e MET para Dois Catalisadores da Série 30%, Antes e Após os Testes em Micropropulsor.....	177
Tabela 6.9 - Resultados da Caracterização na Reação de Hidrogenação do Benzeno a 281 K para a Série 30% Após os Testes em Micropropulsor.....	179

Nomenclatura

Abreviações

LCP - Laboratório Associado de Combustão e Propulsão;

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais;

MET - Microscopia eletrônica de transmissão de ultra alta resolução;

RTP - Redução à temperatura programada;

TDP ou DTP- Termodesorção programada;

Sg - Área específica total;

DRX - Difração de raios-X;

EXAFS - Extended X-ray Absorption Fine Structure;

RMN - Ressonância magnética nuclear;

MEV - Microscopia eletrônica de varredura;

EDXS ou EDX - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X;

DSC - Differential Scanner Calorimeter;

IV - Infravermelho;

S_M - Área metálica específica;

d_p - diâmetro médio de partícula;

V_p - volume de poros;

V_p(d) - volume de poros por faixa de diâmetro

Capítulo 1

Introdução

1.1 Considerações Iniciais

A utilização do monopropelente hidrazina (N_2H_4) na pesquisa espacial e especialmente em satélites, associada ao desenvolvimento de catalisadores eficientes para sua decomposição, proporcionou a abertura de novos horizontes no desenvolvimento do conhecimento humano SCHMIDT (1984). Pode-se citar, como exemplos, as seguintes áreas de aplicação envolvidas: a exploração do espaço interplanetário e de recursos naturais da terra, a previsão de tempo, as comunicações de rádio e TV, assim como a navegação terrestre.

Os trabalhos pioneiros foram realizados no "Jet Propulsion Laboratory" (JPL) por ALTMAN & THOMAS (1949). Relacionados ao desenvolvimento de sistemas micropropulsivos, incluindo propulsores e catalisadores utilizados na decomposição de hidrazina, proporcionaram o surgimento e um posterior crescimento de uma tecnologia que envolve atualmente milhões de dólares.

A pesquisa de catalisadores utilizados nesses sistemas micropropulsivos tem sido objeto de grande atenção por parte das maiores potências mundiais. O Brasil, que já possui em órbita um satélite produzido no país, também tem se preocupado com este tema. A partir dessas considerações iniciais e, principalmente, devido à importância dos aspectos econômicos e tecnológicos envolvidos com o desenvolvimento de tal tecnologia, surgiu a grande motivação

para o desenvolvimento do presente trabalho. Espera-se que os resultados, discussões e conclusões apresentados no mesmo contribuam para a nacionalização da produção deste tipo de catalisador.

1.2 O Sistema Micropropulsivo de um Satélite

Um satélite é composto por vários subsistemas, cada qual com um papel importante visando garantir o bom desempenho da missão à qual se destina. Dentre seus diferentes subsistemas está o micropropulsivo e, portanto, faz-se necessário conhecer um pouco mais os principais aspectos a ele relacionados.

A Finalidade de um Sistema Micropropulsivo

O objetivo de utilizar um sistema micropropulsivo num satélite é permitir operações de correções em sua atitude e órbita. O controle de atitude visa principalmente direcionar os painéis solares do satélite para o sol, que é sua fonte de energia, e também posicioná-lo com as antenas e câmeras voltadas para a terra. Por sua vez, a correção de órbita se faz necessária pois no momento em que o veículo lançador ejeta o satélite, o mesmo deve ser lançado numa dada órbita elíptica ao redor da terra, havendo nesse momento a necessidade de pequenas correções no seu posicionamento, ou seja, que ocorra a denominada circularização da órbita. Cabe destacar que nessa operação é consumida grande parte do monopropelente carregado pelo satélite, e que ao serem detectados desvios de posicionamento, relacionados à atitude ou à órbita do satélite, as estações terrestres de rastreo acionam, através de telecomando, os micropropulsores localizados de forma estratégica no satélite, executando-se assim as correções necessárias.

A alteração da atitude de um satélite é devida à ação de agentes externos. Os principais fatores, que provocam essas modificações no posicionamento do satélite, são os ventos solares, a elipticidade da terra (a qual apresenta irregularidades e influencia as forças das marés), as atrações solares e lunares, bem como as forças de arrasto provocadas pelo próprio movimento do satélite. A perda do controle de atitude, assim como um insucesso no posicionamento do satélite na órbita adequada, podem colocar em risco toda a missão, comprometendo seriamente os objetivos do lançamento.

Componentes de um Sistema Micropropulsivo

Na Figura 1.1 pode-se visualizar o esquema de um sistema micropropulsivo, com os seus principais componentes. Este consiste basicamente de um reservatório, contendo o monopropelente (hidrazina) e o gás pressurizante (He), tubulações, eletroválvulas (acionadas por computador) e o corpo do micropropulsor que contém o catalisador.

A hidrazina é mantida pressurizada no reservatório, sendo injetada no leito catalítico do propulsor quando a eletroválvula é acionada. Um sistema de injeção capilar atomiza a hidrazina, permitindo desta forma que a mesma entre rapidamente em contato com a superfície do catalisador. Na região do propulsor próxima ao injetor ocorre a vaporização da hidrazina, através do próprio calor liberado pela sua decomposição inicial. Na região seguinte, dá-se a decomposição catalítica do monopropelente e, mais adiante, com o aumento da temperatura, o processo de decomposição passa a ser térmico. Segundo PRICE & EVANS (1968), estas três regiões representam cerca de 10% do leito catalítico, enquanto numa quarta região (subsequente) ocorre a decomposição catalítica do amoníaco.

Vale salientar que todas as partes constituintes do satélite devem apresentar um

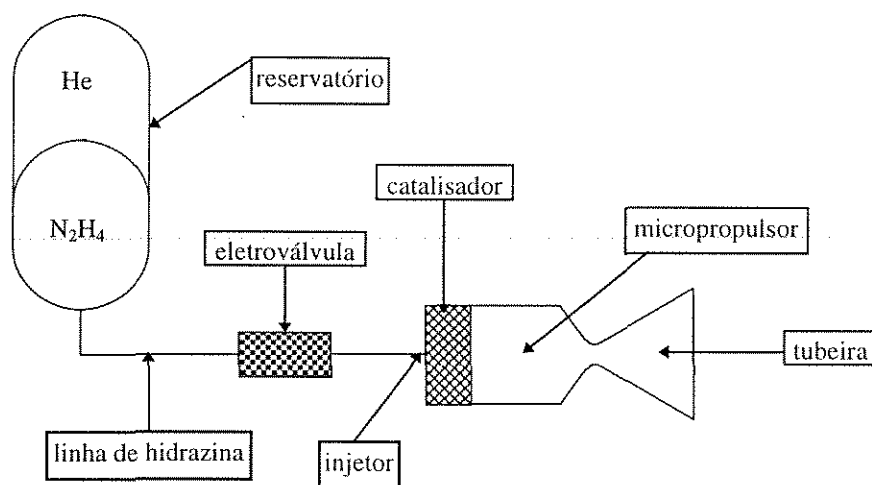


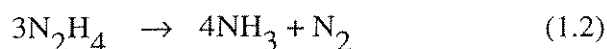
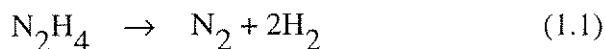
Figura 1.1 - Esquema de um Sistema Micropropulsivo

desempenho perfeito, pois uma vez lançado o satélite, qualquer tipo de manutenção se torna extremamente onerosa. Recentemente, informações veiculadas nos meios de comunicação relataram que um satélite de telecomunicações não conseguiu abrir suas antenas, mostrando assim a importância de um funcionamento perfeito de todos os subsistemas.

Os Catalisadores

Dentre os principais componentes de um sistema micropropulsivo, destaca-se o catalisador. Recentemente, CUNHA (1995) apresentou um breve histórico sobre o desenvolvimento de sistemas micropropulsivos, dando ênfase aos estudos realizados no Jet Propulsion Laboratory (JPL), onde foi preparado o primeiro catalisador, capaz de decompor a hidrazina. À base de Fe-Ni-Co/Al₂O₃, o inconveniente deste sistema catalítico era a necessidade de seu pré- aquecimento. MAUREL *et al.* (1973,1974) desenvolveram trabalhos, visando comparar as atividades específicas de diversos metais de transição na decomposição de hidrazina em fase vapor. A ordem decrescente de atividade obtida, normalizada por grama

de metal, foi $\text{Ir} > \text{Rh} > \text{Ni} = \text{Pt} = \text{Co} = \text{Ru} > \text{Pd} = \text{Ag} = \text{Cu}$. Além disso, os autores também compararam a seletividade da reação de decomposição de hidrazina, admitindo que a decomposição pode ocorrer através de duas reações em paralelo:



A seletividade foi definida como a razão entre a velocidade da reação (1.1) e a soma das velocidades das duas reações. Pt, Pd e Rh apresentaram alta seletividade para a reação (1.1), enquanto Ir, Ru e os outros metais apresentaram baixa seletividade. A característica de baixa seletividade para a reação (1.1), apresentada pelo Ir, é desejável para um sistema propulsivo, pois a reação (1.2) é bem mais exotérmica (MAUREL *et al.* (1973)), produzindo gases mais quentes e com maior capacidade de empuxo. No entanto, existem algumas aplicações em que se necessita uma maior produção de gás, como por exemplo nos sistemas de emersão de submarinos. Nestes casos, deve-se utilizar um metal que seja mais seletivo para a reação (1.1).

O desenvolvimento do catalisador Shell 405 ($\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$), pela Shell Oil Company, representou um verdadeiro marco tecnológico no emprego da hidrazina em sistemas micropropulsivos utilizados em satélites. De acordo com ARMSTRONG *et al.* (1978), este tipo de catalisador é capaz de decompor espontaneamente a hidrazina no estado líquido e a baixa temperatura (275 K), de maneira reprodutível. Tais propriedades fazem com que sistemas monopropelentes de hidrazina sejam extremamente simples e apresentem alto grau de confiabilidade, quando comparados a sistemas bipropelentes. Nestes últimos, a reação ocorre entre compostos fortemente oxidantes e redutores, chamados pares hipergólicos.

Atualmente, catalisadores de irídio suportado sobre alumina são utilizados para

micropropulsão, por serem os mais ativos na decomposição de hidrazina. Até o presente momento, o melhor catalisador de $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (com fins propulsivos) é o Shell 405, produzido pela Shell Oil Company - USA (ARMSTRONG *et al.* (1978A,B, 1980)). Este catalisador é constituído de uma alumina porosa, impregnada com um teor de metal de aproximadamente 30%. Uma distribuição uniforme do metal sobre a superfície do suporte é obtida devido ao método empregado na preparação do catalisador, que consiste de cerca de vinte impregnações com solução precursora de Ir (H_2IrCl_6), intercaladas por secagens ao ar, com uma redução sob fluxo de hidrogênio no final do processo. As partículas metálicas depositadas sobre o suporte apresentam diâmetros médios de 2 nm, estando uniformemente separadas umas das outras e sendo resistentes à sinterização. Conforme pode ser observado na figura 1.2, o suporte do catalisador apresenta elevado grau de cristalinidade.

Os primeiros catalisadores de $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram desenvolvidos pela Shell para atender especificações de emprego modestas, ou seja, permitir 10 partidas a frio (sem necessidade de pré-aquecimento do leito catalítico), disparos de 50 a 180 segundos de duração e tempo de resposta ao início de decomposição da hidrazina de 100 ms (SCHMIDT (1984)). Posteriormente, o catalisador Shell 405 ABSG (ARMSTRONG *et al.* (1978)) foi aperfeiçoado, sendo que o seu suporte (alumina RA-1) foi calcinado e previamente submetido a impactos sob fluxo de ar ou água. Este catalisador permite centenas de partidas a frio (293 K) sem significativa degradação mecânica (pelo menos para 100 partidas a frio), mais de um milhão de pulsos quentes (373 K), tempo de resposta ao início da decomposição da hidrazina menor que 10 ms e tiros contínuos de várias horas (SCHMIDT (1984)).

Além do catalisador Shell 405 ABSG, merecem ser citados os catalisadores desenvolvidos por outros países, como a França e a Alemanha. A série de catalisadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ desenvolvidos pelos franceses foi denominada CNESRO. Dentre estes, o material

CNESRO III apresentou um bom desempenho em testes realizados em propulsores de 3,3 Newtons de empuxo (PFEIFFER, 1976; VALENTINE, 1977; PANETIER, 1983), tendo sido empregado durante 145.000 s de funcionamento, com 380.000 pulsos quentes e 447 partidas a frio. Este catalisador foi preparado através de três impregnações sucessivas com solução de H_2IrCl_6 , cada uma delas seguida de secagem e redução. Tal método de preparação se diferencia daquele do CNESRO I, preparado por coprecipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Ir}(\text{OH})_4$ (PANNETIER (1983)), o qual não apresentou bons resultados (PANNETIER, 1983; SCHMIDT, 1984).

Por sua vez, a Alemanha também procurou desenvolver catalisadores similares ao Shell 405 (HARTUNG, 1974; HARTUNG *et al.*, 1977; SCHMIDT, 1984). O catalisador alemão produzido pela Kalichimie AG, denominado de KC 12 G, apresentou um bom desempenho

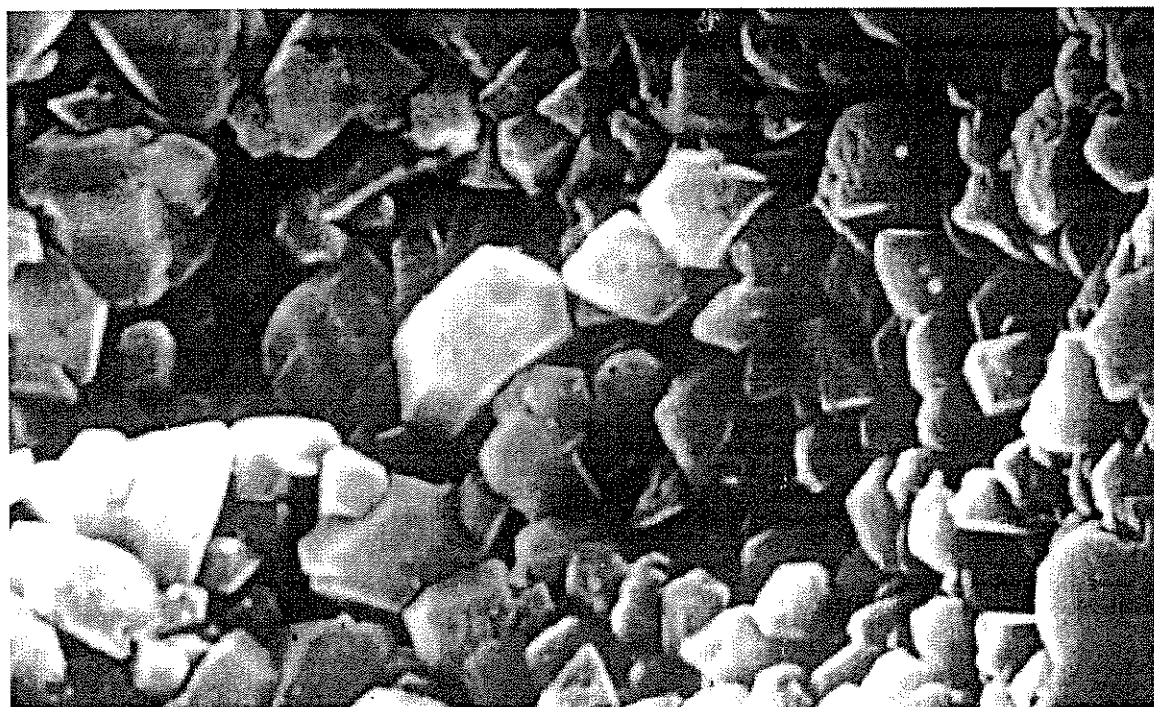


Figura 1.2 - Fotografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura - 500 X - catalisador Shell 405

em propulsores de 2 N, sendo que a instabilidade de pressão de câmara variou de 4% a 7% após 200 partidas a frio. Resultados de testes de laboratório mostraram que este catalisador apresentou valores de área específica total, volume de poros e resistência mecânica similares aos do Shell 405.

Principais Propriedades do Catalisador

A seguir são destacadas as principais propriedades exigidas para um catalisador metálico suportado a ser empregado na decomposição de hidrazina em sistemas micropropulsivos (HUGUIER (1971)) :

- deve ser capaz de decompor a hidrazina a baixa temperatura (275 K);
- ser resistente a altas temperaturas, pois o leito catalítico chega a atingir temperaturas da ordem de 1373 K, quando dos disparos contínuos com tempo de duração prolongado;
- permitir centenas de partidas a frio (293 K) e milhões de pulsos quentes (373 K);
- apresentar baixo tempo de resposta ao início da decomposição da hidrazina (da ordem de 10 ms), após o seu contato com o catalisador;
- possuir um suporte que apresente grande volume de micro e macroporos interligados (para facilitar a saída dos gases produzidos), uma elevada área específica total (para uma boa distribuição da fase ativa metálica) e resistências térmica e mecânica, importantes para que o catalisador possa suportar as condições mais severas; e
- conter um elevado teor metálico, o qual evita que a hidrazina penetre profundamente no grão do catalisador. Caso contrário, pode haver uma quebra dos grãos do catalisador, devida ao aumento súbito da pressão dentro dos mesmos (MARTENEY (1976)). Este fenômeno pode ocorrer no início da decomposição, com catalisadores que apresentam baixo

período de indução catalítica. Além disso, o elevado teor do metal favorece a dissipação do calor no interior dos grãos do catalisador, pois a reação é altamente exotérmica, bem como aumenta a resistência mecânica do suporte e a capacidade de decompor a N_2H_4 mesmo após a perda de metal por erosão.

A Degradação do Catalisador

O catalisador que possuir as propriedades acima, certamente apresentará uma grande resistência à sua degradação durante o período de vida útil do satélite, o qual é normalmente superior a 7 anos.

Segundo SCHMIDT (1984), três fenômenos são causa principal da degradação do catalisador e, por conseguinte, diminuem o tempo de vida útil do micropropulsor e do satélite como um todo :

- a degradação mecânica causada por forças externas de atrito, decorrentes de vibrações de diferentes origens (transporte do satélite em terra, lançamento do foguete, pulsos de pressão gerados por operação do propulsor em regime descontínuo e contínuo, oscilações de pressão de câmara e turbulências no escoamento). O fenômeno de degradação mecânica propicia a formação de espaços vazios dentro do leito, pela quebra e erosão do catalisador, gerando partículas menores, normalmente denominadas de finos. Assim, os vazios vão aumentando no decorrer do tempo de funcionamento do propulsor, sendo observados concomitantemente aumentos na pressão de câmara e instabilidade da mesma. Os finos formados podem também causar o entupimento do propulsor, provocando a sua explosão. Um processo de esferoidização dos grãos de alumina, em dispositivo operado sob fluxo de ar ou água, permite selecionar previamente grãos do suporte mais resistentes;

- quebra dos grãos do catalisador devida a um aumento rápido da pressão no interior dos mesmos. Caso o metal esteja preferencialmente depositado no interior dos poros, a hidrazina no estado líquido penetra pelos poros e, ao contato com o metal, gera uma grande pressão no interior do grão. Por outro lado, se houver uma preponderância de metal externamente ao grão, poderá ocorrer a formação de um gradiente de temperatura na partícula, devido à decomposição da hidrazina na superfície externa. Portanto, a boa distribuição do metal é fundamental, evitando gradientes térmicos e a penetração da hidrazina líquida no interior dos poros em maior profundidade, pois neste caso a pressão resultante da decomposição de hidrazina no seu interior supera a pressão capilar, ejetando o líquido para fora dos poros; e

- perda de área específica total, devida às elevadas temperaturas que o leito catalítico pode atingir. Isto ocorre devido à obstrução dos poros originada pelas transformações na estrutura do suporte, dificultando assim o contato da hidrazina com o metal ativo irídio. Ocorre ainda perda de área metálica específica por sinterização das partículas metálicas de irídio e também por oclusão do metal.

1.3 O Contexto do Trabalho

O grupo de catálise heterogênea do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP), órgão que pertence ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista - SP, começou a ser formado em 1982. Desde então, inúmeros trabalhos têm sido publicados pelo grupo, a grande maioria na área de catalisadores destinados à micropropulsão de satélites (BRAYNER *et al.*, 1997; CRUZ *et al.*, 1993; CRUZ & CUNHA, 1988; CRUZ *et al.*, 1987, 1988, 1989A, 1989B, 1991, 1996; CUNHA, 1983, 1995, CUNHA & CRUZ, 1986, 1989, 1993, 1995; CRUZ *et al.*, 1986A, 1986B, 1986C, 1987, 1988, 1989A, 1989B; DJÉGA-

MARIADASSOU *et al.*, 1995; FALCÃO *et al.*, 1990A, 1990B; FERREIRA *et al.*, 1997; FONSECA *et al.*, 1997A, 1997B; LOBÃO *et al.*, 1995A, 1995B; PASTURA *et al.*, 1995; PEREIRA *et al.*, 1997; RODRIGUES, 1987, RODRIGUES & MOORE, 1989, RODRIGUES & ZACHARIAS, 1989A, 1989B; RODRIGUES *et al.*, 1986A, 1986B, 1986C, 1987, 1990A, 1990B, 1991, 1993, 1995A, 1995B, 1995C, 1996, 1997; ROSA & SOARES NETO, 1991; SANTOS *et al.*, 1995; SOARES NETO, 1995; SOARES NETO & CUNHA, 1993; SOARES NETO *et al.*, 1989, 1990A, 1990B, 1991, 1993, 1995A, 1995B, 1997; VIERA *et al.*, 1997). O firme propósito da equipe de trabalho é conseguir nacionalizar a produção desses catalisadores, para permitir sua utilização em micropropulsores dos futuros satélites brasileiros de sensoriamento remoto e em outras aplicações afins.

A preparação dos catalisadores Ir/Al₂O₃ no LCP/INPE (CUNHA *et al.* (1987)) segue basicamente o método desenvolvido pelos franceses, graças às valiosas informações do Professor Guy Pannetier dadas ao Instituto em visita realizada no ano de 1983. Para tanto, são utilizadas três impregnações com solução de H₂IrCl₆, cada uma delas seguida por secagem e redução sob H₂. O primeiro catalisador inteiramente nacional foi preparado em 1987, empregando-se uma alumina desenvolvida no LCP/INPE, sendo denominado 20/SJ/04 (CUNHA *et al.* (1988)). Os resultados da caracterização físico-química desse catalisador indicaram uma grande semelhança com o Shell 405, no que tange à sua área específica total, área metálica específica, tamanho médio de partícula de irídio, porcentagem de descloração e dispersão metálica. Como principal diferença, os estudos com microscopia eletrônica de varredura revelaram um menor grau de cristalinidade da alumina utilizada como suporte. Segundo os autores, faltava ainda o principal teste de comparação: o emprego do catalisador em micropropulsor, com a reação de decomposição de hidrazina. Isto porque era fundamental avaliar a evolução das propriedades mecânicas e térmicas do catalisador nas condições do

micropropulsor, para verificar o atendimento às exigências da missão de um satélite no espaço. Os testes de qualificação e comparação com o catalisador Shell 405 foram realizados no Laboratório de Integração e Testes (LIT), do INPE em São José dos Campos -SP, em câmara de vácuo projetada para simular as condições existentes no espaço. Segundo relatório apresentado por HINCKEL (1992), responsável pela execução dos referidos testes, o catalisador 20/SJ/04, após 6 partidas a frio, apresentou altos picos de pressão de câmara e provocou entupimento no micropropulsor. Foi também constatada uma grande perda de massa catalítica (cerca de 31,8%), muito superior à do Shell 405 (cerca de 6,3%), o que levou à formação de um importante espaço vazio no leito do catalisador. Contudo, a instabilidade de pressão de câmara foi similar à do Shell 405, enquanto o micropropulsor operou satisfatoriamente. Desses resultados preliminares concluiu-se que o principal fator que leva o catalisador a apresentar bom desempenho é a excelência das propriedades mecânicas e térmicas do suporte alumina. A alumina RA-1, produzida pela empresa Reynold e empregada na preparação do catalisador americano Shell 405, apresenta tais propriedades, que garantem seu ótimo desempenho, principalmente nas partidas a frio. Evidentemente, não se pode esquecer que o projeto do micropropulsor também é importante, em particular no que diz respeito ao sistema de injeção de hidrazina.

A produção de quantidades significativas de catalisador foi necessária para atender uma solicitação do grupo de propulsão do INPE de São José dos Campos. O catalisador destinava-se a um propulsor de 100 N, projetado por pesquisadores daquele grupo para ser eventualmente utilizado no controle de rolamento de um dos estágios do Veículo Lançador de Satélites (VLS) brasileiro, que está sendo desenvolvido pelo Centro Tecnológico da Aeronáutica, também localizado em São José dos Campos. Na preparação do catalisador foi utilizado um outro tipo de alumina, desenvolvida com a colaboração do CENPES

(RODRIGUES *et al.* (1987)). Os resultados obtidos durante os testes de avaliação do catalisador e do propulsor foram bastante animadores, conseguindo-se uma boa estabilidade de pressão de câmara durante os disparos realizados com partidas a 373 K. Convém ressaltar que existe uma previsão de curta duração para o funcionamento deste tipo de propulsor, já que o mesmo será acionado apenas uma vez durante o vôo do foguete, por um tempo de cerca de 2 a 3 minutos, no máximo. Cada um dos propulsores deste porte consome cerca de 70 g de catalisador, enquanto um de 2 N necessita apenas de 1 g. Considerando o maior consumo de catalisador nos propulsores de 100 N, e visando baratear o custo de produção para grandes lotes, surgiu a idéia de tentar produzir catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃.

A patente da Shell (ARMSTRONG *et al.* (1978b)) contém um exemplo de catalisador bimetálico constituído de irídio e rutênio, e sugere que os teores atômicos de irídio variem entre 30 e 80%. Segundo a Engelhard Corporation, o precursor metálico de irídio custa cerca de US\$ 26,70/grama, enquanto o de rutênio custa em torno de US\$ 3,60/grama. Outro aspecto que pode ser levado em consideração é que um eventual aumento na formação de finos na presença de Ru, como observado no caso do propulsor de 100 N com Ir/Al₂O₃, não causaria grandes problemas técnicos, dadas as maiores dimensões da tubeira do propulsor. Um outro emprego destes catalisadores bimetálicos seria em propulsores para colocar satélites em órbitas mais altas, com empuxos maiores que 2 N, disparados poucas vezes. Segundo SCHMIDT (1984), um catalisador somente à base de rutênio (sem irídio), denominado de Shell X-4, foi testado com grande sucesso em propulsores de 330 N.

O presente trabalho se insere nesse contexto, com o intuito principal de preparar e caracterizar catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃, especialmente desenvolvidos para a decomposição de hidrazina em propulsores. Contudo, antes de partir diretamente para a produção de catalisadores bimetálicos, preparados com aluminas produzidas no INPE, optou-

se por estudar inicialmente catalisadores Ir/Al₂O₃, na busca da alumina mais adequada. Para tanto, foram preparadas três aluminas de elevada área específica total, com estruturas porosas bem diferenciadas. As aluminas obtidas foram impregnadas com irídio, de acordo com o procedimento padrão adotado por CUNHA *et al.*(1988), sendo que os catalisadores foram então caracterizados, e aqueles contendo 30% de metal testados no micropropulsor (teste fundamental para avaliar suas resistências mecânica e térmica). O suporte que levou ao melhor desempenho nos testes de decomposição de hidrazina foi então utilizado na preparação dos catalisadores bimetálicos.

Para complementar o trabalho de CRUZ (1992), que empregou apenas o método de impregnações sucessivas incipientes, catalisadores bimetálicos de Ir-Ru/Al₂O₃ foram preparados pelo método da coimpregnação incipiente, a fim de estudar a influência dos métodos sobre o desempenho catalítico. Deve-se ressaltar que neste caso foi empregada a mesma alumina comercial utilizada por CRUZ (1992). Os resultados desse estudo foram extremamente úteis para definir o melhor método de preparação dos catalisadores bimetálicos.

1.4 Estudos e Objetivos

O presente trabalho reúne os principais resultados e conclusões referentes a um conjunto de estudos relacionados a seguir, juntamente com seus respectivos objetivos :

- preparação e caracterização de catalisadores Ir/Al₂O₃ com teores de 30% do metal, com vistas a estudar a evolução das propriedades texturais do suporte e dos materiais intermediários, obtidos durante as etapas sucessivas de impregnação. Tais catalisadores foram preparados a partir de três tipos de aluminas sintetizadas no LCP/INPE, cada uma delas apresentando as estruturas porosas específicas seguintes : i- monomodal microporosa; ii -

bimodal com macro e microporos, preparada com a adição de polímeros; iii - bimodal com macro e microporos, preparada pelo método de precipitação contínua;

- avaliação do desempenho dos catalisadores 30%Ir/Al₂O₃, preparados com as diferentes aluminas, na reação de decomposição de hidrazina, em um sistema micropropulsivo. Neste caso o objetivo é verificar a influência das diferentes propriedades texturais do suporte sobre os comportamentos dos catalisadores no micropropulsor, comparando-os também com o do catalisador comercial Shell 405 e escolher o suporte mais adequado;

- caracterização dos catalisadores 30%Ir/Al₂O₃ após os testes em micropropulsor, para estudar a evolução de suas propriedades texturais, e correlacionar tal evolução com o desempenho destes catalisadores no micropropulsor;

- preparação de catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃ com teores metálicos totais de 2 e 10% em massa, empregando o método de coimpregnação e a mesma alumina comercial utilizada por CRUZ (1992). A caracterização desses catalisadores, assim como dos materiais preparados por CRUZ (1992), visa basicamente estudar o efeito do tipo de preparação sobre a natureza dos sítios ativos, as atividades específicas e as frequências de rotação na reação de hidrogenação do benzeno;

- complementação da caracterização de catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃ com teores metálicos de 18% em massa preparados por CRUZ (1992), a fim de determinar a composição superficial da fase metálica destes catalisadores, através de medidas de quimissorção de H₂ e O₂;

- preparação de catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃ com teor total de 30% de metal, através dos métodos de coimpregnação e de impregnações sucessivas, utilizando o suporte

preparado no INPE que apresentar melhor resultado nos testes preliminares dos catalisadores 30%Ir/Al₂O₃, e respectivas caracterizações;

- avaliação do desempenho dos catalisadores bimetálicos (30% de metal) em micropropulsor, comparando seus desempenhos aos dos catalisadores 30%Ir/Al₂O₃ preparados no INPE e ao do Shell 405; e

- caracterização dos catalisadores bimetálicos (30% de metal) após os testes em micropropulsor, para estudar a evolução de suas propriedades texturais, e correlacionar tal evolução com o desempenho destes catalisadores no micropropulsor;

A interpretação e a discussão dos resultados, à luz dos conhecimentos já divulgados na literatura, permitirão formular as conclusões para este trabalho, notadamente quanto à viabilidade técnico-econômica da substituição parcial do irídio pelo rutênio, na preparação de catalisadores empregados na decomposição de hidrazina em sistemas micropropulsivos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Catalisadores Monometálicos à Base de Ir ou Ru Suportados

O conhecimento das características físicas e químicas dos metais Ir e Ru é de fundamental importância para o estudo dos catalisadores constituídos por tais elementos. Assim sendo, são apresentadas a seguir algumas informações importantes relatadas na literatura especializada, a fim de que possam fornecer subsídios para as discussões dos resultados obtidos no presente trabalho.

2.1.1 Sistemas de Ir

Através de UV-Visível, BOZON-VERDURAZ *et al.* (1976) estudaram as diferentes etapas da preparação de catalisadores à base de Ir suportados. Os métodos de preparação empregados foram o da troca iônica e o da impregnação incipiente a partir de uma solução de H_2IrCl_6 , utilizando vários suportes: Al_2O_3 ($\alpha, \gamma, \eta, \delta$), TiO_2 , SiO_2 e MgO . A natureza dos complexos superficiais obtidos mostrou ser dependente do teor de irídio, da concentração de HCl na solução de impregnação, do tipo de suporte e da temperatura de secagem. Para determinadas condições experimentais, a presença de complexos superficiais do tipo IrCl_6^{3-} e IrCl_6^{2-} foi evidenciada pelas respectivas bandas características no espectro de UV-Visível.

LECOP *et al.* (1970) prepararam catalisadores Ir/ η -Al₂O₃ com altos teores metálicos, utilizando a técnica de impregnações sucessivas a partir de uma solução aquosa de H₂IrCl₆. Os materiais foram secados a 393 K e reduzidos sob fluxo de H₂ a 673 K por 2 h. Após a redução dos catalisadores, foram encontrados nesses materiais teores de cloro residual entre 1 e 1,5% em peso. Os autores atribuíram ao cloro um efeito de estabilização das características texturais dos catalisadores, já que catalisadores Ir/Al₂O₃ preparados com um precursor organometálico isento de cloro, sofreram uma rápida diminuição de suas áreas metálicas específicas quando aquecidos. Os autores também observaram a redução de uma parte do Ir(IV) a Ir(III), e constataram que o complexo de Ir(III) não pode ser destruído por redução sob H₂ a 673 K no caso do suporte alumina.

LIMA (1978) preparou catalisadores Ir/Al₂O₃, a fim de comparar os métodos de preparação por troca iônica e por impregnação incipiente, utilizando aluminas porosas γ e η com elevadas áreas específicas totais (200-250 m²/g). Empregando técnicas de caracterização como adsorção de H₂, titulação H₂-O₂, MET e DRX, o autor concluiu que os métodos de troca iônica e de impregnação incipiente conduziram a resultados semelhantes. Para ambos os métodos foi observada uma mesma dispersão para teores metálicos iguais, a qual diminui com o aumento do teor metálico, no caso particular de uma única etapa de deposição do metal. Por sua vez, a deposição sucessiva de metal também levou a valores de dispersão bastantes semelhantes para ambos os métodos. Com base nos resultados obtidos, foi sugerido pelo autor que é preferível introduzir grandes quantidades de metal em várias etapas de impregnação.

BUREAU-TARDY *et al.* (1978) prepararam catalisadores Ir/Al₂O₃ pelos métodos de troca iônica e impregnações incipientes, a partir de soluções precursoras de H₂IrCl₆ com acidez livre de 2 N de HCl. Para tanto, foi utilizada uma γ -Al₂O₃ com volume poroso de

0,67 cm³/g e 250 m²/g de área específica total, obtendo-se teores de irídio variando de 1,6 a 4,0%. Os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia de UV-Visível, quimissorção de H₂ a 473 K e MET. Os autores verificaram que os catalisadores não reduzidos, preparados por impregnação, apresentaram bandas características do IrCl₆²⁻, indicando que o Ir(IV) não sofreu redução a Ir(III). No caso de catalisadores não reduzidos, preparados por troca iônica, ocorre uma redução parcial do Ir(IV) para Ir(III) e uma possível hidratação do complexo superficial. Para os dois métodos, catalisadores reduzidos a 573 K sob H₂ não apresentaram mais as bandas típicas do IrCl₆²⁻. Cabe ressaltar que o catalisador preparado por impregnação (contendo 1,8% de metal) foi facilmente reduzido e apresentou uma dispersão de 100%, enquanto os catalisadores preparados por troca iônica apresentaram dispersões um pouco inferior à total.

KIP *et al.* (1986) prepararam catalisadores Ir/Al₂O₃ e Ir/SiO₂, utilizando o método da impregnação incipiente a partir de soluções de IrCl₃, com teores metálicos variando de 0,4 a 7,0%. Os resultados da caracterização por quimissorção de H₂ e CO mostraram que o metal estava 100% disperso nos catalisadores suportados sobre alumina, enquanto que os suportados em sílica apresentaram dispersões entre 50 e 100%. Os autores atribuíram a diferença de dispersão à adsorção do precursor IrCl₃ sobre o suporte. Tal hipótese foi testada quando uma mistura de sílica e alumina foi colocada numa solução de IrCl₃ (em excesso) por 2 horas. Posterior análise química elementar do Ir mostrou que a alumina apresentava 3,8% em peso de Ir e a sílica 0,01% apenas. Também foi verificado que ao colocar apenas alumina em contato com a solução, o pH variou de 1,9 para 4,9, enquanto para a sílica o pH permaneceu constante em 1,9. Então, um mecanismo foi proposto pelos autores, no qual os grupos OH da alumina sofrem protonação durante a impregnação, formando sítios de adsorção para os complexos aniônicos de Ir, provavelmente [IrCl₃(H₂O)₂(OH)]. Análises de RTP mostraram

que a redução começou a 323 K para os dois suportes, enquanto o consumo máximo de H_2 ocorreu entre 473 K e 483 K com os catalisadores suportados em sílica e entre 413 K e 433 K com os suportados em alumina.

BARBIER & MARECOT (1981) estudaram a reação de deuteração do benzeno sobre catalisadores Ir/Al_2O_3 com teores metálicos entre 1 e 10%. Os catalisadores foram preparados por uma única impregnação de uma alumina não microporosa, através de uma solução de H_2IrCl_6 . Os catalisadores foram então calcinados a 383 K, 773 K ou 903 K, e posteriormente reduzidos sob fluxo de H_2 a 773 K durante 8 h. Os resultados obtidos por titulação H_2-O_2 mostraram que os catalisadores calcinados a 383 K estavam bem dispersos, com diâmetros de partículas entre 1,5 e 2,1 nm. No caso dos catalisadores calcinados a temperaturas mais elevadas, os diâmetros médios de partículas de Ir aumentaram para valores compreendidos entre 5,0 e 12,5 nm, o que foi atribuído à ocorrência de sinterização. Uma frequência de rotação de $0,23\ s^{-1}$ foi obtida (extrapolada para $p_{H_2} = 93,8\ kPa$) para a reação de hidrogenação do benzeno em fase vapor, com uma pressão parcial de H_2 de 73,8 kPa e uma temperatura de reação de 323 K. O valor da frequência de rotação permaneceu constante, independentemente do teor de cloro residual, do diâmetro médio das partículas de Ir e do tratamento térmico empregado.

Estudando catalisadores Ir/Al_2O_3 e Ir/SiO_2 , Da SILVA (1986) observou que a reação de hidrogenação de benzeno, conduzida a 298 K e pressão parcial de H_2 de 80 kPa, apresentou um comportamento típico de reação insensível à estrutura. Tanto para Ir/Al_2O_3 (com diâmetros de partículas metálicas compreendidos entre 1,0 e 1,5 nm) quanto para Ir/SiO_2 (com diâmetro de partículas de 1,0 nm), os valores de frequência de rotação ficaram compreendidos entre $0,086$ e $0,159\ s^{-1}$ (extrapolado para 323 K e $p_{H_2} = 93,8\ kPa$), com um valor médio de $0,12\ s^{-1}$ e uma energia de ativação aparente foi de $45 \pm 5\ kJ/mol$.

KAMPERS *et al.* (1990) utilizaram a técnica de EXAFS com o intuito de investigar a morfologia das partículas de Ir. Para catalisadores Ir/ γ -Al₂O₃ com diâmetro de partículas igual 0,9 nm, as quais contêm aproximadamente 12 átomos de metal, os autores propuseram que as mesmas apresentam-se na forma de semiesfera quando em atmosfera de H₂. No entanto, tais partículas evoluem para a forma de placas (“raft”) quando sob vácuo a 623 K, levando-os a propor que a forma “raft” é consequência de uma forte interação entre o irídio e a alumina.

FALCÃO (1989) preparou catalisadores Ir/Al₂O₃ com teores metálicos compreendidos entre 4,0 e 30,0% em peso, utilizando impregnações com soluções de H₂IrCl₆ (acidez livre 1 N de HCl). Um estudo de descloração dos catalisadores, utilizando a técnica de condutimetria, revelou que é relativamente fácil a retirada do cloro no caso de catalisadores com 11% ou mais de Ir, chegando a desclorações de 98% durante reduções a 673 K. Já para catalisadores com 4% de metal, um tratamento de redução a temperatura mais elevada (1073 K) é necessário para obter um resíduo de cloro de 1,7% em peso. Quando os catalisadores foram testados na reação de hidrogenação do benzeno a 333 K, teores de cloro residual de até 30% não interferiram no desempenho catalítico, enquanto acima de tal valor os catalisadores desativam mais rapidamente e possuem uma menor atividade. Neste estudo, a reação de hidrogenação do benzeno mostrou-se aparentemente sensível ao tamanho de partículas, porém o autor salienta que haveria a necessidade de aprofundar as pesquisas para explicar tal fenômeno.

CRUZ *et al.* (1989A) prepararam catalisadores Ir/Al₂O₃ contendo de 4,4 a 31,1% em peso de metal, utilizando impregnações sucessivas com soluções de H₂IrCl₆.xHCl (onde x é a normalidade da acidez livre, cujos valores foram 0,01, 1,0 e 3,0 N). A caracterização das propriedades texturais destes catalisadores permitiu concluir que o aumento da acidez livre conduz a uma diminuição mais acentuada da área específica total e metálica. Vale ainda

destacar que uma acidez livre elevada (3 N) foi responsável por um forte ataque ao suporte. Uma acidez livre baixa (0,01 N) favoreceu a passagem de $(\text{IrCl}_6)^{-2}$ a $(\text{IrCl}_6)^{-3}$, mesmo antes da impregnação, aumentando assim o estado de dispersão do metal, mas dificultando sua redução a baixas temperaturas e diminuindo a presença de partículas metálicas sobre o suporte. Assim, os autores sugeriram que o emprego de acidez livre com valores intermediários seria a condição ideal para evitar o ataque do suporte e favorecer a dispersão.

CRUZ & CUNHA (1988) complementaram o estudo citado anteriormente, caracterizando os catalisadores por MET e quimissorção de H_2 . Face aos mesmos valores de tamanho de partículas metálicas encontrados para todos os catalisadores examinados (desvio máximo de 12%), os autores concluíram que a acidez livre não afeta a dispersão nem o teor de cloro residual (cerca de 2% em peso), presente nos catalisadores após redução a 673 K por 4 h.

Recentemente, CUNHA (1995) apresentou uma revisão da literatura a respeito das condições de adsorção de H_2 , O_2 e CO sobre catalisadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, e estudou a influência das condições de quimissorção desses gases sobre o método de quantificação dos sítios metálicos. O autor concluiu que a estequiometria de adsorção H/Ir_s é maior ou igual a 2 para medidas de quimissorção efetuadas a temperaturas superiores a 293 K. No caso do emprego da quimissorção à temperatura ambiente e de partículas com diâmetro superior a 0,6 nm, a razão H/Ir_s é igual a 1. Esta última condição seria mais confiável, pois os resultados foram confirmados por outras técnicas de caracterização, tais como MET e titulação H_2 - O_2 - H_2 . No mesmo trabalho foram preparados catalisadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Ir/SiO_2 pelo método da impregnações sucessivas incipientes, com teores metálicos variando de 1 a 30%. Através dos resultados obtidos com diferentes técnicas de caracterização utilizadas, o autor chegou às seguintes conclusões :

- A MET mostrou uma distribuição uniforme das partículas metálicas para os catalisadores de Ir/Al₂O₃, independentemente do teor de Ir e do número de impregnações. Tal fato evidenciaria a ocorrência de uma impregnação com interação com o suporte;

- Para os catalisadores Ir/SiO₂, o aumento do teor de metal ocasionou um crescimento acentuado do diâmetro médio das partículas metálicas, sugerindo que se trata de uma impregnação sem interação, onde preponderantemente ocorreria a deposição de metal sobre metal;

- Para catalisadores Ir/Al₂O₃ com teores metálicos menores ou iguais a 4%, uma calcinação sob fluxo de O₂ (673 K ou 773 K), efetuada antes da redução sob fluxo de H₂ (673 K ou 773 K), ocasionou uma maior dispersão do metal.

Ainda no referido estudo, a reação de hidrogenação do benzeno, conduzida a 333 K sobre catalisadores Ir/SiO₂ ou Ir mássico, apresentou um comportamento típico de reação insensível à estrutura. Já no caso de catalisadores Ir/Al₂O₃ com diâmetro de partícula metálica compreendido entre 0,9 e 4,0 nm foi observado um comportamento de aparente sensibilidade à estrutura do Ir. Este comportamento inesperado foi atribuído à existência de interação metal-suporte, sendo verificado para diâmetros médios de partículas (d_p) de até 1,6 nm. As partículas com diâmetro superior a 1,6 nm encontram-se na forma de semiesferas, com número de camadas de átomos de Ir pouco superior a 2. Já as partículas menores encontram-se nas formas de calotas (número de camadas de átomos igual a 2 e $1,0 \leq d_p \leq 1,6$ nm) e jangadas (uma única camada de átomos de Ir e $d_p < 1,0$ nm). O fenômeno de queda de frequência de rotação foi atribuído a uma diminuição da densidade eletrônica na superfície das partículas com $d_p \leq 1,6$ nm, através da transferência de elétrons do metal para o suporte (efeito Schwab 2). Com isso, ocorreria uma forte adsorção do benzeno, a qual é comprovada pela

ordem parcial de reação negativa (-0,6) em relação ao benzeno, no caso de catalisadores com pequenas partículas metálicas.

2.1.2 Sistemas de Ru

KUBICKA (1968) determinou a atividade específica dos metais Tc, Re, Ru, Pt e Pd na reação de hidrogenação do benzeno. Para tanto, foram utilizadas uma sílica e uma alumina gama como suporte, sendo que o teor de metal impregnado foi de 1% em peso. Um microreator, operado por método de pulsos e com acompanhamento por cromatografia foi utilizado numa faixa de temperatura de reação entre 373 K e 408 K. A atividade específica dos metais apresentou a seguinte ordem: $Ru > Pt > Tc = Pd > Re$, sendo os catalisadores suportados sobre alumina menos ativos do que aqueles suportados sobre sílica. No caso particular do catalisador 1% Ru/Al₂O₃, foi encontrado um valor de 33,47kJ/mol para a energia de ativação.

LAM & SINFELT (1976) prepararam um catalisador mássico de rutênio e três suportados sobre sílica, com teores mássicos de metal de 0,1, 1,0 e 5,0%, empregando uma solução de RuCl₃ para impregnar o suporte. Os catalisadores foram então secados a 383 K e posteriormente reduzidos sob fluxo de H₂ a 773 K. A caracterização dos catalisadores foi feita por quimissorção de H₂ à temperatura ambiente, obtendo-se dispersões variando entre 0,006% (mássico) e 100%. Os catalisadores foram empregados na transformação do cicloexano a temperaturas em torno de 573 K, onde ocorre simultaneamente as reações de desidrogenação e de hidrogenólise do cicloexano, respectivamente consideradas insensível e sensível à estrutura do metal. Os resultados obtidos para a hidrogenólise, onde a frequência de rotação diminuiu de cerca de 10 vezes quando a dispersão variou de 0,006% a 100%,

confirmaram a sensibilidade da hidrogenólise à estrutura. No caso da desidrogenação do cicloexano, os autores constataram que sua taxa é pouco sensível à dispersão, já que a frequência de rotação aumentou entre 2 e 3 vezes, quando a dispersão do metal cresceu de aproximadamente de 0,006% a 50%, tendo voltado a diminuir quando a dispersão chegou a 100%.

ABOUL-GHEIT (1980) preparou catalisadores de $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ com teores metálicos de 0,35% em peso, a partir da impregnação do suporte com precursores $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e RuCl_4 . Os sólidos foram então aditivados com HCl , monoetanolamina, ácido cítrico e ácido oxálico. A medida da distribuição dos metais no interior dos catalisadores foi feita por quimissorção de H_2 sobre diferentes seções da partícula do catalisador, obtidas através de cortes realizados nos mesmos. A maior dispersão e a distribuição mais uniforme do metal foram obtidas para a Pt impregnada com HCl . No caso do Ru, o HCl também promoveu a dispersão e a distribuição do metal, porém os melhores resultados foram observados no caso do ácido cítrico. De forma geral, a dispersão do Ru foi sempre muito menor que a da Pt.

KUBICKA & OKAL (1981) prepararam catalisadores de $\text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com teores metálicos entre 0,084 e 8,4% em peso, e constataram que os diâmetros de partícula metálica variaram entre 1 e 7 nm, respectivamente. Os autores também estudaram a hidrogenólise e a hidrogenação do benzeno sobre esses materiais para as temperaturas de reação compreendidas entre 353 K e 593 K, comparando os resultados com os de Ru em pó (tamanho de partícula superior a 1400 nm). Para ambas as reações, foi observado um decréscimo da velocidade específica de reação com o aumento da dispersão metálica, de forma mais pronunciada no caso da hidrogenólise. Tal efeito foi portanto considerado como sendo principalmente devido à dispersão do metal suportado, bem como ao modo e extensão do benzeno quimissorvido. Contudo, os autores consideraram a possibilidade de ter ocorrido limitação ao transporte de

massa, uma vez que pequenas partículas metálicas no interior dos microporos do suporte podem ser inacessíveis para as moléculas de benzeno.

NAKANO *et al.* (1982) estudaram a cinética da hidrogenação do benzeno em catalisadores de Pt, Pd, Rh e Ru suportados em alumina, com teores metálicos de 0,5% em peso. No caso do Ru, a reação foi realizada a temperaturas entre 363 K e 423 K, com pressões parciais de hidrogênio 35,48 a 89,32 kPa e de 6,08 a 23,35 kPa para o benzeno, sendo a pressão total igual à atmosférica. Os autores constataram que a velocidade de reação é função da pressão parcial do hidrogênio, mas independente da pressão parcial do benzeno. Valores de 17,3 a 18,0 kcal/mol foram obtidos para a energia de ativação da reação com os catalisadores de Pd, Rh e Ru e de 21,6 kcal/mol para o caso da Pt.

KRAVTSOVA *et al.* (1983) estudaram catalisadores de Ru/ γ -Al₂O₃ e Ir-Ru/ γ -Al₂O₃ através da técnica de medidas dos espectros de emissão de raios -X, para obter informações das estruturas dos orbitais moleculares ocupados dos compostos em estudo. Os sólidos foram previamente submetidos a uma atmosfera de oxigênio, com o intuito de analisar a interação entre o Ru e o oxigênio, que pode alterar a estrutura eletrônica do metal suportado. Os catalisadores bimetálicos foram preparados por coimpregnação, a partir de uma solução de Ru(OH)Cl₃ e H₂IrCl₆, sendo secados ao ar a 373 K por 16 h e reduzidos sob fluxo de mistura de N₂ + H₂ (10% em volume de H₂). O procedimento de ativação consistiu em aquecer o catalisador até a temperatura de 773 K, mantida por 6 h, seguindo-se então um resfriamento até 373 K e a posterior passivação do catalisador sob fluxo de nitrogênio. O espectro obtido com o catalisador Ru/ γ -Al₂O₃, referente à transição RuL _{π 2}, mostrou-se diferente dos espectros relativos ao rutênio em pó e ao óxido de rutênio, tomados como referência. Por sua vez, a introdução de irídio no sistema Ru/ γ -Al₂O₃, provocou uma diminuição do nível de perturbação

da estrutura eletrônica do rutênio em interação com oxigênio. Com isto, os autores concluíram que a posição e a forma das linhas relativas às transições $RuL_{p2} (4d, 5s \rightarrow 2p_{3/2})$ e $L_{III} (2p_{3/2} \rightarrow \text{nível } s,d \text{ livre})$, em catalisadores de $Ru/\gamma Al_2O_3$, são diferentes das transições relativas às espécies Ru metálico e RuO_2 , não ocorrendo a superposição dessas linhas nos espectros obtidos. Desta forma, os espectros de catalisadores de Ru suportado mostram a interação dos átomos metálicos da superfície (em catalisadores com dispersão maior que 50%) com o oxigênio quimissorvido ou com o oxigênio do suporte, sem a formação de uma fase de RuO_2 . A perturbação na estrutura eletrônica do Ru, resultante de sua interação com o oxigênio, revelou-se ser mais pronunciada nos catalisadores monometálicos do que no caso dos catalisadores bimetálicos.

OKUHARA *et al.* (1984) prepararam catalisadores Ru/Al_2O_3 , a partir da impregnação do suporte com soluções precursoras de $Ru_3(CO)_{12}$ e $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, de forma a obter sólidos de teores metálicos diferentes (de 0,9 a 5% em peso). Os catalisadores preparados a partir de $Ru_3(CO)_{12}$ apresentaram altas dispersões (maiores que 80%), sendo mais ativos e seletivos para a produção de olefinas pela reação de hidrogenação do CO, quando comparados aos preparados com o outro precursor. Os catalisadores preparados a partir de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ apresentaram um decréscimo na dispersão com o aumento do teor metálico, obtendo-se uma dispersão de apenas de 18% ($dp = 4,6 \text{ nm}$) para o catalisador contendo 5% de Ru. Contudo, a distribuição dos hidrocarbonetos produzidos manteve-se inalterado com relação à dispersão do metal, mas a frequência de rotação de reação cresceu quando aumentou o tamanho de partícula metálica. Estudos de infravermelhos da adsorção de CO em catalisadores Ru/Al_2O_3 mostraram que existem dois tipos de espécies adsorvidas: a adsorção linear de CO ($Ru-CO$) e a adsorção de duas moléculas de CO por átomo de Ru ($Ru(CO)_2$). O segundo tipo de adsorção é mais forte e menos ativo para as reações de hidrogenação, provocando um envenenamento

da superfície dos catalisadores (alta atividade dos catalisadores de Ru bem dispersos tem sido associada à baixa concentração das espécies do tipo $\text{Ru}(\text{CO})_2$).

STOOP *et al.* (1986) estudaram a influência da natureza do suporte (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e V_2O_5), no caso de catalisadores de Ru empregados na reação de hidrogenação do CO para produção de hidrocarbonetos. Os sólidos foram preparados por impregnação incipiente do suporte, a partir de solução de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ acidificada. Após a impregnação, os catalisadores foram secados sob vácuo à temperatura ambiente, seguido de um tratamento térmico a 400 K em ar e de redução a 525 K sob fluxo de H_2 , para remoção do excesso de cloro. Os sólidos foram então resfriados até a temperatura ambiente, sob fluxo do gás redutor, e a seguir passivados por exposição ao ar. Os autores observaram que os catalisadores Ru/ SiO_2 foram os mais ativos e estáveis para a reação, associando a desativação dos sistemas estudados à formação de compostos aromáticos e à acidez dos suportes (Al_2O_3 , TiO_2 e V_2O_5) na presença de Cl residual.

NARITA *et al.* (1987) estudaram os efeitos da temperatura de redução sobre a quimissorção de H_2 , O_2 e CO em catalisadores 10,8%Ru/ SiO_2 , relacionando-os com o teor do cloro residual na superfície dos sólidos. Os catalisadores foram preparados por impregnação do suporte, secados a vácuo à temperatura ambiente e reduzidos “in situ”. Medidas de quimissorção tiveram início submetendo-se o sólido ao vácuo à temperatura ambiente, aumentando-se posteriormente a temperatura até 400 K, mantida por uma hora. Os catalisadores foram então colocados sob fluxo de H_2 e aquecidos até a temperatura de redução (600 K, 750 K, 900 K e 1000 K), na qual permaneciam por 3 h. As medidas de quimissorção de H_2 , CO e O_2 foram efetuadas através da técnica dinâmica de pulsos. Para todos os adsorbtivos empregados, os catalisadores apresentaram valores crescentes da quantidade de adsorbato com o aumento a temperatura de redução, registrando-se uma queda quando a

temperatura foi de 1000 K. A adsorção de CO mostrou-se fortemente dependente da quantidade de cloro residual, levando os autores a supor que os sítios de Ru ocupados por cloro não quimissorvem CO, e que a quantidade de Cl e CO na superfície representa a fração de Ru metálico exposto. Os tamanhos de partícula, calculados a partir desta premissa, são concordantes com os correspondentes valores obtidos através da técnica de difração de raios - X. Porém, tais resultados são discrepantes com relação aos tamanhos de partículas obtidos por quimissorção de H_2 , levando os autores a propor que o cloro está mais intimamente ligado ao metal do que ao suporte. A fração de cloro que permanece no catalisador reduzido a 750 K parece ser particular para o caso do Ru, quando comparada a outros metais como Rh, Pd e Pt suportados em sílica. Assim, os autores concluíram que se o teor de cloro residual no catalisador de Ru for elevado, as medidas de quimissorção empregando H_2 , CO e O_2 subestimam grosseiramente a quantidade de metal exposto na superfície, de forma mais marcante no caso de medidas com H_2 realizadas à temperatura ambiente.

LU & TATARCHUK (1987A) prepararam catalisadores de Ru/Al_2O_3 , por impregnação incipiente do suporte com $RuCl_3$ e da decomposição do $Ru_3(CO)_{12}$ em fase de vapor. Os autores estudaram os efeitos de átomos de cloro, pré-adsorvidos sobre catalisadores de Ru/Al_2O_3 , nas propriedades de quimissorção do H_2 . Segundo os mesmos, a eletronegatividade dos átomos de cloro parece diminuir a densidade eletrônica local na superfície dos átomos de Ru, criando uma alta energia de adsorção para o H_2 (aproximadamente 16 kcal/mol), o que diminui a quantidade de hidrogênio quimissorvido, notadamente à temperatura ambiente. O comportamento de uma quimissorção ativada de H_2 foi observado apenas para os catalisadores preparados a partir de $RuCl_3$, indicando que uma quantidade significativa de cloro é retida na superfície das amostras secadas, calcinadas e reduzidas sob H_2 a 673 K. A adição de cloro ao catalisador preparado com $Ru_3(CO)_{12}$ também produziu um aumento na energia de ativação

para a adsorção de H_2 (bem como o envenenamento dos sítios), minimizada quando da adsorção ativada a 373 K. A partir dessas observações, os autores concluíram que medidas de quimissorção de H_2 realizadas à temperatura ambiente podem conduzir a valores de áreas metálicas específicas significativamente subestimados, recomendando que as medidas sejam realizadas na temperatura de 373 K.

LU & TATARCHUK (1987B) prepararam catalisadores de Ru/Al_2O_3 e Ru/SiO_2 com teores metálicos entre 0,5 e 5,0%, a partir de precursores metálicos do tipo $RuCl_3$ e $Ru_3(CO)_{12}$. Para efeitos de comparação, também foi utilizado um catalisador comercial Ru/Al_2O_3 contendo 4,7% de metal. A existência de uma adsorção ativada de H_2 , em função do tamanho de partícula metálica e da quantidade de cloro adsorvido, foi investigada a fim de obter valores de área metálica específica mais precisos. A partir de estudos de quimissorção de H_2 , O_2 e CO , os autores propõem a existência de uma pequena modificação eletrônica das partículas de Ru pelo cloro. Os átomos de cloro (eletronegativos) poderiam adsorver-se preferencialmente em sítios de alta coordenação, inibindo a doação de elétrons destes sítios aos de baixa coordenação, a qual possa permitir o acesso de moléculas de H_2 a estes sítios de baixa coordenação adjacentes. Como consequência, a quimissorção de H_2 nesses sítios de baixa coordenação se tornaria ativada. Este efeito é observado com maior clareza a medida que o tamanho do cristal diminui, uma vez que a energia de ativação aparente para a quimissorção de H_2 (medida a uma taxa de cobertura de cerca de 50%) foi de 4, 9, e 15 kcal/mol, para tamanhos de cristais de 13,3; 6,5 e 2,6 nm, respectivamente. Os autores propuseram que superfícies contendo átomos de Ru ligados a átomos de cloro, podem ser quantificadas de forma errada, obtendo-se um valor igual à metade do real, quando se usa a quimissorção de H_2 na temperatura ambiente. Quando catalisadores de Ru suportado em sílica e em alumina foram comparados, observou-se que o cloro provoca efeitos diferentes nos

do suporte pode estar associado a uma alteração da forma do cristal, modificando dessa forma a relação entre os sítios de baixo e alto estado de coordenação, o que levou os autores a sugerir o emprego da adição de cloro para determinar a forma e a textura dos cristais metálicos.

SCHOENMAKER-STOLK *et al.* (1987) estudaram a hidrogenação do benzeno em presença do catalisador Ru/SiO₂, para uma faixa de temperatura de reação entre 300 K e 415 K e pressão de 130 kPa. A textura do catalisador foi estudada por MET, fisissorção de N₂, quimissorção de H₂ e porosimetria de mercúrio. As entalpias de adsorção dos intermediários de reação (1,4-cicloexadieno, cicloexeno e de cicloexano) em Ru foram determinadas. Com base nos resultados cinéticos, os autores propuseram um mecanismo de reação no qual a etapa determinante da velocidade depende da temperatura de reação (hidrogenação do benzeno adsorvido para baixas temperaturas e hidrogenação do cicloexeno adsorvido, para altas temperaturas).

SCHWANK & LEE (1987) prepararam catalisadores de Ru suportados sobre SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, MgO e Zeólita NaY, empregando diversos métodos, dentre os quais os de impregnação seca e úmida com solução aquosa de RuCl₃.H₂O. Os autores testaram os catalisadores na reação de hidrogenação do ciclopropano, um exemplo clássico de reação insensível à estrutura. No caso de catalisadores preparados pelas técnicas de impregnação mencionadas, uma tendência qualitativa foi a de aumento de atividade com o aumento da dispersão do Ru. Com base nos resultados de MET, os autores propuseram que partículas maiores do que 5 nm parecem ser necessárias para que ocorra o hidrocraqueamento não seletivo, já que nelas é mais provável encontrar conjuntos de átomos de Ru com alto número de coordenação.

MIETH & SCHWARZ (1989A) prepararam catalisadores Ru/Al₂O₃, utilizando os métodos de impregnação úmida e impregnação seca. Os precursores metálicos utilizados foram nitrosilnitrato de Ru e RuCl₃, espécies cloradas de Ru(III)/Ru(IV) ou misturas 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 migram sobre a superfície do catalisador durante a redução (para um catalisador 10,8% Ru/Al₂O₃, cerca de 50% do cloro total é incorporado à alumina). Tal constatação foi totalmente contrária ao caso de Ru/SiO₂, onde todo o Cl⁻ pode ser removido pelo aumento da temperatura de redução, tendo sido proposto pelos autores que o cloro associado ao Ru bloqueia a quimissorção do CO, tornando os sítios potenciais para a sua hidrogenação inacessíveis. Seguindo a mesma linha de investigação, os resultados obtidos por BLANCHARD & CHARCOSSET (1982) mostraram que a presença de Cl⁻ é uma indicação da redução incompleta de Ru⁺³ a Ru⁰, enquanto que CHEN & WHILE (1984) demonstraram que a presença de íons Cl⁻ afeta a força da ligação C-O e, conseqüentemente, a reatividade da molécula de CO.

MIETH & SCHWARZ (1989B) prepararam catalisadores de Ru com teores variáveis de cloro, obtidos por lavagem das amostras reduzidas com uma solução de amônia. Os autores procuraram manter a dispersão da fase metálica, a fim de evitar eventuais efeitos da alteração do tamanho de partículas metálicas durante a reação. Os autores constataram que no caso de pequenas partículas metálicas, presentes nos catalisadores preparados sob condições fortemente ácidas, o efeito do cloro residual é o de envenenamento do catalisador na reação de metanação, enquanto que no caso dos catalisadores menos dispersos, o cloro residual tem um efeito promotor.

MIURA *et al.* (1988) estudaram os efeitos do cloro residual sobre as propriedades adsorptivas e catalíticas de catalisadores à base de Ru, Pd, Rh e Pt suportados em alumina ou sílica. Os catalisadores foram preparados por impregnação e o cloro foi removido de forma quantitativamente controlada, através de lavagens com água quente ou com solução diluída de amônia. Os autores observaram que este último método levou à perda de fase metálica, que no caso do rutênio chegou a 20%. Os catalisadores de Ru isentos de cloro foram caracterizados por quimissorções de CO e H₂ (método de pulso dinâmico e método estático). No caso dos catalisadores de Ru contendo cloro, apenas a adsorção de CO pelo método estático forneceu resultados de dispersão confiáveis. A frequência de rotação, para a reação de hidrogenólise do propano sobre catalisadores de Ru/SiO₂, foi fortemente inibida pela presença de cloro residual. Já no caso dos catalisadores de Rh, Pt e Pd suportados em alumina, reduzidos a 600 K, as frequências de rotação para a mesma reação mostraram-se independentes do teor de cloro. Os autores constataram que um tratamento de redução sob H₂ a 600 K por 1h mostrou-se suficiente para eliminar todo o cloro dos catalisadores de Pd, Pt, ou Rh suportados sobre SiO₂, o que não ocorreu com aqueles suportados sobre alumina. Os autores propuseram que nesses catalisadores, o cloro se reparte entre o metal e o suporte. No caso particular dos catalisadores Ru/SiO₂, não foi possível remover completamente o cloro, mesmo quando a redução foi feita a 900 K. Nesse caso, cloro residual permaneceria ligado ao metal, envenenando os sítios catalíticos constituídos por 4 ou 5 átomos de Ru.

WU *et al.* (1989) prepararam catalisadores Ru/SiO₂ contendo 1; 4; 8 e 12% em peso de Ru. O precursor metálico utilizado foi o Ru(NO)(NO₃) e o método empregado foi o da impregnação incipiente. Os catalisadores foram caracterizados pela técnica de quimissorção de H₂ e por ressonância magnética nuclear de hidrogênio adsorvido, que revelou a presença de duas espécies distintas de hidrogênio adsorvido: o reversível e o irreversível. Resultados

diferentes observados com as duas técnicas, quanto à quantidade total de H_2 quimissorvida, foram atribuídos ao “spillover” de hidrogênio reversível desde o Ru para o suporte, embora uma boa concordância entre ambas tenha sido constatada para a quantidade de H_2 irreversivelmente quimissorvida. A observação de raiais relativamente estreitas, para o espectro de ressonância do H_2 reversivelmente adsorvido, indicou um rápido deslocamento desse tipo de hidrogênio na superfície do Ru. Variações nos deslocamentos dos máximos das raiais de RMN, em função do tamanho de partículas, sugerem uma forte interação entre o hidrogênio adsorvido e os sítios relativos às irregularidades na superfície do Ru. Nas suas considerações, os autores sugeriram que existem pelo menos dois tipos de sítios para a quimissorção de hidrogênio em partículas metálicas com alta dispersão, sendo que os sítios relativos às irregularidades da superfície (com baixo estado de coordenação) interagem mais fortemente com o hidrogênio, talvez devido a uma variação na densidade dos elétrons de valência naquele local.

MIZUSHIMA *et al.* (1990) prepararam catalisadores de Ru/Al_2O_3 com teores de 2 e 4% de metal, a partir do precursor $Ru_3(CO)_{12}$, obtendo alta dispersão. Estudos utilizando EXAFS mostraram que todos os átomos de Ru no catalisador estão na forma de “clusters” tão pequenos que os átomos de oxigênio na interface com o suporte contribuem para o sinal gerado. A adsorção de CO nos sólidos modificou a estrutura desses pequenos “clusters”, onde a ligação Ru-Ru é rompida e $Al-O-Ru-(CO)_n$ ($n=1$ ou 2) é formado. Quando a temperatura dos sólidos foi aumentada, aglomerados de átomos de Ru e pequenos “clusters” metálicos foram novamente formados, resultados estes corroborados por estudos da adsorção de CO acompanhada por IV.

BOND & YAHYA (1990) prepararam catalisadores de Ru/Al_2O_3 com teores metálicos variando de 0,2 a 1% , a partir do precursor acetilacetato de rutênio. Medidas de

quimissorção de H_2 realizadas revelaram valores variando de 1,05 até 0,07 para a relação H/Ru_{total} , sendo que a menor dispersão foi obtida propositalmente, através da calcinação do catalisador antes da redução. As frequências de rotação obtidas para as reações de hidrogenólise do propano e n-butano decresceram quando a dispersão aumentou. As diferentes seletividades, observadas em função do tamanho de partícula, foram atribuídas a efeitos eletrônicos e geométricos, sendo proposto um aumento da elétron deficiência com a diminuição do tamanho de partícula metálica. Os autores concluíram que o método de preparação, o tipo de suporte e o tamanho de partícula afetam a frequência de rotação, tendo por base resultados de outros trabalhos da literatura.

VAN DER STEEN & SCHOLTEN (1990) estudaram a hidrogenação do benzeno em fase gasosa. Para tanto, foram utilizados catalisadores mássicos de Ru e um catalisador Ru/Al_2O_3 contendo 0,73% de metal, preparado a partir de $RuCl_3$ dissolvido em solução 1 N de HCl. Os testes catalíticos foram realizados a uma pressão total de 0,11 mPa, numa faixa de temperatura entre 293 K e 313 K. Quando os testes foram realizados sem água na alimentação, houve apenas produção de cicloexano e nenhuma formação de cicloexeno foi detectada. Com a presença de água na alimentação a formação de cicloexeno foi observada por um período de 10 h de reação. Tais resultados foram explicados supondo-se que a superfície do rutênio é hidrofílica devido à presença de certa cobertura com cloro. Quando água foi previamente adsorvida no catalisador, a seletividade para cicloexeno foi imediatamente aumentada.

OKUHARA *et al.* (1991) estudaram os efeitos da dispersão de Ru e do teor de cloro residual em catalisadores Ru/Al_2O_3 , através da transformação do cicloexano na presença de hidrogênio. No caso de catalisadores Ru/Al_2O_3 preparados a partir de $Ru_3(CO)_{12}$ (livres de cloro), a frequência de rotação para a hidrogenólise foi maior para catalisadores altamente

dispersos, enquanto para a desidrogenação foi nitidamente independente da dispersão, tendo-se a seletividade para benzeno decrescendo com o aumento da dispersão. Já para os catalisadores Ru/Al₂O₃ contendo cloro, preparados a partir de RuCl₃ ou por adição de cloro, a correlação entre a frequência de rotação e a dispersão foi diferente. Nesse caso, com o aumento da dispersão a frequência de rotação na hidrogenólise diminuiu, enquanto a frequência de rotação na desidrogenação e a seletividade para benzeno aumentaram. Assim, a dispersão e a presença de cloro residual parecem ser fatores que afetam a atividade e a seletividade, sendo os seus efeitos diferentes. Algumas especulações foram apresentadas pelos autores, envolvendo a localização do cloro, tanto nas partículas menores quanto nas maiores. Um aspecto destacado pelos autores é o fato da capacidade de desidrogenação ser fortemente reduzida quando os catalisadores formados por grandes partículas e isentas de cloro, são aditivadas com tal elemento. Para essas partículas, os autores propuseram que o cloro recobriria apenas uma pequena parte da superfície e, apesar de não se ter nenhuma evidência, os autores supõem que as bordas das partículas metálicas são sítios ativos para a desidrogenação com catalisadores de Ru/Al₂O₃, como por exemplo para a etapa de dessorção do benzeno. Com efeito, se átomos de Ru nas bordas das partículas têm sua carga alterada para Ru^{+δ} pela interação com o cloro, o benzeno produzido poderia adsorver fortemente nesses sítios.

WU *et al.* (1992) prepararam catalisadores Ru/SiO₂ a partir de RuCl₃.3H₂O, os quais continham cloro residual mesmo após tratamento de redução sob fluxo de hidrogênio, cuja quantidade foi determinada por fluorescência de raios - X. Estudos de quimissorção de H₂, tanto pelo método volumétrico como por RMN, indicaram uma redução na capacidade de adsorção de H₂ associada à presença do cloro residual, que pode ser eficientemente removido dos sólidos por sucessivas lavagens com água quente. A diminuição da capacidade de

quimissorção com o aumento da cobertura de cloro levou a crer que se pode bloquear (envenenar) completamente a superfície de Ru, com uma cobertura superficial de aproximadamente 76% pelo cloro. O efeito do cloro residual, observado pelo deslocamento do pico de ressonância relativo à adsorção de hidrogênio no Ru, bem como pelas mudanças no tempo de relaxamento, indica uma interação eletrônica entre as espécies cloro e o Ru de superfície, que pode resultar num enfraquecimento da ligação H-Ru_s. Tal efeito pode conduzir a um aumento da razão hidrogênio adsorvido reversivelmente e adsorvido irreversivelmente. Os autores propuseram que a diminuição da capacidade de quimissorção do H₂ pelo Ru, devida ao cloro, envolve o bloqueio físico de sítios e também pequenas interações eletrônicas entre os átomos de cloro e de Ru, ao qual o cloro estaria ligado diretamente.

2.2 Catalisadores Bimetálicos com Elementos do Grupo VIII

Suportados

A literatura sobre os catalisadores bimetálicos do grupo VIII é muito vasta. Portanto, é importante destacar que a presente revisão bibliográfica enfocará basicamente os sistemas bimetálicos mais estudados, dando-se um enfoque especial aos métodos de preparação utilizados. De modo geral, quando dois metais são depositados na superfície de um dado suporte, quer por impregnações sucessivas quer por coimpregnação, uma das questões fundamentais diz respeito à existência de interação entre os mesmos na superfície catalítica. Dentre os catalisadores bimetálicos constituídos por elementos do grupo VIII, os mais investigados têm sido os sistemas Pt-Rh, Pt-Ru e Pt-Ir. Como o presente trabalho envolve a preparação e caracterização de catalisadores bimetálicos, notadamente para o caso do sistema Ir-Ru, parece necessário, num primeiro momento, uma avaliação da literatura sobre os

sistemas bimetalícos mais estudados e, numa fase posterior, um levantamento dos trabalhos realizados com catalisadores bimetalícos Ir-Ru.

2.2.1 Sistemas Pt-Rh

CHEN *et al.* (1979) investigaram catalisadores bimetalícos à base de Pt-Rh. Os resultados obtidos mostraram que os catalisadores, inicialmente enriquecidos com platina na superfície, podem tornar-se enriquecidos em Rh, após tratamento sob atmosfera oxidante. Por microscopia eletrônica, foi observada a formação de uma película de Rh_2O_3 sobre as partículas Pt-Rh, as quais apresentaram cristalitos enriquecidos em Rh na superfície, após tratamento de redução.

WONG *et al.* (1984) prepararam catalisadores Rh-Pt suportados sobre sílica, através da coimpregnação com diferentes precursores: RhCl_3 , $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Medidas de quimissorção de H_2 e CO evidenciaram uma composição de superfície idêntica à composição nominal, enquanto os resultados de testes catalíticos nas reações de hidrogenólise do n-butano e do 2,2-dimetilpropano permitiram apenas confirmar informações disponíveis na literatura, particularmente quanto à acentuada queda de atividade com o aumento do teor de platina.

SAVARGAONKAR *et al.* (1996) estudaram as composições de superfície de uma série de catalisadores Pt-Rh preparados por coimpregnação. Os sólidos foram reduzidos a 673 K por 2 h, lavados com água quente deionizada para remoção de impurezas e novamente reduzidos a 673 K por 2 h. Os resultados de RMN do ^1H indicaram que a superfície dos catalisadores bimetalícos, encontra-se ligeiramente enriquecida em Rh ou em Pt, respectivamente quando a superfície metálica se encontra recoberta ou não pelo hidrogênio.

FONSECA (1997) preparou catalisadores Pt-Rh suportados sobre aluminas, com teores metálicos totais de 3%, 6% e 9% em peso e razões Pt/Rh = 2 e 0,5 em peso, empregando os métodos de coimpregnação e impregnações sucessivas. Os resultados obtidos por MET evidenciaram diferenças na dispersão da fase metálica e na distribuição dos tamanhos de partículas em função do método de preparação empregado. A reação de hidrogenação do benzeno, conduzida a 333 K, permitiu verificar que no caso de alguns catalisadores bimetálicos com teores metálicos totais de 6% e em todos os sistemas com teores de 9%, ocorre um aumento na frequência de rotação, atribuída a uma interação metal-metal. Os ensaios de TPR, por sua vez, mostraram que o ródio exerce um efeito promotor sobre a redução da platina.

2.2.2 Sistemas Pt-Ru

RAMAMOORTHY & GONZALEZ (1979) prepararam catalisadores bimetálicos Pt-Ru suportados em sílica, pelo método da coimpregnação. Análises de raios - X evidenciaram a presença de “clusters” bimetálicos, enquanto as adsorções de CO e NO acompanhadas por IV (respectivamente para o estudo de Pt e do Ru) levaram os autores a sugerir que a composição na superfície do “clusters” é basicamente a mesma que a do interior desses agregados.

BLANCHARD *et al.* (1981) prepararam duas séries de catalisadores Pt-Ru suportados em alumina gama, contendo um teor metálico total de 2% em peso. Com base nos resultados obtidos por diferentes técnicas (quimissorção de H₂ e O₂, titulação de H₂ - O₂, titulação O₂ - H₂, MET e análise por emissão de raios - X acoplado a MEV), os autores concluíram que a série preparada por impregnações sucessivas, a partir de soluções aquosas de H₂RuCl₆ e H₂PtCl₆, apresentava uma mistura de partículas monometálicas de Ru e de Pt. Já os

catalisadores preparados por coimpregnação, a partir de soluções dos precursores em água e etanol, seriam formadas por partículas constituídas por ligas metálicas.

TOURNAYAN *et al.* (1982) prepararam sistemas de Pt-Ru suportados em sílica, pelo método de coimpregnação com soluções aquosas de H_2RuCl_6 e H_2PtCl_6 , obtendo catalisadores com diferentes razões atômicas Ru/(Pt + Ru). Nesse caso, a análise por difração de raios - X trouxe evidências da existência de liga metálica. Uma outra série de catalisadores bimetálicos agora suportados em alumina foi preparada por impregnações sucessivas em meio aquoso, ou por coimpregnação em meio de solução etanol-água (75:25). Os catalisadores preparados por coimpregnação apresentaram pequenas partículas metálicas, impossibilitando o uso da técnica de difração de raios - X. A caracterização dos mesmos por quimissorção de H_2 ou O_2 mostrou que a composição de superfície e mássica das partículas são iguais, levando a supor a formação de uma liga mássica (Pt,Ru). A titulação do oxigênio quimissorvido pelo hidrogênio com o aumento programado de temperatura, mostrou uma redução mais difícil do RuO_2 . Finalmente, os autores propuseram que as ligas Pt-Ru nesses catalisadores bimetálicos resistem aos tratamentos térmicos oxidantes.

SUZUKI *et al.* (1984) estudaram catalisadores Pt-Ru suportados em sílica e alumina. Os sólidos foram preparados por coimpregnação, a partir de soluções aquosas de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com teor metálico total fixado em 0,3 mmol/g de suporte. Os autores constataram, através de medidas de titulação O_2 -CO, que ocorreu um enriquecimento em Pt na superfície dos “clusters” de todos os catalisadores estudados, de forma mais significativa nos suportados em alumina. Segundo os autores, a estrutura de tais partículas bimetálicas consiste de um núcleo rico em Ru, envolvido por uma camada rica em platina. Quando os catalisadores foram submetidos a um tratamento sob O_2 , ocorreu um enriquecimento ainda maior em platina na superfície dos sólidos suportados em sílica, enquanto nenhuma mudança ocorreu

nos suportados em alumina. As dispersões obtidas para os catalisadores monometálicos de referência Ru/SiO₂ e Ru/Al₂O₃ foram cerca de três vezes menores do que para Pt/SiO₂ e Pt/Al₂O₃.

ALERASSOL & GONZALEZ (1990) prepararam catalisadores bimetálicos Pt-Ru altamente dispersos em sílica, através da coimpregnação, com soluções de Pt(NH₃)(NO₃)₂ e Ru(NH₃)Cl₃. Estudos por reflectância difusa mostraram não haver decomposição dos complexos metálicos durante a impregnação do suporte. Catalisadores monometálicos de referência foram submetidos a tratamentos térmicos, inicialmente sob O₂ e depois sob H₂, que levaram a uma baixa dispersão para o rutênio e altas dispersões para a platina, enquanto um tratamento apenas sobre H₂ levou a altas dispersões de Ru e dispersões mais baixas para a Pt. Tais diferenças foram atribuídas pelos autores à existência de uma fase superficial móvel, consistindo de [Pt(NH₃)₂(H₂)]⁰ no caso da redução sob o H₂, e à formação de RuO₂ sob pré-tratamento de O₂. As partículas bimetálicas pequenas, quando analisadas por emissão de Raios - X acoplado a MEV, mostraram-se ricas em Ru, enquanto as grandes eram ricas em Pt. No caso de catalisadores preparados por impregnações sucessivas (Pt/SiO₂ impregnada com Ru(NH₃)Cl₃) foram obtidas partículas monometálicas, evidenciando a segregação dos dois metais. Assim, os autores propuseram que um dos requisitos para a formação de partículas bimetálicas é que pelo menos uma das fases superficiais seja móvel.

CHAKRABARTY *et al.* (1986) prepararam catalisadores bimetálicos Ru-Pt/SiO₂, com diferentes razões Pt/Ru, pelo método das impregnações sucessivas. As análises por difração de Raios - X mostraram que cristalitos de Ru e de Pt segregados estavam presentes, não havendo a formação de “clusters” bimetálicos. Uma pré-oxidação dos catalisadores, antes de sua redução, mostrou-se essencial para a obtenção de boas dispersões para a platina. Os resultados da reação de hidrogenação do benzeno com os catalisadores bimetálicos indicaram

a existência de segregação, pois as frequências de rotações calculadas (média em peso dos metais) corresponderam às dos catalisadores monometálicos. As atividades dos catalisadores bimetalícos, na reação de metanação do monóxido de carbono, mostraram-se muito similares àquelas obtidas com o emprego do catalisador monometálico Pt/SiO₂.

REJAI & GONZALEZ (1990) estudaram catalisadores Pt-Ru suportados em sílica e preparados por coimpregnação incipiente. A secagem dos catalisadores foi realizada de duas maneiras: uma em dessecador a vácuo e à temperatura ambiente, e a outra sob fluxo de ar a 423 K. As análises de DSC mostraram que a redução do H₂PtCl₆/SiO₂ é regida por um mecanismo que pode ocorrer em duas etapas, sendo uma delas endotérmica (a 345 K) e outra exotérmica (a 458 K). A 345 K ocorre a decomposição de H₂PtCl₆ a PtCl₄, com a liberação de duas moléculas de HCl. Já o RuCl₃/SiO₂ seria reduzido completamente em uma única etapa. Na etapa de redução dos catalisadores bimetalícos observou-se apenas um pico exotérmico, sugerindo a existência de um mecanismo de corredução a partir do contato entre os dois metais. Com efeito, uma mistura física dos dois catalisadores monometálicos, analisada por DSC, apresentou dois picos exotérmicos correspondentes às reduções de Pt e Ru. Análises do calor de formação dos “clusters” bimetalícos revelaram que os catalisadores secos sob vácuo formaram “clusters” bimetalícos num processo fortemente exotérmico, enquanto que os secos sob fluxo de ar apresentaram calores de formação mais baixos. Tais resultados sugerem que o pré-tratamento ao ar pode conduzir a uma segregação parcial das fases de Pt e Ru, pois os resultados de análises de EDXS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios - X) mostraram que, nos catalisadores secados sob vácuo, algumas partículas eram formadas por Pt e Ru.

2.2.3 Sistemas Pt-Ir

CHAN *et al.* (1988) prepararam catalisadores monometálicos 3%Pt/Al₂O₃, 3%Ir/Al₂O₃, além de um bimetalico 3%Pt-3%Ir/Al₂O₃ pelo método da coimpregnação, utilizando soluções de H₂PtCl₆ e H₂IrCl₆. Os materiais foram secados ao ar a 383 K por 16 h, sendo a seguir subdivididos em lotes, sendo um calcinado a 543 K por 4 h e outro a 773 K por 2 h. Para as amostras não calcinadas, foi observado que o espectro de Raman-Laser do sólido bimetalico era bastante similar ao do catalisador monometálico 3%Ir/Al₂O₃. A comparação dos resultados, obtidos com os sólidos monometálicos, levou os autores a considerar a existência de uma forte interação com o suporte no caso do irídio, sem que no entanto se tenha qualquer proposta quanto à natureza desta interação. Os espectros obtidos para as amostras calcinadas a 543 K também apresentaram resultados idênticos entre o catalisador bimetalico e o monometálico de irídio. No entanto, os respectivos espectros obtidos com as amostras calcinadas a 773 K mostraram-se bem diferentes, levando os autores a supor que nessas condições o estado do irídio é modificado pela Pt, provavelmente com a formação de “clusters” bimetalicos. Quando os catalisadores bimetalicos foram tratados sob H₂ por 2 horas a temperaturas entre 673 K e 773 K, nenhuma banda espectral de Raman foi observada, o que pode ser uma indicação da existência de pequenos “clusters” bimetalicos.

GARTEN & SINFELT (1980) prepararam catalisadores à base de Pt e Ir suportados em alumina gama, contendo 1,75% de cada metal. Para tanto, empregaram soluções de H₂PtCl₆ e H₂IrCl₆ e o método da coimpregnação, no caso do catalisador bimetalico. Os materiais obtidos foram secados ao ar por 16 h a 393 K e, em seguida, submetidos a uma calcinação por 4 horas em temperaturas diferentes: 533 K e 873 K. Para o estudo, um elemento de prova (⁵⁷Fe) foi incorporado nestes materiais, e um catalisador bimetalico foi preparado por impregnações

sucessivas, introduzindo-se primeiro a Pt, o qual foi submetido aos mesmos tratamentos de secagem e calcinação dos demais catalisadores. Os materiais preparados foram analisados por espectroscopia de Mossbauer, que permitiu as observações seguintes:

- os catalisadores monometálicos apresentam espectros distintos entre si;
- o catalisador bimetalico preparado por impregnações sucessivas (deposição de Ir sobre Pt), apresentou um espectro completamente diferente daqueles correspondentes aos catalisadores monometálicos;
- os catalisadores bimetalicos, preparados por coimpregnação ou impregnações sucessivas, apresentam espectros praticamente idênticos.

Com base nesses resultados, os autores consideraram que ficou evidente a existência de uma interação entre os “clusters” originais de Pt e os átomos de Ir, no caso dos catalisadores preparados por impregnações sucessivas.

LECLERQ *et al.* (1979) prepararam catalisadores Pt-Ir/ γ -Al₂O₃ pelo método da coimpregnação e os empregaram na reação de hidrogenação de benzeno. Os autores verificaram que a atividade catalítica máxima foi obtida quando da utilização do catalisador com 75% em peso de Ir, sendo tal atividade cerca de 3 vezes maior que as dos correspondentes catalisadores monometálicos de referência. No caso de um catalisador contendo 50% de Ir, a atividade foi cerca de 1,6 vezes maior que aquelas dos monometálicos respectivos.

SINFELT & VIA (1982) estudaram catalisadores Pt-Ir/Al₂O₃, preparados por coimpregnação a partir de solução contendo H₂PtCl₆ e H₂IrCl₆. Após a impregnação, os materiais foram secados a 383 K e reduzidos sob fluxo de H₂ a 773 K. Como material de referência, os autores empregaram uma mistura física de sólidos monometálicos dos referidos

metais. Os difratogramas de DRX dos sólidos bimetálicos mostraram a presença de raia pequenas e largas, devidas ao pequeno tamanho dos “clusters” metálicos, as quais não apresentaram nenhuma assimetria, enquanto as da mistura física se mostraram claramente assimétricas. Análises de EXAFS mostraram que os catalisadores bimetálicos eram constituídos por “clusters” de Pt-Ir não homogêneos, existindo uma região rica em platina na superfície (metal de menor energia superficial), enquanto que o irídio se concentra no núcleo dos “clusters”. Tal modelo morfológico está de acordo com a observação das raia assimétricas nos diferentes difratogramas de DRX. No caso de catalisadores com 50% de dispersão, contendo o mesmo número de átomos dos dois metais, toda a platina estaria presente na superfície e o irídio no interior dos “clusters”, considerados esféricos. No entanto, para catalisadores com dispersão próxima de 100%, a hipótese de segregação quase total da platina na superfície externa dos “clusters” não seria plausível se os mesmos forem considerados esféricos. Neste caso, o modelo de “clusters” tipo jangada é mais adequado, no qual os átomos de Ir no centro dos “clusters” estariam rodeados por átomos de Pt ao longo do perímetro da partícula.

SUBRAMANIAN & SCHWARZ (1988) prepararam um catalisador 3%Ir-3%Pt/Al₂O₃ pelo método da coimpregnação, utilizando uma solução de precursores H₂PtCl₆ e H₂IrCl₆. O material foi secado ao ar, inicialmente à temperatura ambiente por 12 h e depois a 423 K por 12 h, sendo a seguir calcinado a 673 K por 4 h. O material foi então submetido a uma redução à temperatura programada, sob mistura de 20% de H₂ em He, até a temperatura final de 803 K. No perfil de RTP obtido, a presença de um pequeno pico de consumo de H₂ a 488 K, atribuído à redução da fase IrO₂, levou a considerar que a aglomeração oxidativa do irídio foi inibida pela formação de partículas bimetálicas. Segundo os autores, durante os tratamentos de oxidação do sistema bimetálico, o Ir permaneceria ancorado no suporte enquanto o

precursor de Pt seria móvel. Uma fase do tipo oxiclureto metálico mista permitiria tal mobilidade da Pt, sendo que a redução da mesma resultaria na formação das espécies bimetalicas. Os autores sugeriram ainda que a formação de “clusters” bimetalicos provavelmente ocorre durante a etapa de calcinação.

HUANG *et al.* (1989) prepararam um catalisador bimetalico 2,3%Pt-1,5%Ir/ γ -Al₂O₃ por coimpregnação, a partir de solução dos precursores H₂PtCl₆ e H₂IrCl₆. Catalisadores monometalicos 2,3%Pt/ γ -Al₂O₃ e 1,5%Ir/ γ -Al₂O₃ também foram preparados, para servir de referência. Os sólidos foram secados sob ar, inicialmente à temperatura ambiente por 24 h e depois a 393 K por 16 h. Os perfis de RTP dos materiais monometalicos mostraram que a redução do Ir ocorre a uma temperatura inferior à da Pt. No caso dos sólidos bimetalicos, a redução da fase Ir manteve-se inalterado com relação ao respectivo sólido monometalico, enquanto que a redução da Pt ocorreu a uma temperatura mais baixa (cerca de 20 K), levando os autores a concluir que o irídio atuou como promotor da redução da platina. Perfis de RTP, obtidos a partir dos sólidos calcinados em condições variadas, mostraram que o aumento da temperatura de calcinação conduz a uma diminuição da dispersão dos “clusters” Pt-Ir, provavelmente devida à presença de aglomerados de IrO₂. Análises complementares, realizadas por DRX, mostraram que a aglomeração do IrO₂ nos sólidos apenas calcinados foi cerca de 7 vezes menor do que nos sistemas previamente reduzidos e depois calcinados.

YANG *et al.* (1994) prepararam um catalisador 0,5%Pt-0,5%Ir/ γ -Al₂O₃ e os respectivos sistemas monometalicos de referência, por coimpregnação incipiente utilizando soluções precursoras de H₂PtCl₆ e H₂IrCl₆. Os materiais foram secados a 353 K por 12 h, calcinados sob O₂ a 573 K ou 773 K e, finalmente, reduzidos sob fluxo de H₂ a 673 K por 2 h. Os resultados obtidos de quimissorção mostraram uma diminuição da dispersão metálica com o

aumento da temperatura de calcinação dos sólidos. Particularmente para o catalisador monometálico de Ir, houve uma drástica diminuição da dispersão (de 87% a 573 K para 8% a 773 K), a qual foi atribuída à formação de grandes cristalitos de IrO₂ no caso da calcinação a 773 K.

XUE *et al.* (1988) estudaram catalisadores de Ir-Pt/ γ -Al₂O₃ e os respectivos sistemas monometálicos preparados a partir de soluções precursoras à base de H₂PtCl₆ e H₂IrCl₆. Os catalisadores bimetálicos foram preparados pelos métodos de coimpregnação incipiente e coimpregnação úmida, tendo sido então submetidos a uma secagem sob fluxo de ar a 393K por 1h e a seguir calcinados a 673K por 1h. Os resultados de RTP do catalisador bimetálico, preparado por coimpregnação incipiente, indicaram a presença de um pico de consumo de hidrogênio a uma temperatura intermediária com relação àquelas obtidas para os monometálicos correspondentes, o que levou os autores a supor que estaria ocorrendo a formação de “clusters” bimetálicos. No caso dos catalisadores bimetálicos preparados por coimpregnação úmida, foi observada a presença de dois picos de consumo de H₂ no perfil de RTP, os quais induziram os autores a considerar a coexistência de partículas bimetálicas e Ir, atribuindo o pico observado à temperatura mais elevada à redução da fase IrO₂.

GRAHAM & WANKE (1981) prepararam catalisadores 1%Ir-1%Pt/Al₂O₃ por coimpregnação, os quais foram submetidos a um processo de secagem a 353 K por 24 h e posteriormente a 383 K por 24 h, sendo então reduzidos em H₂ sob tratamento térmico programado (423 K por 16 h, 523 K por 2 h e 723 K por 1 h). Um tratamento dos sólidos sob O₂, entre as temperaturas de 673 K e 873 K, conduziu à segregação parcial dos metais. Já um tratamento sob H₂, na faixa de 773 K a 1073 K, levou a uma diminuição da dispersão metálica, bastante similar à que ocorreu no caso dos catalisadores monometálicos de irídio submetidos a esse tratamento.

HUANG & FUNG (1991) prepararam três catalisadores bimetálicos 2,4%Pt-1,5%Ir/Al₂O₃ pelo método da coimpregnação, empregando soluções precursoras de H₂PtCl₆ e H₂IrCl₆ contendo diferentes concentrações de HCl livre (11,1%, 7,55% e 6,63%), os quais foram secados a temperatura ambiente por 24 h, seguindo-se nova secagem a 393 K por 16 h e, finalmente, uma calcinação sob mistura de 20% O₂/He a temperatura programada (393 K por 1,5 h, 693 K por 4 h e 773 K por 2 h). Com base em resultados das análises efetuadas por RTP, os autores propuseram que dependendo da temperatura de calcinação, existe um determinado valor para o teor de cloro contido no catalisador, abaixo do qual ocorre a aglomeração de irídio segregado, na forma de grandes partículas de IrO₂ (a aglomeração de IrO₂ aumenta à medida que o teor de cloro residual diminui). Para a temperatura de calcinação de 693 K, a aglomeração de IrO₂ pode ser evitada se a relação mássica Cl/Metal for igual ou superior a 0,6. Além disso, os autores acreditam que a presença de um número excessivo de íons Cl⁻ sobre o suporte pode conduzir a uma interação muito pequena entre os oxicloretos de Pt e de Ir presentes nos precursores.

WAGSTAFF & PRINS (1979) prepararam um catalisador bimetálico contendo 0,375% de Pt e 0,375% de Ir suportado em alumina. Para tanto, uma solução de H₂PtCl₆ e H₂IrCl₆ foi empregada na coimpregnação dos precursores metálicos, sendo o sólido obtido secado a 393 K e depois calcinado a 773 K por 1 h. O perfil de RTP do material apresentou um estreito pico de consumo de H₂ a 508 K, com uma pequena cauda que se estendeu até 773 K. Segundo os autores, tanto Pt/Al₂O₃ como Ir/Al₂O₃ são completamente reduzidos na faixa de temperatura entre 473 K a 523 K, e a presença de um único pico no perfil de RTP desse sistema não pode ser empregada como evidência da interação dos dois metais numa fase bimetálica. Quando os sólidos foram submetidos a um tratamento de reoxidação a 623 K após a RTP, os catalisadores bimetálicos apresentaram um único pico de oxidação a 378 K,

temperatura essa intermediária à dos picos obtidos para as referências Pt/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃. A área do pico único do sistema bimetálico foi igual à soma das áreas dos picos dos sistemas monometálicos, o que reforçou a hipótese da existência de “clusters” bimetálicos.

FARO *et al.* (1983) estudaram uma série de catalisadores Pt-Ir suportado em γ -alumina, contendo cerca de 0,5% em peso total de metal. Na etapa de preparação, a alumina foi coimpregnada com complexos de acetilacetionato dos metais, e então os sólidos obtidos foram calcinados a 753 K por 2 h e posteriormente reduzidos a 693 K por 3 h. A quimissorção de H₂ revelou que os metais estavam bem dispersos, enquanto análises de RTP foram efetuadas com catalisadores que haviam sido armazenados por um período de 3 anos e com outros que, após esse tempo de estocagem, foram calcinados a diferentes temperaturas (523 K, 773 K e 523 K). Os catalisadores não calcinados apresentaram 2 picos de RTP: um a baixa temperatura (na faixa de 380 K a 440 K) e o outro a temperatura mais elevada (na faixa de 610 K a 650 K). O primeiro pico foi atribuído à redução simultânea de ambos os metais, presentes em uma única fase óxida. A fase única, característica de catalisadores metálicos mistos, permanece inalterada após a calcinação a 523 K, mas seria decomposta pela calcinação a 773 K e novamente formada pela recalcinação a 523 K. Segundo os autores, a oxidação completa do irídio metálico a IrO₂ não ocorre nem mesmo a temperaturas da ordem de 773 K, e qualquer tratamento térmico oxidativo para a formação de IrO₂ produzirá a separação de fases.

LOBÃO (1995) preparou duas séries de catalisadores Pt-Ir/Al₂O₃, com teores metálicos totais entre 4 e 15% e uma relação (%Pt)/(%Ir) igual a 1. A primeira delas foi preparada por impregnações sucessivas, sendo o irídio o primeiro metal a ser depositado no suporte, enquanto que a segunda foi obtida por coimpregnação, empregando-se soluções de H₂PtCl₆ e H₂IrCl₆ com acidez livre de 0,6 N de HCl. Após impregnação, os materiais foram secados sob H₂ a 423 K por 2 h e reduzidos sob fluxo de H₂ a 673 K por 4 h. A autora observou, no caso

dos catalisadores bimetálicos preparados por coimpregnação, que a presença do Ir facilitou a redução da Pt. No caso de catalisadores Pt/Al₂O₃, tal redução mostrou-se incompleta até um teor metálico de 6%. Na hidrogenação do benzeno, os catalisadores bimetálicos preparados por coimpregnação apresentaram frequências de rotação compatíveis com os valores disponíveis na literatura, à exceção do catalisador 7,5%Pt-7,5%Ir/Al₂O₃. Para esse sistema a frequência de rotação foi o dobro dos demais, resultado que foi interpretado como sendo devido à existência de interação Pt-Ir. No caso dos catalisadores Pt-Ir/Al₂O₃ preparados por impregnações sucessivas, o material 7,5%Pt-7,5%Ir/Al₂O₃ apresentou o dobro da frequência de rotação esperada, sugerindo a existência de interação Pt-Ir. Por sua vez, o sistema 6,0%Pt-6,0%Ir/Al₂O₃ apresentou uma frequência de rotação normal, o que pode ser devido a uma boa redução dos dois metais, que coexistiriam separadamente na superfície do suporte. Os demais catalisadores 4,0%Pt-4,0%Ir/Al₂O₃ e 5,0%Pt-5,0%Ir/Al₂O₃, apresentaram frequências de rotação relativamente baixas, o que pode ser um sinal da Pt não reduzida.

PEREIRA (1996) estudou catalisadores monometálicos 5,0%Ir/Al₂O₃, 3,0%Ir/Al₂O₃ e 3,0%Pt/Al₂O₃, bem como bimetálicos 3,0%Ir-3,0%Pt/Al₂O₃, preparados através dos métodos de impregnação incipiente (monometálicos) ou de impregnações sucessivas (bimetálicos). Os sólidos foram submetidos a diferentes tratamentos térmicos e caracterizados por quimissorção de H₂, bem como através da reação de hidrogenação do benzeno conduzida a 333 K. Os baixos valores de frequência de rotação, obtidos para os catalisadores monometálicos com 3% de teor metálico, foram atribuídos à forte interação metal-suporte no caso do Ir, e a redução parcial no caso da Pt, considerando que a redução foi efetuada a uma temperatura relativamente baixa (673 K).

Uma secagem feita “in situ” sob fluxo de ar conduziu a uma melhor dispersão em todos os catalisadores monometálicos, quando comparado à dos catalisadores secados ao ar em

estufa, ou sob fluxo de H_2 . Uma calcinação, prévia antes da redução sob H_2 , aumentou a dispersão dos dois metais na ausência de vapor de água, a qual aumenta a descloração de todos os catalisadores estudados. Já a presença de vapor de água quase não altera a dispersão dos catalisadores Ir/Al_2O_3 , enquanto que no caso de Pt/Al_2O_3 diminui sensivelmente a dispersão da fase óxida, conduzindo a uma redução mais fácil do metal.

2.2.4 Sistemas Ir-Ru

A literatura sobre os sistemas catalíticos bimetálicos Ir-Ru suportados é bastante limitada, sendo que no caso do emprego da alumina como suporte, encontra-se apenas informações disponíveis em uma patente da Shell (ARMSTRONG *et al.* (1978b)) e a dissertação de Mestrado de CRUZ (1992).

CRUZ (1992) estudou catalisadores Ir/Al_2O_3 , Ru/Al_2O_3 e $Ir-Ru/Al_2O_3$ com teores metálicos totais compreendidos entre 2,0 e 18% em peso. O método de preparação utilizado foi o de impregnações sucessivas, intercalada por tratamento de redução sob H_2 , sendo que no caso dos catalisadores bimetálicos o irídio foi sempre o primeiro metal a ser depositado. Através de estudos de descloração dos sólidos, realizados por condutimetria o autor constatou que, após tratamento de redução a 678 K por 4 h, os catalisadores de Ir/Al_2O_3 com teores metálicos de até 3% apresentavam-se parcialmente reduzidos, enquanto os catalisadores de Ru/Al_2O_3 mostraram ser de redução mais difícil. No caso dos bimetálicos, somente os materiais com 18% de metal se mostraram bem desclorados. Os resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Ultra Alta Resolução mostraram que a dispersão do irídio é bem superior à do rutênio nos sólidos monometálicos. Análises realizadas por EDX, evidenciaram uma discrepância entre os resultados obtidos de razão atômica Ru/Ir na superfície do catalisador e os valores teóricos impregnados. Esta diferença diminuiu à medida que cresceu o

teor metálico impregnado. Dentre as quatro séries de catalisadores bimetálicos estudadas, formados por sólidos contendo teores totais de 2, 4, 10 e 18% de metal, tendo-se em cada série razões mássicas de Ir/Ru iguais a 3/1, 1/1 e 1/3, apenas as duas séries de mais baixo teor metálico não apresentaram indícios da existência de interação entre os dois metais. Tal informação tem por base os resultados catalíticos obtidos na reação de hidrogenação do benzeno, que para essas duas séries apresentaram uma relação linear entre a velocidade específica da reação e a razão metálicas Ir/Ru, comportamento este semelhante ao de uma mistura física dos respectivos catalisadores monometálicos. Já para a série de 10%, dois catalisadores bimetálicos apresentaram ganhos expressivos de atividade, enquanto todos os sistemas da série de 18% apresentaram significativos aumentos de atividade, quando comparados aos monometálicos de igual teor. A partir de tais observações, CRUZ concluiu que somente os catalisadores com teores de irídio superiores a 4%, apresentaram uma redução completa desse metal, o qual adsorveria os complexos de rutênio adicionados ao sólido na impregnação sucessiva deste segundo elemento, levando a formação de partículas bimetálicas onde pode ocorrer uma interação eletrônica entre os dois metais.

HAMADA *et al.* (1984) prepararam catalisadores de Ir-Ru/SiO₂ pelo método da coimpregnação, e estudaram o desempenho catalítico desses materiais na reação de transformação do gás de síntese (razão molar CO:H₂:ar igual a 3:6:1). Os testes catalíticos foram efetuados em reator tubular de aço inoxidável, a temperaturas entre 553 K e 573 K e pressão total de 5 kPa. Os autores observaram que o aumento do teor de Ru no catalisador, elevou a conversão de CO e a seletividade em hidrocarbonetos C₂ a C₅, embora houvesse um decréscimo na seletividade em metanol. Para a razão molar Ru/(Ru+Ir) igual a 1/4, a reação apresentou a maior seletividade para produção de compostos C₂ oxigenados, principalmente o

etanol. A adição de Li ao catalisador bimetálico provocou um aumento na atividade e na seletividade em compostos C_2 oxigenados.

HAMADA (1986) utilizou os mesmos catalisadores citados anteriormente para a reação de hidrogenólise do n-butano. Os resultados de quimissorção de H_2 revelaram um aumento da quantidade de metal exposto na superfície, quando o teor de Ru no catalisador bimetálico foi diminuído. Ao mesmo tempo, o autor concluiu que a composição da superfície das partículas bimetálicas era homogênea e igual aquela no interior das mesmas, com base nos resultados das análises realizadas com IV, RTP e DTP de CO quimissorvido (SUGI *et al.* (1984)). Na referida reação, o catalisador monometálico de rutênio foi cerca de três vezes mais ativo do que o de irídio, havendo um decréscimo de atividade com a elevação do teor de irídio nos catalisadores bimetálicos. Esses resultados foram interpretados com base na formação de grandes partículas de rutênio, necessárias à reação de hidrogenólise (sensível à estrutura), supondo-se que o irídio poderia estar atuando como um inerte.

HAMADA *et al.* (1986) complementaram a caracterização dos catalisadores de Ir/SiO₂, Ru/SiO₂ e Ir-Ru/SiO₂, através das técnicas de DRX e EXAFS. As raiais de difração de raios-X dos catalisadores bimetálicos foram muito largas, indicando a presença de "clusters" metálicos menores que 2 nm. Os resultados obtidos por EXAFS mostraram que as partículas metálicas no sistema Ru/SiO₂ são menores do que no sólido Ir/SiO₂. No caso dos sistemas bimetálicos, a referida técnica possibilitou as observações seguintes: os valores das distâncias Ru-Ru e Ir-Ru são praticamente iguais, mas diferentes da distância Ir-Ir; existe a presença de duas fases metálicas diferentes, sendo uma de irídio puro e a outra liga Ir-Ru; o tamanho das partículas bimetálicas é menor do que o das de irídio; o número de átomos de rutênio que circundam os de irídio é maior do que o da situação inversa, indicando que a superfície da liga é mais rica em Ru do que o interior da partícula bimetálica. A partir dessas observações, os autores

propuseram que duas situações podem estar ocorrendo: a coexistência de partículas de Ir separado e de liga Ir-Ru, ou existência de uma segregação da liga Ir-Ru na superfície de partículas de irídio. A última hipótese foi escolhida como sendo a mais provável, pois SUGI *et al.* (1984), utilizando catalisadores bimetálicos na reação de hidrogenação de CO, concluíram que Ir e Ru estavam homogeneamente misturados na superfície, não havendo segregação de fases. Finalmente, Hamada e colaboradores observaram, a partir de medidas de absorção de ressonância limiar da banda L_{III} do Ir, que este metal é mais deficiente em elétrons nos catalisadores Ir/SiO₂ e Ir-Ru/SiO₂ do que no respectivo sólido mássico. Um aspecto que permaneceu incompreensível foi o fato de que tal deficiência eletrônica do Ir não é afetada pela adição do Ru ao sistema Ir/SiO₂.

ARMSTRONG *et al.* (1978B) são os depositários da patente americana que originou o catalisador Shell 405. Nessa patente, no que está relacionado à parte de catalisadores bimetálicos, recomenda-se utilizar uma composição bimetálica que contenha entre 30 e 80% de átomos de Ir do total de átomos metálicos. Os metais devem ser introduzidos até regiões mais profundas dos poros, em quantidades de metal cada vez maiores de modo a recobrir toda a superfície do suporte. Assim, obtém-se uma camada externa de metal com cerca de 0,1-0,5 nm de espessura. Os resultados de testes em micropropulsor mostraram que tais catalisadores bimetálicos são bastante eficientes na decomposição de hidrazina em propulsores.

SAYMEH (1986) estudou catalisadores bimetálicos preparados a partir de soluções precursoras metálicas de IrCl₃.3H₂O e RuCl₃.3H₂O. Utilizou como suporte a sílica Cab-O-Sil M-5 (200 m²/g), com diâmetro médio de poros de 14 nm, sendo que a mesma foi impregnada com determinado volume de solução e colocada a secar num dessecador à vácuo, à temperatura ambiente, por vários dias. O teor total de metal impregnado foi sempre de 0,3 mmol de metal/g catalisador, sendo que foram preparados catalisadores de Ir, Ru e Ir/Ru

com as seguintes razões atômicas Ir/Ru: 75/25, 40/60, 25/75 e 10/90. Para efeito de comparação, também foram preparadas misturas mecânicas de catalisadores com as seguintes razões atômicas Ir/Ru: 25/75, 50/50 e 75/25 de Ir/Ru, a partir de catalisadores monometálicos reduzidos. Os sólidos foram aquecidos sob fluxo de He (25 ml/min) a 304 K por meia hora, sendo então aumentada esta temperatura até 673 K, à uma taxa de 10 K/min, e mantida neste patamar por 3 h. Posteriormente, os catalisadores foram submetidos a um fluxo de He (25 cm³/min) a 723 K e então resfriados até a temperatura ambiente, salientando que antecedendo as medidas de quimissorção foi realizado o mesmo pré-tratamento. O autor caracterizou os catalisadores bimetalícos através de medidas de dispersão (quimissorção de CO) e de composição da superfície (baseadas na diferença da estequiometria de titulação O₂-CO). Os resultados obtidos mostraram que não ocorreu enriquecimento de um dos metais na superfície, e que a dispersão metálica diminuiu quando aumentou o teor de Ru impregnado. O autor obteve resultados de medidas de atividade dos catalisadores nas reações de oxidação catalítica de CO e hidrogenação de CO, sugerindo que houve a formação de verdadeiros “clusters” bimetalícos na superfície dos sólidos. Ainda, resultados de frequência de rotação para a reação de hidrogenação de CO, na temperatura de 498 K, indicaram que houve um decréscimo nesta velocidade, quando aumentou a concentração de Ir na superfície, chegando ao valor zero, quando esta composição foi superior a 45%. Já no caso de catalisadores bimetalícos preparados por mistura física, houve uma variação linear desta frequência de rotação com a variação da composição superficial de Ru. A análise dos resultados de frequência de rotação para a reação de oxidação de CO mostrou valores muito mais elevados para os sólidos bimetalícos quando comparados com os obtidos para os monometálicos, ou seja, a frequência de rotação obtida variou de forma não linear com a variação da composição superficial. Segundo o autor, esses resultados reforçam a proposição de que realmente foram

formados sítios bimetálicos na superfície do catalisador, sendo tal hipótese também confirmada por medidas de adsorção de CO.

2.3 Conclusões Parciais

Da revisão bibliográfica efetuada neste capítulo, algumas conclusões devem ser especialmente ressaltadas, dada a importância que terão quando da discussão dos resultados experimentais obtidos neste trabalho:

- Os principais métodos utilizados na preparação de catalisadores bimetálicos têm sido o de impregnações sucessivas e o de coimpregnação, sendo que este último têm se mostrado mais efetivo para a obtenção de “clusters” bimetálicos.

- Os precursores metálicos mais utilizados foram H_2IrCl_6 , RuCl_3 e $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$.

- Os catalisadores de Ir mostraram-se de redução mais fácil que os de Ru, quando preparados a partir de precursores metálicos contendo cloro, tendo sido mostrado que o cloro residual pode interferir na quantificação dos sítios em catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, principalmente quando se utiliza a técnica de quimissorção de H_2 .

- O irídio dispersa-se melhor e de forma mais uniforme do que o rutênio na superfície do suporte alumina, levando à formação de partículas metálicas com diâmetros menores.

- As partículas metálicas na superfície dos catalisadores, preparados a partir de um precursor metálico contendo cloro, são mais resistentes à sinterização, durante os tratamentos térmicos de redução.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

3.1 Introdução

No presente capítulo, procurar-se-á dar uma visão global das diferentes técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, com o intuito de alcançar os objetivos explicitados em capítulo anterior. Para tanto, foram desenvolvidas basicamente as etapas apresentadas a seguir :

- preparação dos catalisadores;
- caracterização dos catalisadores;
- testes catalíticos nas reações de hidrogenação do benzeno e de decomposição da hidrazina em micropropulsor.

3.2 Preparação dos Catalisadores

3.2.1 Os Suportes

Para a preparação dos catalisadores utilizados na presente tese foram empregadas diferentes tipos de aluminas como suporte, as quais são de origem comercial ou preparadas pelo LCP/INPE (RODRIGUES *et al.*, 1986B, 1987; RODRIGUES & MOURE, 1989).

Suas principais características morfológicas são as seguintes:

1 - alumina A (LCP/INPE):

- método de preparação: precipitação contínua
- calcinação: 823 K por 5 h
- área específica total: 259 m²/g
- volume de poros (ponto úmido): 0,86 cm³/g (poros com diâmetros de até 1000 nm)
- distribuição do tamanho de poros: bimodal com micro e macroporos
- fases cristalográficas: γ e η
- forma dos grãos: ovóides
- diâmetro médio dos grãos: 0,6 a 0,8 μ m

2 - alumina B (LCP/INPE):

- método de preparação: macroporosidade gerada por adição de polímeros
- calcinação: 823 K por 5 h
- área específica total: 250 m²/g
- volume de poros (ponto úmido): 0,71 cm³/g (poros com diâmetros de até 5.000 nm)
- distribuição do tamanho de poros: bimodal com micro e macroporos
- fases cristalográficas: γ e η
- forma dos grãos: ovóides
- diâmetro médio dos grãos: 0,6 a 0,8 μ m

3 - alumina C (LCP/INPE):

- método de preparação: precipitação contínua;
- calcinação: 823 K por 5 h
- área específica total: 277 m²/g
- volume de poros (ponto úmido): 0,56 cm³/g (poros com diâmetros de até 100 nm)
- distribuição do tamanho de poros: monomodal com micro e mesoporos
- fases cristalográficas: γ e η
- forma dos grãos: ovóides
- diâmetro médio dos grãos: 0,6 a 0,8 μ m

4 - alumina D (LCP/INPE):

- método de preparação: macroporosidade gerada por adição de polímeros
- calcinação: 823 K por 5 h e 873 K por 1 h
- área específica total: 212 m²/g
- volume de poros (ponto úmido)- 0,71 cm³/g (poros com diâmetros de até 5.000 nm)
- distribuição do tamanho de poros: bimodal com micro e macroporos
- fases cristalográficas: γ e η
- forma dos grãos: ovóides
- diâmetro médio dos grãos: 0,6 a 0,8 μ m

5 - alumina A201 (Rhoco do Brasil):

- calcinação: 823K por 4h
- área específica total: 224 m²/g

- volume de poros (ponto úmido): 0,5 cm³/g
- distribuição do tamanho dos poros: monomodal com mesoporos
- fases cristalográficas: γ / η
- forma dos grãos: esféricos
- diâmetro médio dos grãos : 2 a 3 mm

Os suportes preparados pelo INPE foram submetidos a um processo de fluidização em ar, para obter formas ovóides e mecanicamente resistentes. Antes da deposição do metal, os suportes foram lavados em água destilada para remoção dos finos e posteriormente calcinados nas condições especificadas anteriormente.

3.2.2 Sistemas Ir/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃

Os catalisadores Ir/Al₂O₃ foram preparados pelo método da impregnação incipiente (CUNHA *et al.* (1987, 1988)), sendo utilizadas uma, duas ou três etapas de impregnação para obter, respectivamente, um teor metálico no catalisador de 12,5, 22,2 e 30% (porcentagem em peso). Como precursor da fase ativa metálica foi utilizado ácido hexacloroirídico (H₂IrCl₆) com uma acidez livre de 0,6 N de HCl, preparado no INPE (CUNHA *et al.* (1986A) ou adquirido junto à Engelhard Corporation - França. Antecedendo a impregnação, o suporte foi secado em estufa à temperatura de 393 K por 2 h. Após cada impregnação, os sólidos foram secados sob vácuo primário a 298 K por 1 h e, posteriormente, em estufa à temperatura de 423 K por 12 h. A seguir, os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de H₂ por 4 h a uma temperatura de 673 K.

Um catalisador Ru/Al₂O₃, contendo 30% em peso de metal, foi preparado pelo método

das impregnações sucessivas. Para tanto, utilizou-se o precursor metálico RuCl_3 com uma acidez livre de 0,22N de HCl e o suporte alumina D. A seguir, os tratamentos de secagem e redução, aplicados aos catalisadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, foram efetuados.

3.2.3 Sistemas Ir-Ru/ Al_2O_3

Método de Impregnação Sucessiva

CRUZ (1992) preparou três séries de catalisadores Ir-Ru/ Al_2O_3 , com teores metálicos totais de 2, 10 e 18% em peso, utilizando a alumina A201 como suporte. Cada série constituiu-se de três catalisadores bimetálicos, com razões mássicas Ir/Ru de 3/1, 1/1 e 1/3, sendo que o primeiro metal a ser depositado foi o Ir. As soluções precursoras empregadas foram: $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 0,6 \text{ N HCl}$ e $\text{RuCl}_3 \cdot 0,22 \text{ N HCl}$, preparadas pelo INPE (CRUZ *et al.*, 1986A; SOARES NETO *et al.*, 1989). Antecedendo a impregnação, o suporte foi secado em estufa, a 393 K por 2 h. Após cada impregnação, os sólidos foram secados sob fluxo de H_2 a 423 K por 2 h, e reduzidos a 673 K por 4 h. Convém ressaltar que, também foram preparados por CRUZ (1992), catalisadores monometálicos de Ir e Ru com teores metálicos totais iguais aos das 3 séries. O método de preparação desses catalisadores monometálicos foi idêntico ao dos bimetálicos, sendo que para as duas séries de 2 e 10% foi utilizada uma única impregnação. Na série de catalisadores 18% foi utilizada duas impregnações.

Os catalisadores destinados aos testes em micropropulsor foram preparados de forma idêntica aos catalisadores 30%Ir/ Al_2O_3 , destacando-se que para tanto somente foram preparados catalisadores com 30% de metal em peso. O suporte utilizado foi a alumina D (lote similar a alumina B), devido ao melhor desempenho deste suporte nos testes preliminares em micropropulsor, realizados com os catalisadores monometálicos com 30% de irídio. Nesses

casos também, o primeiro metal a ser depositado foi o Ir, sem impregnar mais que 12% de metal de uma única vez.

Método da Coimpregnação

Os catalisadores bimetálicos, contendo 2 e 10% de teor metálico total, foram preparados utilizando-se os mesmos precursores e a mesma metodologia empregada por CRUZ (1992), apenas diferenciando-se no fato dos dois metais serem impregnados ao mesmo tempo.

Os catalisadores destinados aos testes em micropropulsor foram preparados de forma idêntica aos catalisadores 30%Ir/Al₂O₃, destacando-se que para tal foram preparados apenas catalisadores com 30% em peso de metal. O suporte utilizado foi a alumina D, devido aos fatos já citados no item anterior.

Na figura 3.1 pode-se visualizar um esquema do dispositivo experimental utilizado nas etapas de impregnação.

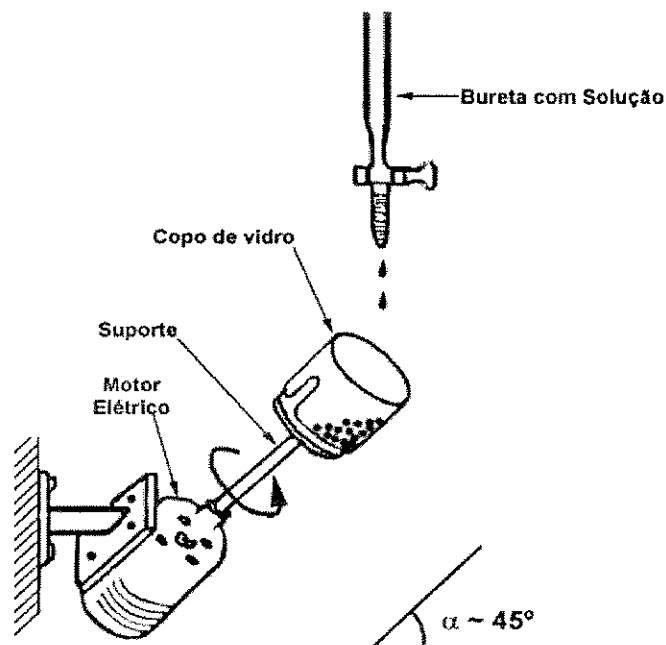


Figura 3.1 - Dispositivo Experimental de Impregnação

3.3 Caracterização dos Catalisadores

3.3.1 Quimissorção de H_2 e O_2

As áreas metálicas específicas dos catalisadores Ir/Al_2O_3 foram determinadas pelo método volumétrico, utilizando-se um aparelho que emprega o método estático convencional (figura 3.2) para a quimissorção de H_2 , sendo que a metodologia empregada foi amplamente discutida no trabalho de CUNHA (1995). O tratamento de limpeza da superfície do sólido consistiu inicialmente em submete-lo ao vácuo à temperatura ambiente. Posteriormente, a amostra foi colocada sob fluxo de H_2 ($60\text{ cm}^3/\text{min}$), à temperatura ambiente e durante 15 min, aquecendo a seguir até 773 K (taxa de aquecimento de 10 K/min), permanecendo nesta temperatura por 1 h. A seguir a amostra foi purgada sob fluxo de He, à mesma temperatura por 1 h, para a remoção do H_2 adsorvido. O catalisador foi então resfriado até a temperatura ambiente e a seguir submetido a um vácuo secundário, para a obtenção das isotermas de adsorção total e de adsorção reversível. Os valores de adsorção irreversível foram determinados pela diferença entre tais isotermas no eixo das ordenadas, por extrapolação da parte linear das mesmas à pressão zero.

No caso dos catalisadores bimetálicos e de Ru/Al_2O_3 , optou-se por pré-tratamento da amostra com H_2 na temperatura de 673 K, de acordo com o trabalho de HAMADA (1986), sendo o restante do tratamento térmico de limpeza da superfície metálica igual ao procedimento descrito anteriormente. Nestes casos, algumas medidas foram efetuadas para um pré-tratamento à temperatura de 773 K, não sendo constatada nenhuma alteração significativa na quantificação do número de sítios expostos na superfície metálica. A estequiometria de adsorção química adotada tanto para o Ir quanto para o Ru foi de um átomo de hidrogênio

para cada átomo metálico na superfície.

As medidas de quimissorção de O₂ foram efetuadas nas mesmas amostras submetidas à quimissorção de H₂, que foram novamente pré-ativadas antes desta segunda quimissorção. Para tanto, foi utilizado o mesmo protocolo de limpeza da superfície empregado para a quimissorção de H₂. Na adsorção de O₂ somente foi obtida a primeira isoterma de adsorção total, correspondente à quimissorção de O₂, já que a segunda isoterma sempre apresenta valor nulo para a adsorção reversível (CUNHA (1995).

As medidas de quimissorção de H₂ permitiram determinar parâmetros importantes de caracterização de catalisadores, tais como:

i - Número de sítios por grama de catalisador (Y)

onde:

Y = número de átomos de H adsorvidos irreversivelmente/massa do catalisador (g);

ii - Dispersão metálica(D)

$$D(\%) = \frac{\text{número de átomos de metal na superfície} / g_{\text{cat}}}{\text{número total de átomos metálicos} / g_{\text{cat}}} \times 100 \quad (3.1)$$

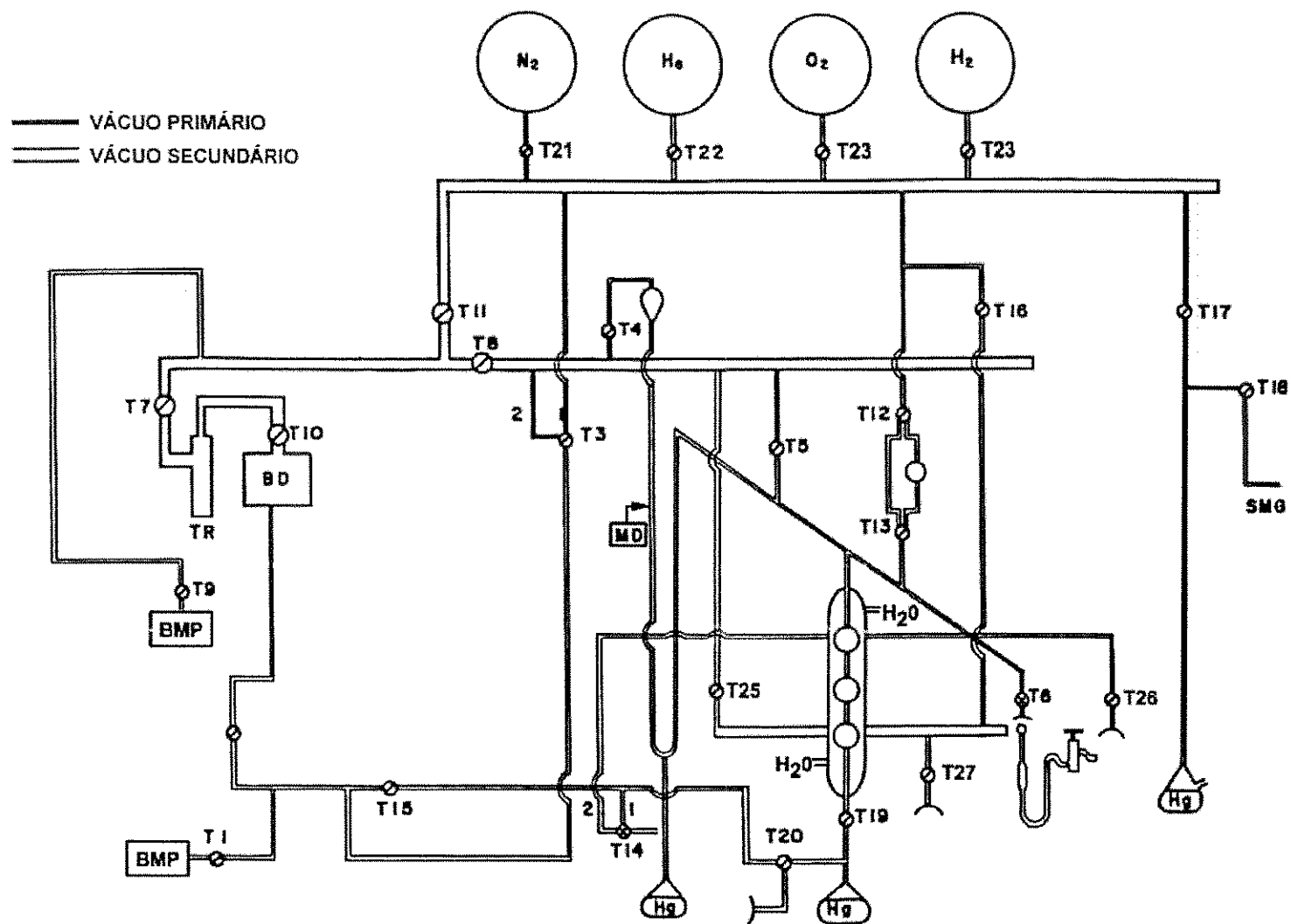
iii - Área metálica específica (S_M)

$$S_M = \frac{Y}{A} \text{ em (m}^2\text{/g) ,} \quad (3.2)$$

onde:

A= número de átomos por m²: Ir - 1,3 . 10¹⁹ átomos/m² e Ru - 1,63 . 10¹⁹ átomos/m² (FIGUEIREDO (1989).

iv - Diâmetro médio das partículas metálicas;



MBP BOMBA DE VÁCUO PRIMÁRIA
 BD BOMBA DE VÁCUO SECUNDÁRIA
 MD MANÔMETRO DIFERENCIAL
 TR ARMADILHA (TRAP)

Figura 3.2 - Aparelho de Adsorção pelo Método Estático

$$\bar{d}_p (nm) = f \cdot \frac{V_{esp}}{S_{M1}} \cdot 10^3 \quad (3.3)$$

onde:

f = fator de forma.

V_{esp} = volume específico do metal (cm^3/g);

S_{M1} = área específica metálica (m^2/g metal), dada por :

$$S_{M1} = \frac{S_M}{\%Metal} \times 100 \quad (3.4)$$

Como será visto no item a seguir, as medidas de quimissorção de H_2 e O_2 permitiram determinar a composição da superfície metálica, no caso dos catalisadores Ir-Ru/ Al_2O_3 .

3.3.2 Composição da Fase Metálica de Superfície

Os resultados de quimissorção de H_2 e O_2 foram utilizados na determinação da composição superficial da fase metálica dos catalisadores, empregando-se para tanto a fórmula proposta por HAMADA (1986) :

$$(D/100)[(O/Ru_{(s)}) \cdot X_{(s)}/100 + (O/Ir_{(s)})(1-X_{(s)}/100)] = (O/M) \quad (3.5)$$

onde:

$$\frac{D}{100} = \frac{H}{M} \quad (3.6)$$

D = dispersão, em porcentagem;

$X_{(s)}$ = porcentagem de Ru exposta na superfície;

O/M = razão atômica oxigênio quimissorvido/número total de átomos metálicos depositados;
e

H = número de átomos de H quimissorvidos superficialmente.

Os coeficientes $O/Ru_{(s)}$ e $O/Ir_{(s)}$, correspondentes às razões atômicas oxigênio/metál na superfície, foram ajustados para cada série de catalisadores, em função dos resultados de quimissorção obtidos com os catalisadores monometálicos Ru/Al_2O_3 e Ir/Al_2O_3 .

3.3.3 Área Específica Total

A área específica total dos sólidos foi determinada empregando-se um aparelho volumétrico estático convencional (figura 3.2). Antecedendo as medidas de adsorção, uma limpeza da superfície dos catalisadores foi efetuada. Para tanto, os mesmos foram aquecidos a 673 K por 2 h, sob vácuo secundário ($1,33 \cdot 10^{-6}$ kPa).

Os valores das áreas específicas totais foram obtidas através da adsorção de N_2 , realizada à temperatura do nitrogênio líquido, segundo o método desenvolvido por BRUNAUER *et al.* (1938).

3.3.4 Distribuição do Tamanho de Poros

Medidas de volume e de distribuição do tamanho de poros foram efetuadas para os catalisadores Ir/Al_2O_2 , a fim de acompanhar a evolução destas propriedades em função do número de impregnações e do teor metálico total.

Após os testes catalíticos em micropropulsor, medidas de volume e de distribuição de poros também foram efetuadas para os catalisadores contendo 30% de Ir/Al_2O_2 e 30% Ir-

Ru/Al₂O₃, com o intuito de acompanhar a evolução da estrutura porosa dos catalisadores.

Para poros compreendidos entre 1 e 30 nm foi utilizada a adsorção de nitrogênio, à sua temperatura normal de condensação. O método de cálculo empregado foi apresentado em detalhes por PALAZZO (1976), sendo que o mesmo seguiu o modelo matemático de cálculo proposto por BARRET *et al.* (1951). O programa computacional apresentado por PALAZZO (1976) foi adaptado ao sistema computacional do INPE (SOARES NETO & CUNHA (1993)).

A técnica de porosimetria de mercúrio foi utilizada para medir o volume e a distribuição de poros na faixa compreendida entre 6,3 nm e 7.500 nm (FIGUEIREDO (1989)). O método consiste em medir o volume de mercúrio que penetra no sólido, em função da pressão hidrostática aplicada ao sistema. Antecedendo a penetração de mercúrio, as amostras foram secadas por 1 h a 473 K e colocadas sob vácuo primário por 1 h.

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Ultra Alta Resolução foram realizadas em aparelho marca JEOL, modelo JEM 120, na Universidade Pierre et Marie Curie - Paris VI.

Cada amostra de catalisador foi previamente macerada em graal e dispersada num tubo de ensaio contendo etanol com o auxílio de um aparelho de ultra som. A seguir, depositou-se uma gota da suspensão sobre uma micrograde de cobre recoberta por uma película de carbono. Esta amostra foi secada à temperatura ambiente e finalmente analisada no microscópio, na ampliação desejada.

As análises das fotos, obtidas por esta técnica de caracterização, permitiram verificar o grau de homogeneidade do tamanho das partículas metálicas, bem como determinar

estatisticamente a distribuição dos diâmetros e o diâmetro médio das partículas metálicas.

Os diâmetros médios das partículas metálicas foram determinados a partir do valor da distância entre duas retas tangentes aos lados opostos da partícula, traçadas em uma dada direção mantida para todas as partículas presentes na fotografia obtida (método de Feret) (CUNHA (1995)).

3.3.6 Resistência Mecânica

O método de determinação da resistência mecânica à compressão, no caso de um leito de partículas, foi descrito com detalhes no trabalho de RODRIGUES & ZACHARIAS (1989A). Este método consiste em carregar um cilindro de aço com uma determinada quantidade de amostra. O cilindro é submetido, por intermédio de um pistão, a pressões crescentes, sendo que os finos, obtidos às diferentes pressões, são separados por peneiração e pesado (considera-se como finos as partículas que passam através da malha de uma peneira com abertura igual a $2/3$ da menor dimensão característica do material). A seguir, pode-se construir uma curva de porcentagem acumulativa de finos em função da carga aplicada. A resistência mecânica do material à compressão corresponde à pressão que forma uma quantidade de finos igual a 0,5% do peso da amostra inicial.

3.3.7 Reação de Hidrogenação do Benzeno

Os catalisadores foram estudados através da reação de hidrogenação do benzeno, conduzida em fase gasosa e à pressão atmosférica, utilizando-se um microreator tubular diferencial. O produto da reação foi quantificado por cromatografia gasosa.

O dispositivo experimental utilizado, composto basicamente por reguladores de vazão

de gases, conjunto saturador - condensador, microreator e cromatógrafo, é esquematicamente representado na figura 3.3.

Equipamentos:

Os equipamentos empregados foram os seguintes:

- cromatógrafo a gás CG-35, fabricado por Instrumentos Científicos CG Ltda.;
- integrador-processador CG 200, fabricado por Instrumentos Científicos CG Ltda.;
- medidor de vazão mássica Matheson, modelo 8209;
- banhos termostatizados para controle de temperatura, fabricados pela Optherm e pela Ética, modelo 521;
- forno tubular acoplado a um indicador/controlador de temperatura marca S&E;
- sistema de aquecimento auxiliar, composto por fitas térmicas que recobrem a linha de gás entre o reator e o cromatógrafo, a fim de evitar a condensação dos produtos de reação.

Procedimento Experimental:

Para os testes catalíticos efetuados, foi empregado o seguinte procedimento experimental padrão:

- moagem e classificação dos catalisadores (obter uma granulometria entre 325 e 270 mesh);
- secagem do catalisador por cerca de 12 h a 393 K;
- pesagem da massa do catalisador (necessária para conversões de até 10%) e acomodação da mesma no reator entre camadas de lã de vidro;
- ativação do catalisador nas seguintes condições:

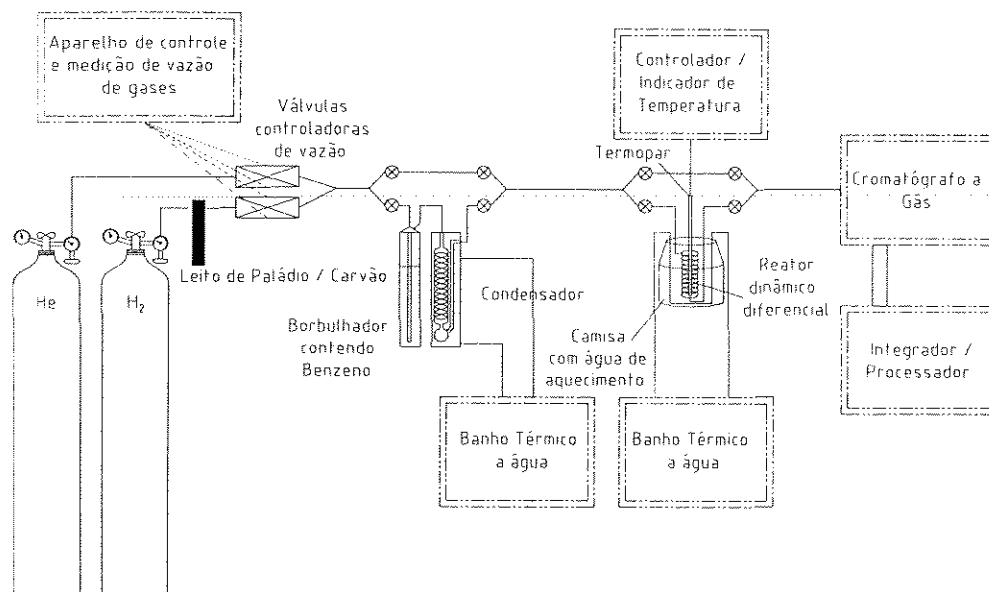


Figura 3.3 - Esquema do Dispositivo para a Reação de Hidrogenação do Benzeno

- i - fluxo de He ($43 \text{ cm}^3/\text{min}$) à temperatura ambiente por 15 min;
- ii - fluxo de H_2 ($60 \text{ cm}^3/\text{min}$) à temperatura ambiente por 15 min;
- iii - sob o referido fluxo de H_2 , elevação da temperatura do reator até 673 K, em aproximadamente 40 min, mantendo-se esta temperatura por 1 hora;
- iv - resfriamento do reator até a temperatura de reação desejada (função do tipo de catalisador e teor metálico impregnado), sob fluxo de H_2 , ajustando-se a seguir a vazão da mistura de He (gás diluente) e H_2 ;
- v - fluxo da mistura gasosa H_2/He pelo conjunto saturador-condensador por cerca de 1 h, a fim de estabilizar a composição da mistura de alimentação $\text{H}_2 + \text{He} + \text{C}_6\text{H}_6$;
- vi - após 5 min do início da reação, execução da primeira análise do efluente no cromatógrafo, seguida de outras 11 análises, regularmente espaçadas no tempo, num total de 2 h de reação;

Condições Operacionais:

As condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos foram as seguintes:

Séries contendo 2 e 10% de teor total de metal (catalisadores mono e bimetálicos):

massa de catalisador : variável em função do grau de conversão (isoconversão);

grau de conversão : menor que 10% (reator diferencial);

vazão total na alimentação : 52,2 cm³/min;

vazão de He : 42,6 cm³/min;

vazão de H₂ : 9,6 cm³/min;

temperatura do condensador : 280 K;

temperatura da reação : 333 K;

pressão parcial do C₆H₆ : 5,18 kPa; e

pressão parcial do H₂ : 16,66 kPa.

série contendo 30% de metal (catalisadores mono e bimetálicos):

massa de catalisador : de 3 a 5 mg;

grau de conversão : entre 1 e 10%;

vazão total na alimentação : 156,6 cm³/min;

vazão de He : 127,8 cm³/min;

vazão de H₂ : 28,8 cm³/min; e

temperatura da reação : entre 281 e 303 K;

Obs.: As pressões de C₆H₆ e H₂ na alimentação foram as mesmas empregadas

nas séries anteriores.

Condições de Operação do Cromatógrafo:

coluna : aço inoxidável, 1/8 ", 10% Dinonylphtalato s/ Chromosorb -W-Hp 80/100;

temperatura da coluna : 319 K;

temperatura do detector : 483 K;

corrente do detector : 161 mA; e

vazão do gás de arraste (H₂): 30 cm³/min;

Determinação da Velocidade Inicial Específica de Reação(V₀).

Os catalisadores apresentaram uma desativação relativamente moderada, obedecendo uma lei de 2ª ordem segundo CUNHA (1995). Levando-se em consideração tal cinética de desativação, um gráfico do inverso da conversão versus tempo de reação permitiu obter uma reta que, extrapolada ao tempo de reação zero, fornece o valor do inverso da conversão inicial. O valor da conversão inicial, assim obtido, está isento dos efeitos de instabilidade inicial do sistema reacional e da desativação do catalisador.

Com os valores de conversão inicial do benzeno, pode-se determinar as pressões parciais de cicloexano correspondentes ao início da reação. Considerando os componentes da mistura reacional como gases ideais, é possível calcular a velocidade inicial específica de reação(V₀), nas CNTP, pela fórmula:

$$V_0 = \frac{p^0 C_6 H_{12} \cdot v \cdot N}{760 Torr \cdot 60 \frac{s}{min} \cdot 22400 \frac{cm^3}{mol} \cdot \frac{T_{real}}{273} \cdot m_{cat}} \quad (3.7)$$

onde:

V_0 = velocidade inicial específica de reação, nas CNTP, em moléculas de C_6H_{12}

formadas por segundo e por grama de catalisador;

$p^0 C_6H_{12}$ = pressão parcial inicial de C_6H_{12} , em Torr;

v = vazão total dos gases, em cm^3/g ;

T_{real} = temperatura ambiente, em K;

m_{cat} = massa do catalisador, em gramas.

N = número de Avogadro

A frequência de rotação inicial (FR_0) é obtida através do emprego da fórmula:

$$FR_0 = \frac{V_0}{Y} ; \text{ em } s^{-1} \quad (3.8)$$

onde : Y é número de átomos de metal à superfície por grama de catalisador

3.3.8 Redução à Temperatura Programada

A Redução à temperatura programada (RTP) foi empregada para identificar as temperaturas nas quais ocorre a substituição, do oxigênio (quimissorvido na superfície catalítica) pelo hidrogênio. Dessa maneira, foi feita uma análise qualitativa da força de adsorção dos sítios catalíticos.

Cada amostra foi previamente calcinada em mufla a 500 K por 2 h. Em seguida, cerca de 11 mg de catalisador foram colocados numa termobalança, e o sistema foi purgado com argônio por 30 min à temperatura ambiente. A amostra foi então aquecida até 873 K, a uma taxa de aquecimento de 10 K/min, sob fluxo de uma mistura gasosa redutora contendo 25% de H_2 em Ar (vazão total da mistura de $28,8 \text{ cm}^3/\text{min}$). Além da análise dos catalisadores, foram

ainda realizados testes em branco, empregando alumina alfa e a própria alumina usada como suporte de cada catalisador. As devidas correções dos termogramas obtidos foram realizadas utilizando-se o software do próprio aparelho, que consistiu de termobalança SETARAM, modelo B-92 - TGA 92-16-18, com análise simultânea de fluxo de calor.

3.3.9 Dessorção de Benzeno à Temperatura Programada

Esta técnica foi empregada para obter informações sobre a natureza dos sítios de alguns catalisadores bimetálicos, preparados pelos métodos de coimpregnação ou impregnações sucessivas, comparando-se a força desses sítios com as dos sólidos monometálicos de referência. Inicialmente a amostra de catalisador foi ativada sob fluxo de hidrogênio a 673 K por 2 h e, a seguir, em fluxo de He, à mesma temperatura por 1 h. O catalisador foi então resfriado até a temperatura ambiente, sendo a adsorção do benzeno realizada à temperatura de 286 K. Posteriormente, a saída do reator, que foi isolado após o término da adsorção, foi acoplada a um espectrômetro de massa. Antes de iniciar a programação de temperatura, o benzeno fisicamente adsorvido foi retirado através de vácuo primário seguida de vácuo secundário. O catalisador foi então aquecido a uma taxa de 8 K/min até a temperatura de 773 K, registrando-se o espectrograma dos produtos da dessorção. As análises foram realizadas num aparelho de marca NERMAG, na Universidade Pierre et Marie Curie - Paris VI.

3.3.10 Análise Química Elementar de Meta

O método empregado consistiu em moer uma determinada massa de catalisador, a qual foi adicionada a uma solução de ácido nítrico 0,5 M, a fim de solubilizar completamente a

alumina. A solução resultante permaneceu em ebulição por cerca de 16 h e, subsequentemente, foi filtrada empregando-se um papel filtro com baixo teor de cinzas, com o intuito de reter todo o metal, uma vez que o ácido nítrico dissolve apenas o suporte. A seguir, o papel de filtro (contendo a massa de metal) foi secado em estufa por 2 h a 393 K e, finalmente, queimado em mufla, a 573 K. Para garantir a combustão completa do papel, as cinzas obtidas foram submetidas a um tratamento sob fluxo de oxigênio a 673 K por 1 h. Então, realizou-se uma purga sob fluxo de nitrogênio por cerca de 30 min e um tratamento sob fluxo de hidrogênio, também a 673 K por 1 h, para assim promover uma completa redução do metal. Após resfriamento à temperatura ambiente, purgou-se novamente o sistema com nitrogênio e por fim a massa de metal obtida foi determinada para obter o teor de metal na amostra.

3.4 Reação de Decomposição da Hidrazina em Micropropulsor

Os procedimentos dos testes para avaliação do desempenho dos catalisadores na reação de decomposição da hidrazina em micropropulsores foram apresentados, de forma detalhada, no trabalho de CUNHA *et al.* (1989B). Sem dúvida, estes são os testes fundamentais no caso de um catalisador destinado ao emprego em um sistema propulsivo de satélites artificiais.

Resumidamente, os procedimentos adotados para tais testes de avaliação dos catalisadores foram os seguintes:

- secagem de uma determinada massa de catalisador a 393 K por cerca de 12 h;
- empacotamento do leito catalítico, mediante o uso de mesa vibratória, a fim de evitar a existência de espaços vazios;
- fixação do leito ao corpo do micropropulsor, mediante o uso de uma tela de platina-

ródio, acoplamento da tubeira ao corpo do micropropulsor e instalação do micropropulsor no interior da câmara de vácuo, junto à balança de empuxo (figura 3.4);

- estabelecimento de vácuo primário no interior da câmara;

- aquecimento do leito catalítico a 393 K por 2 h para retirada da umidade;

- realização dos testes reacionais, através da injeção de N_2H_4 no leito catalítico pré-aquecido a cerca de 373 K, acompanhando-se a evolução da temperatura, estabilidade da pressão de câmara, empuxo, vazão de propelente e tempo de resposta.

- Os testes foram realizados segundo um protocolo padrão para todos os catalisadores, a saber :

- i - um disparo (injeção de N_2H_4) contínuo de 200 s;

- ii - três disparos pulsados de 999 pulsos, de 500 ms cada um, com tempo de abertura de válvula de 200 ms e de fechamento de 300 ms;

- iii - um disparo contínuo de 200 s.

- Após os testes, o catalisador foi retirado do micropropulsor, secado por cerca de 12 h a 393 K e novamente pesado para determinar a perda de massa ocorrida durante os mesmos.

As análises realizadas nos catalisadores após os testes no micropropulsor foram: área metálica específica; estrutura porosa; área específica total e determinação do diâmetro médio de partículas. Durante os testes, foram monitoradas a temperatura do leito catalítico, a pressão da câmara de estagnação, empuxo e o tempo de resposta ao início da decomposição da hidrazina.

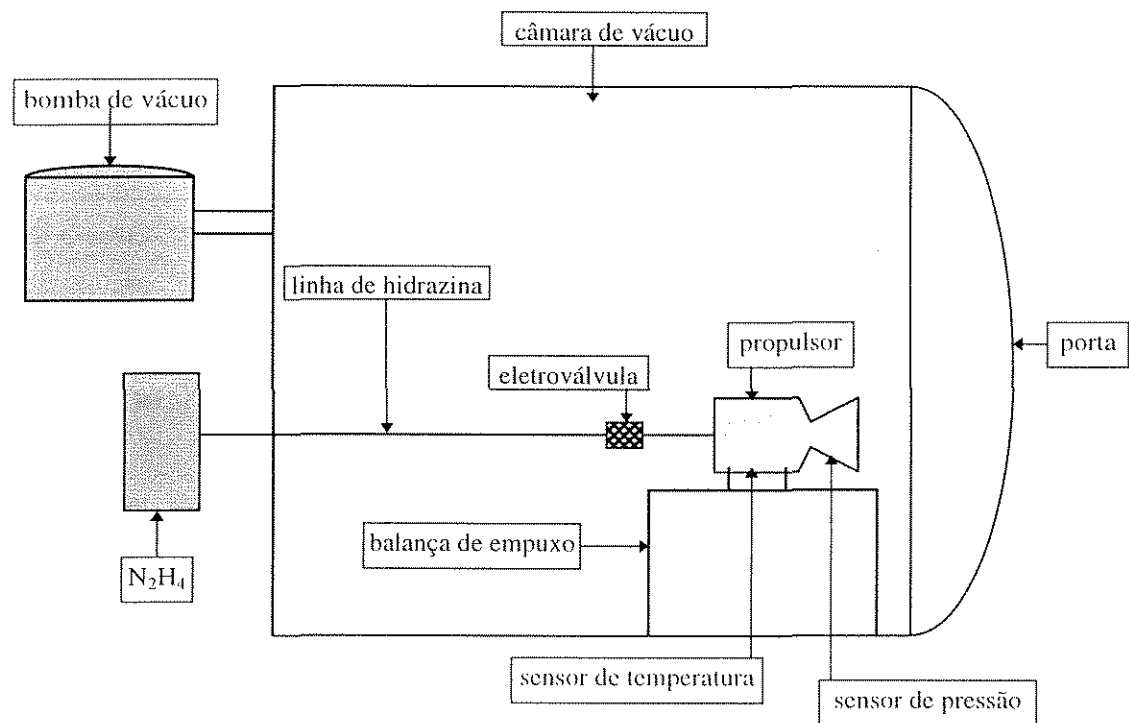


Figura 3.4 - Esquema do Dispositivo de Testes em Micropropulsor

Capítulo 4

Seleção da Alumina para a Preparação dos Catalisadores Ir-Ru

4.1 Introdução

Conforme mencionado anteriormente, antes de partir diretamente para a produção de catalisadores bimetálicos, havia a necessidade de testar catalisadores Ir/Al₂O₃, preparados a partir de tipos de aluminas com porosidades variadas, especialmente produzidas pelo LCP/INPE. A idéia foi a de tentar produzir um catalisador Ir/Al₂O₃ que apresente o melhor desempenho possível nos testes em micropropulsor, pois sabe-se que o melhor metal para tanto é certamente o Ir. Assim, foram produzidas três aluminas de elevada área específica total, com estruturas porosas diferentes. Os catalisadores preparados, contendo 30% de metal, foram então caracterizados e, a seguir, utilizados em testes no micropropulsor. Tais testes, e suas consequências sobre as propriedades físico-químicas dos catalisadores, principalmente no que se refere às resistências mecânica e térmica, são os mais significativos para a escolha adequada do suporte. Portanto, o suporte apresentando o melhor desempenho para a decomposição de hidrazina foi utilizado na preparação dos catalisadores bimetálicos.

4.2 Características Texturais das Aluminas

A tabela 4.1 apresenta os valores das áreas específicas totais, os volumes específicos totais de poros e sua distribuição, obtidos para as três aluminas sintetizadas no LCP/INPE.

Tabela 4.1 - Características Texturais das Aluminas Preparadas

Alumina	Sg ⁽¹⁾ (m ² /g)	Volume específico de poros (cm ³ /g)					Vp ⁽²⁾ (cm ³ /g)
		Faixa de diâmetros dos poros (nm)					
		1,0-6,3	6,4-10	10-100	100-1000	1000-5000	
A	259	0,14	0,17	0,11	0,22	-	0,64
B	250	0,10	0,39	0,08	0,14	0,10	0,81
C	277	0,19	0,26	0,02	-	-	0,47
RA-1 ⁽³⁾	270	-	-	-	-	-	0,30

(1) área específica total (2) volume específico total dos poros

(3) suporte do catalisador Shell 405 (NEWTON *et al.*(1971))

Como mencionado no capítulo anterior, a alumina A apresenta uma distribuição do tamanho de poros relativamente ampla, entre 1 e 1000 nm, enquanto a distribuição para a alumina B se estende até poros com 5000 nm de diâmetro. Por sua vez, a alumina C se caracteriza por possuir apenas poros de diâmetros relativamente pequenos, apresentando praticamente uma distribuição de poros monomodal (na faixa de 1 a 10 nm). Constata-se na tabela 4.1 que as três aluminas, apesar de serem diferentes no que se refere à porosidade, apresentam valores de áreas específicas totais muito próximas entre si (250 - 280 m^2/g).

4.3 Características Físicas dos Catalisadores Ir/ Al_2O_3

Tendo sido os catalisadores Ir/ Al_2O_3 preparados pelo método de impregnações sucessivas, torna-se importante conhecer a evolução das diferentes propriedades texturais

desses materiais com o aumento do teor metálico nos mesmos. As propriedades que sofreram evoluções mais significativas durante tal processo de preparação foram : área específica total, volume específico total dos poros e sua distribuição, densidade real, resistência mecânica, área metálica específica e diâmetro médio das partículas metálicas, cujos valores obtidos serão apresentados a seguir.

4.3.1 Evolução da Área Específica Total Durante as Etapas de Preparação

A tabela 4.2 apresenta os valores da área específica total dos catalisadores Ir/Al₂O₃, determinados a cada etapa da preparação dos mesmos.

Tabela 4.2 - Evolução das Áreas Específicas Totais dos Catalisadores Ir/Al₂O₃ ao longo das Etapas de Impregnação.

Suporte	Nº de impregnações	sólido	teor nominal de Ir (%)	área específica total (m ² /g)
alumina A	0	A	0	259
	1	A - 1	12,5	233
	2	A - 2	22,2	193
	3	A - 3	30,0	167
alumina B	0	B	0	250
	1	B - 1	12,5	197
	2	B - 2	22,2	181
	3	B - 3	30,0	148
alumina C	0	C	0	277
	1	C - 1	12,5	197
	2	C - 2	22,2	184
	3	C - 3	30,0	163

Constata-se nesta tabela que o aumento do número de impregnações, e consequentemente do teor metálico, levam a uma diminuição da área específica total. Tal comportamento, previsível, é devido essencialmente ao fato da porcentagem da massa de alumina no sólido diminuir de 100 para 70%, quando da última impregnação. Outro fator que pode contribuir de forma menos significativa para a queda desta área específica total é o bloqueio físico dos poros pelo metal. Como indicativo desses fatos, tem-se que as áreas específicas totais dos materiais com 30% de metal correspondem aproximadamente a 60% daquelas dos respectivos suportes.

Finalmente, cabe observar que o fato de todos os três catalisadores contendo 30% de irídio apresentarem praticamente a mesma área específica total, indica que a diminuição deste parâmetro, de aproximadamente 40%, foi independente das distribuições do volume de poros dos suportes.

4.3.2 Evolução do Volume Específico Total dos Poros Durante as Etapas de Impregnação

A tabela 4.3 apresenta os valores dos volumes específicos de poros e de suas distribuições por faixas de diâmetros, em função do aumento do teor metálico depositado sobre os três tipos de suportes.

Uma comparação dos resultados da tabela 4.3, entre os suportes e os respectivos catalisadores contendo 30% de metal, mostra que existem variações do volume específico de poros por faixa de diâmetros que excedem os 30%, valor este que pode ser imputado a redução da porção de massa do catalisador constituída exclusivamente por alumina (dados de densidade real na tabela 4.4 corroboram esta afirmação) Tal excesso, além dos 30%, pode ser

Tabela 4.3 - Evolução do Volume Específico de Poros Total ao longo das Etapas de Impregnação

sólido	Vp(d) ⁽¹⁾ (cm ³ /g)					Vp ⁽²⁾ (cm ³ /g)
	Faixa de diâmetros dos poros (nm)					
	1,0-6,3	6,4-10	10-100	100-1000	1000-5000	
A	0,14	0,17	0,11	0,22	-	0,64
A-1	0,13	0,19	0,09	0,18	-	0,59
A-2	0,09	0,17	0,09	0,16	-	0,51
A-3	0,09	0,13	0,12	0,13	-	0,47
B	0,10	0,39	0,08	0,14	0,10	0,81
B-1	0,08	0,21	0,07	0,07	0,11	0,54
B-2	0,07	0,17	0,12	0,04	0,09	0,49
B-3	0,05	0,12	0,11	0,07	0,06	0,41
C	0,19	0,26	0,02	-	-	0,47
C-1	0,13	0,23	0,02	-	-	0,38
C-2	0,07	0,23	0,02	-	-	0,32
C-3	0,08	0,19	0,02	-	-	0,29

(1) volume específico por faixa de diâmetros dos poros

(2) volume específico total dos poros

Tabela 4.4 - Densidade Real

sólido	densidade real (g/cm ³)
C	2,79
C-3	3,78
B	2,85
B-3	3,75

explicado por uma oclusão parcial de poros , que ocorreria principalmente naqueles de menor diâmetro.

A figura 4.1 mostra um achatamento das curvas dv/dr versus raio médio, que pode estar

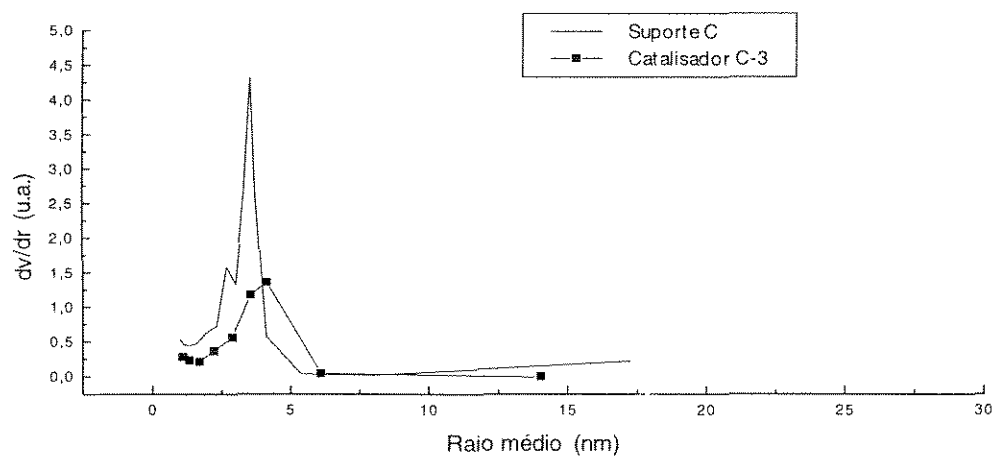
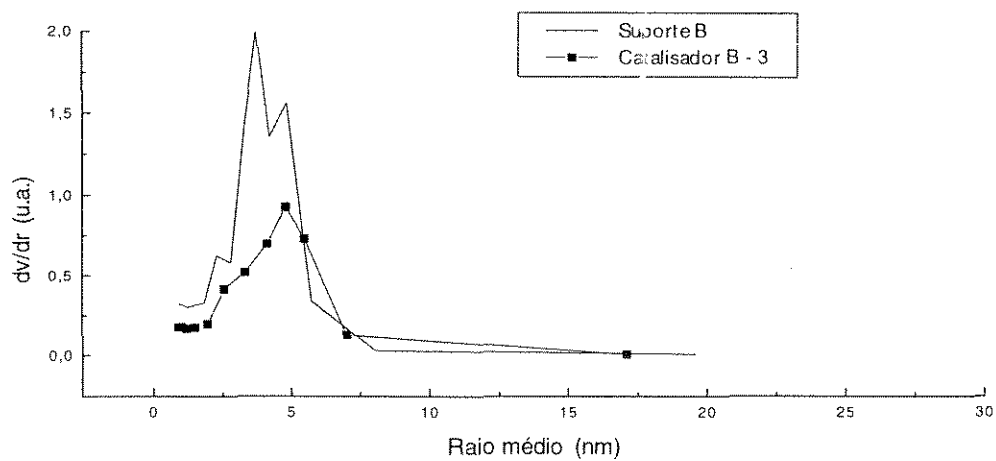
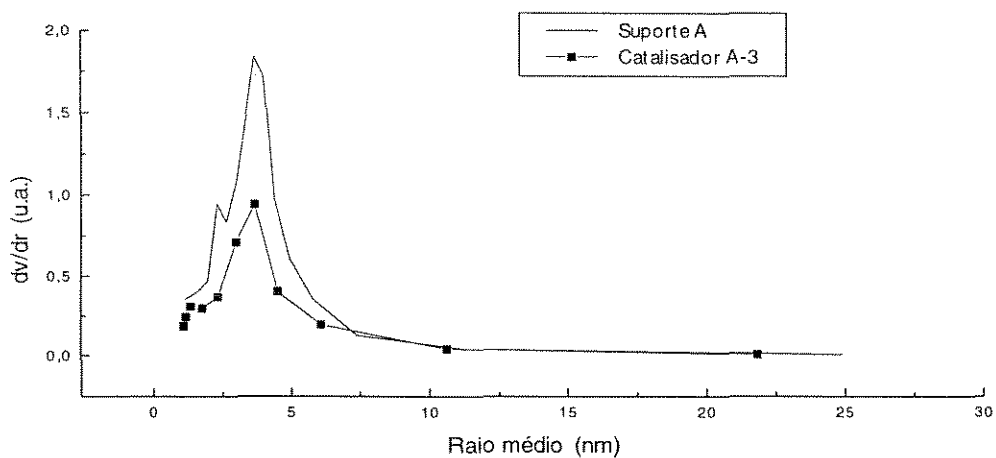


Figura 4.1 - Evolução da Mesoporosidade - Comparação dos Suportes com os Catalisadores Contendo 30% de Metal.

relacionado principalmente à diminuição da fração de massa do catalisador correspondente a alumina. Por outro lado, ligeiros deslocamentos dos máximos das curvas para a direita, poderiam estar relacionados ao bloqueio parcial dos poros de menor diâmetro.

4.3.3 Resistência Mecânica dos Suportes e dos Catalisadores 30% Ir/Al₂O₃

Os valores apresentados na tabela 4.5 revelam um aumento da resistência mecânica dos sólidos quando da introdução de 30% de metal nos mesmos. Este aumento de resistência mecânica é desejável, uma vez que o catalisador é submetido a condições extremamente severas durante seu emprego no micropropulsor. Conforme pode ser constatado na referida tabela, a introdução de 30% de irídio acarreta um aumento da resistência mecânica mais significativo no caso dos sólidos A - 3 e B - 3 e menor para o C - 3.

Tabela 4.5 - Resistência Mecânica dos Suportes e dos Catalisadores 30%Ir/Al₂O₃

Sólido	resistência mecânica(kgf/cm ²)	aumento de resistência(%)
A	5,40	
A-3	8,00	48
B	5,17	
B-3	7,86	52
C	5,77	
C-3	6,97	21

4.3.4 Evolução da Fase Metálica dos Catalisadores Ir/Al₂O₃ Durante as Etapas de Preparação

A tabela 4.6 apresenta os valores das áreas metálicas específicas (S_M), da dispersão (D) e dos diâmetros médios das partículas metálicas (d_p), obtidos por quimissorção de H₂ sobre os catalisadores Ir/Al₂O₃, tendo-se também os valores relativos ao catalisador Shell 405 para efeito de comparação.

Tabela 4.6 - Características da Fase Metálica dos Catalisadores Ir/Al₂O₃

catalisador	teor de Ir (%)	S_M (m ² /g _{cat})	D (%)	d_p (nm) ⁽¹⁾
SHELL 405	29,7	32,8	45,8	2,0
A-1	12,5	21,3	70,8	1,3
A-2	22,2	26,9	50,3	1,8
A-3	30,0	33,4	46,2	2,0
B-1	12,5	20,5	68,1	1,4
B-2	22,2	23,9	44,6	2,1
B-3	30,0	31,9	44,1	2,1
C-1	12,5	17,6	58,4	1,6
C-2	22,2	23,9	44,5	2,1
C-3	30,0	27,5	38,0	2,4

(1) - assumindo valores de $f = 5$ (cúbica) e $V_{esp} = 0,0446$ cm³/gIr

Pode-se concluir da tabela acima que:

- A área metálica específica aumenta com o teor de Ir, pois há mais metal depositado.
- A dispersão diminui com o teor de Ir, porque a partir da segunda impregnação pode estar ocorrendo uma menor interação precursor-suporte e/ou deposição de metal sobre metal.

- Os valores de diâmetro médio de partículas variam entre 1,3 nm (para o catalisador A-1) e 2,4 nm (para o catalisador C-3), havendo uma nítida tendência de aumento do tamanho de partícula metálica quando o teor de Ir passa de 12,5 para 22%, indicando que pode estar ocorrendo deposição de metal sobre metal e formação de novas partículas com diâmetros um pouco maior. Tal fenômeno é menos acentuado quando o teor de Ir passa para 30%.

- Os valores de dispersão metálica e de tamanho de partículas obtidos para os sistemas A-3 e B-3 são muito próximos aos do catalisador Shell 405, enquanto uma pequena diferença é observada para o sólido C-3. Tal diferença pode estar associada ao menor volume de poros da alumina C, a qual praticamente não apresenta poros com diâmetro acima de 10 nm.

- Os três catalisadores contendo 30% de Ir apresentam áreas metálicas específicas muito semelhantes, apesar dos volumes de poros e sua distribuição serem muito diferentes nos três suportes. Tal fato pode ser explicado pela distribuição uniforme de partículas de tamanhos muito semelhantes, sobre três suportes de mesma área específica total.

4.3.5 Distribuição dos Diâmetros Médios de Partículas Metálicas

As figuras 4.2 a 4.4 apresentam a distribuição dos diâmetros médios de partículas metálicas, determinada por MET, conforme descrito no item 3.3.5.

A análise das distribuições dos tamanhos de partículas obtidos revela que a evolução ao longo da preparação é bastante semelhante entre todas as séries de catalisadores (A,B e C), levando a considerar a possibilidade de existência de dois tipos de fenômenos durante as etapas de impregnação. O primeiro diz respeito à primeira etapa de impregnação, na qual haveria apenas a deposição de metal sobre o suporte com forte interação. O segundo se refere à segunda e terceira etapas de impregnação, onde ocorreria a deposição de metal sobre metal e

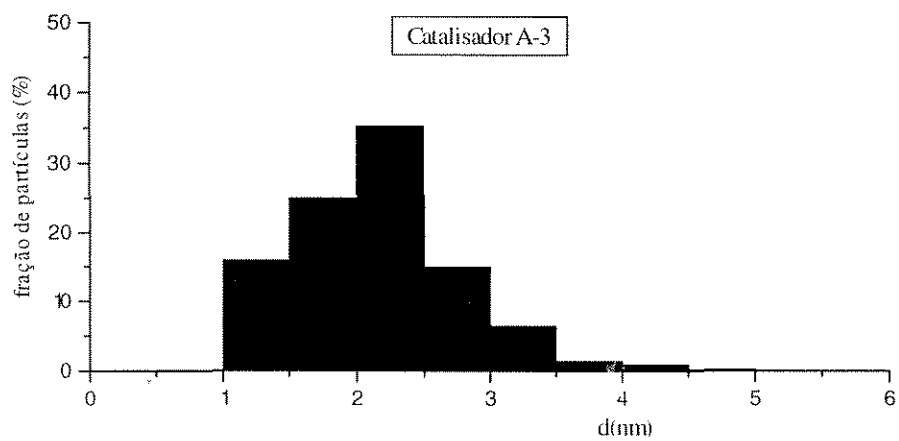
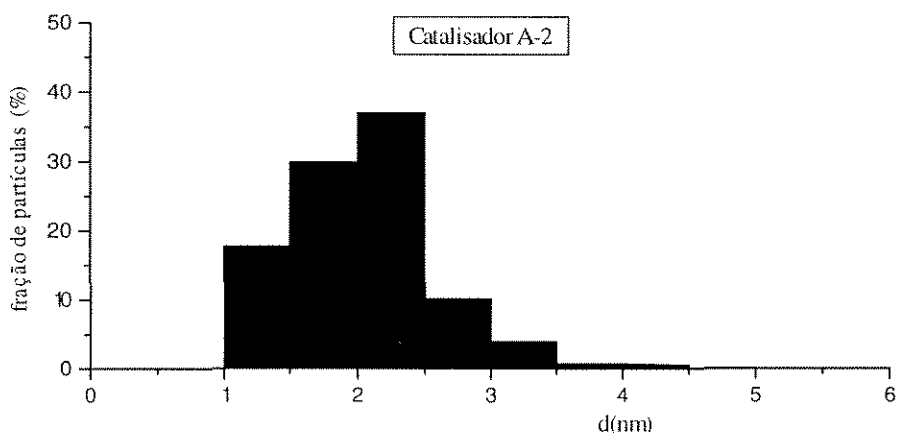
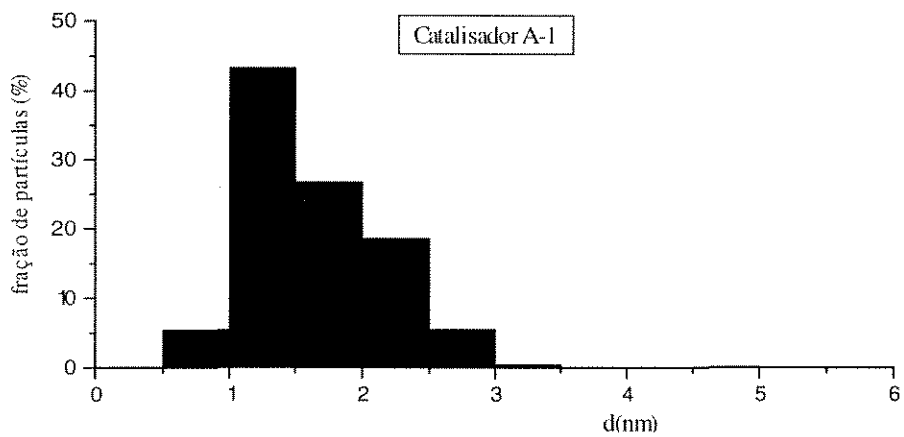


Figura 4.2 - Distribuição dos Diâmetros de Partículas nos Catalisadores da Série A

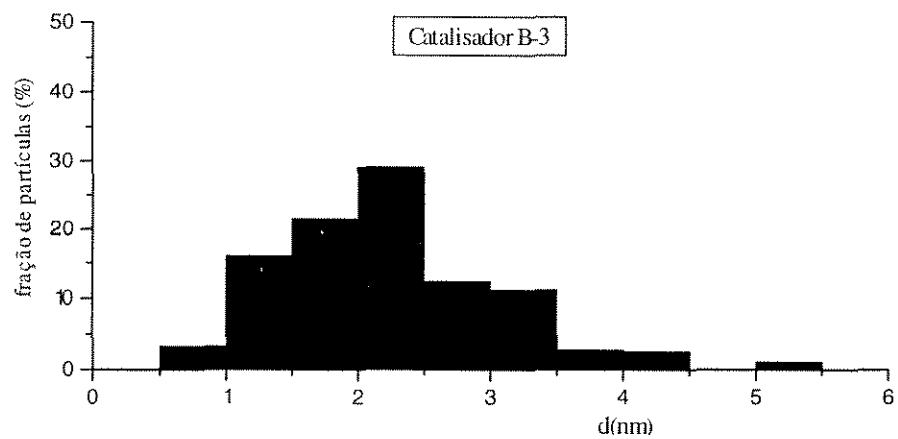
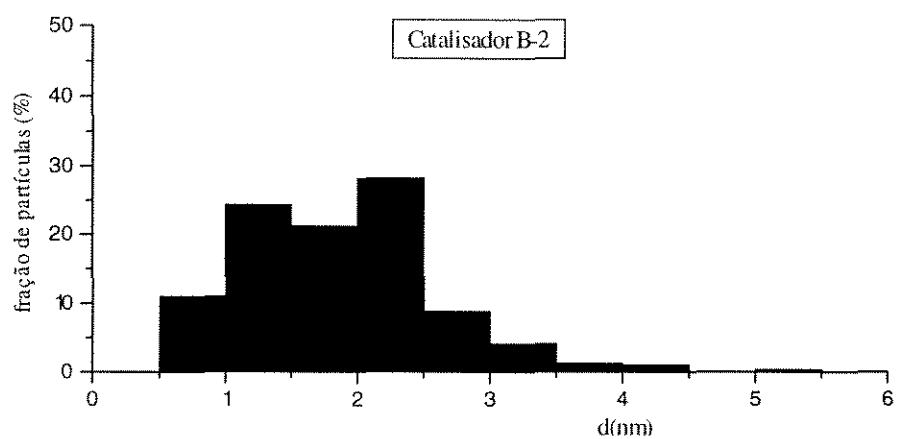
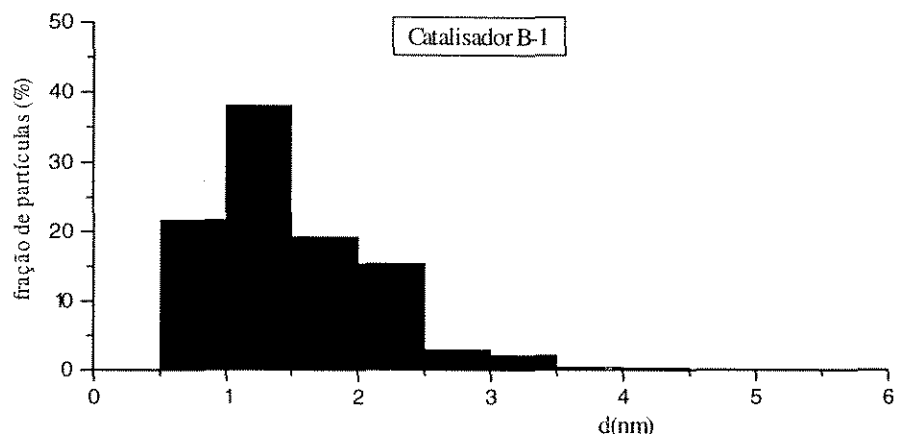


Figura 4.3 - Distribuição dos Diâmetros de Partículas nos Catalisadores da Série B

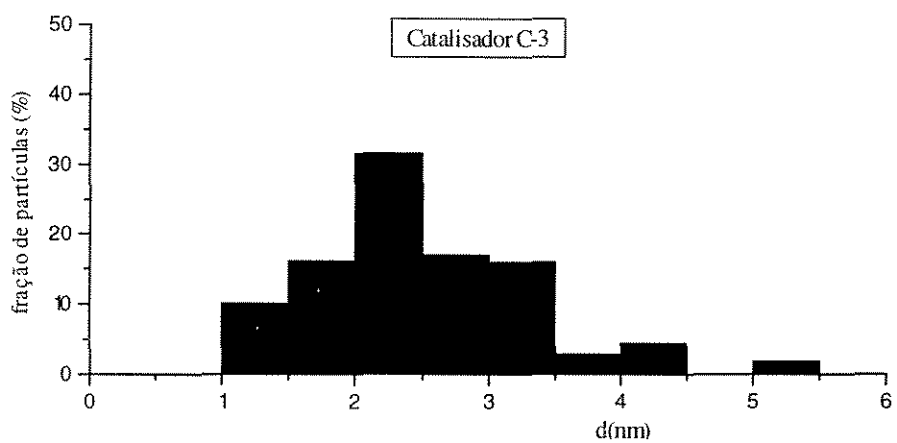
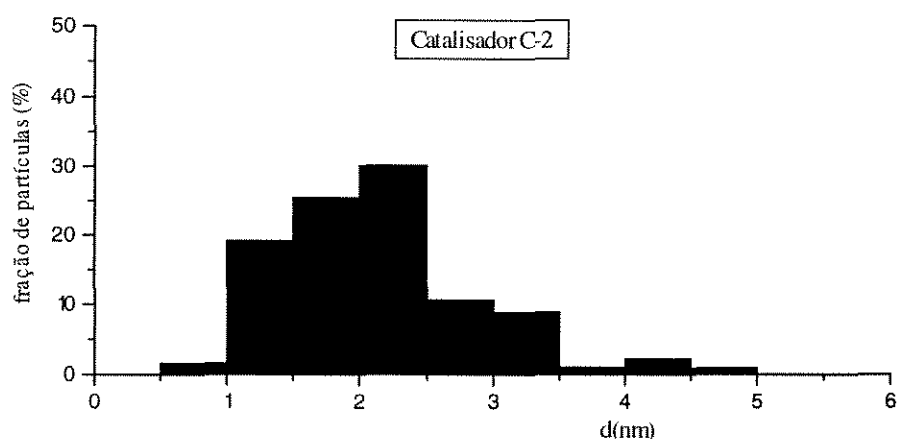
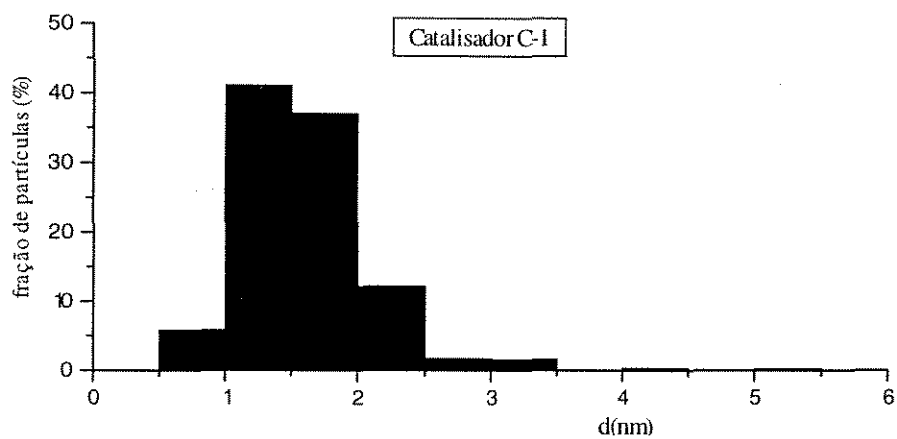


Figura 4.4 - Distribuição dos Diâmetros de Partículas nos Catalisadores da Série C

também sobre o suporte, o que provocaria inicialmente um aumento do diâmetro médio das partículas (2º impregnação) e, concomitantemente, formar-se-iam novas partículas metálicas em grande quantidade, o que tenderia a diminuir a taxa de crescimento do diâmetro médio das partículas na terceira impregnação. Além disso, os valores relativamente elevados de dispersão, mostrados na tabela 4.6, permitem supor que as partículas metálicas não são muito espessas, principalmente quando se sabe que, no caso da alumina, as mesmas tendem a ter o formato de semiesferas, dada a existência de interação entre o precursor metálico e o suporte, que persiste mesmo após a formação da fase metálica através do tratamento de redução sob hidrogênio (CUNHA (1995)).

A tabela 4.7 reúne os valores dos diâmetros médios das partículas de irídio, obtidos por quimissorção de H₂ e microscopia eletrônica de transmissão, para as três séries de catalisadores Ir/Al₂O₃. Os valores de diâmetros médios de partículas que mais se aproximam

Tabela 4.7 - Diâmetros Médios das Partículas Metálicas nos Sistemas Ir/Al₂O₃

catalisador	n ⁽¹⁾	$\bar{d}_{p(L)} \text{ (nm)}^{(2)}$	$\bar{d}_{p(A)} \text{ (nm)}^{(3)}$	$\bar{d}_{p(V)} \text{ (nm)}^{(4)}$	$\bar{d}_{p(QH)} \text{ (nm)}^{(5)}$
A-1	1184	1,7	1,9	2,0	1,3
A-2	1053	1,9	2,1	2,3	1,8
A-3	1498	2,2	2,3	2,5	2,0
B-1	2694	1,4	1,7	2,0	1,4
B-2	1716	1,8	2,2	2,5	2,1
B-3	2127	2,1	2,6	2,9	2,1
C-1	2120	1,5	1,7	2,0	1,6
C-2	1704	2,1	2,5	2,9	2,1
C-3	1900	2,4	2,8	3,1	2,4

(1) - n - número de partículas contadas; (2) - $\bar{d}_{p(L)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$; (3) - $\bar{d}_{p(A)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^2}{\sum n_i \cdot d_i}$;

(4) - $\bar{d}_{p(V)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2}$; (5) - $\bar{d}_{p(QH)}$ obtido por quimissorção de H₂.

daqueles obtidos por quimissorção de H_2 ($\bar{d}_{p(QH)}$), são os correspondentes a $\bar{d}_{p(L)}$. Contudo, pode-se observar que os valores de $\bar{d}_{p(A)}$ e $\bar{d}_{p(V)}$ não se afastam muito daqueles de ($\bar{d}_{p(QH)}$), o que pode ser devido à estreita distribuição dos diâmetros de partículas, conforme mostrado nos histogramas das figuras 4.2 a 4.4. Cabe ressaltar que as medidas de diâmetros médios de partículas obtidos por microscopia eletrônica de transmissão confirmam a correção daqueles provenientes das medidas de quimissorção de H_2 .

4.4 Desempenho dos Catalisadores 30%Ir/Al₂O₃ na Decomposição da Hidrazina em Micropropulsor

Conforme exposto no item 1.3, antes de partir para a preparação dos catalisadores bimetalícos Ir-Ru, havia a necessidade de testar os catalisadores 30%Ir/Al₂O₃ na reação de decomposição de hidrazina em micropropulsor, com o intuito de identificar o tipo de alumina mais promissora para ser empregado como suporte.

Para tanto, os três catalisadores 30%Ir/Al₂O₃ (A-3, B-3 e C-3), bem como o catalisador comercial Shell 405 tomado como referência foram avaliados em um micropropulsor de 2 Newtons, de acordo com o protocolo de testes já descrito no item 3.4. As figuras 4.5 a 4.12 apresentam os gráficos característicos dos testes realizados, obtidos através de um sistema de aquisição de dados acoplado à câmara de vácuo, onde os testes foram efetuados. Este sistema de aquisição, além de monitorar todo o teste, grava os valores relativos à pressão de câmara de estagnação, empuxo, temperatura do leito catalítico, pressão da linha de hidrazina e controle de vazão. Uma avaliação inicial dos resultados destes testes mostrou que todos os três catalisadores preparados no INPE apresentaram tempos de respostas ao início de

TESTE_104

12 Jan 1944

05:14:08

Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
 Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-10 - 20)
 Canal 4=EMPUXO (0 - 4)
 Canal 5=FLUXO (0 - 4)

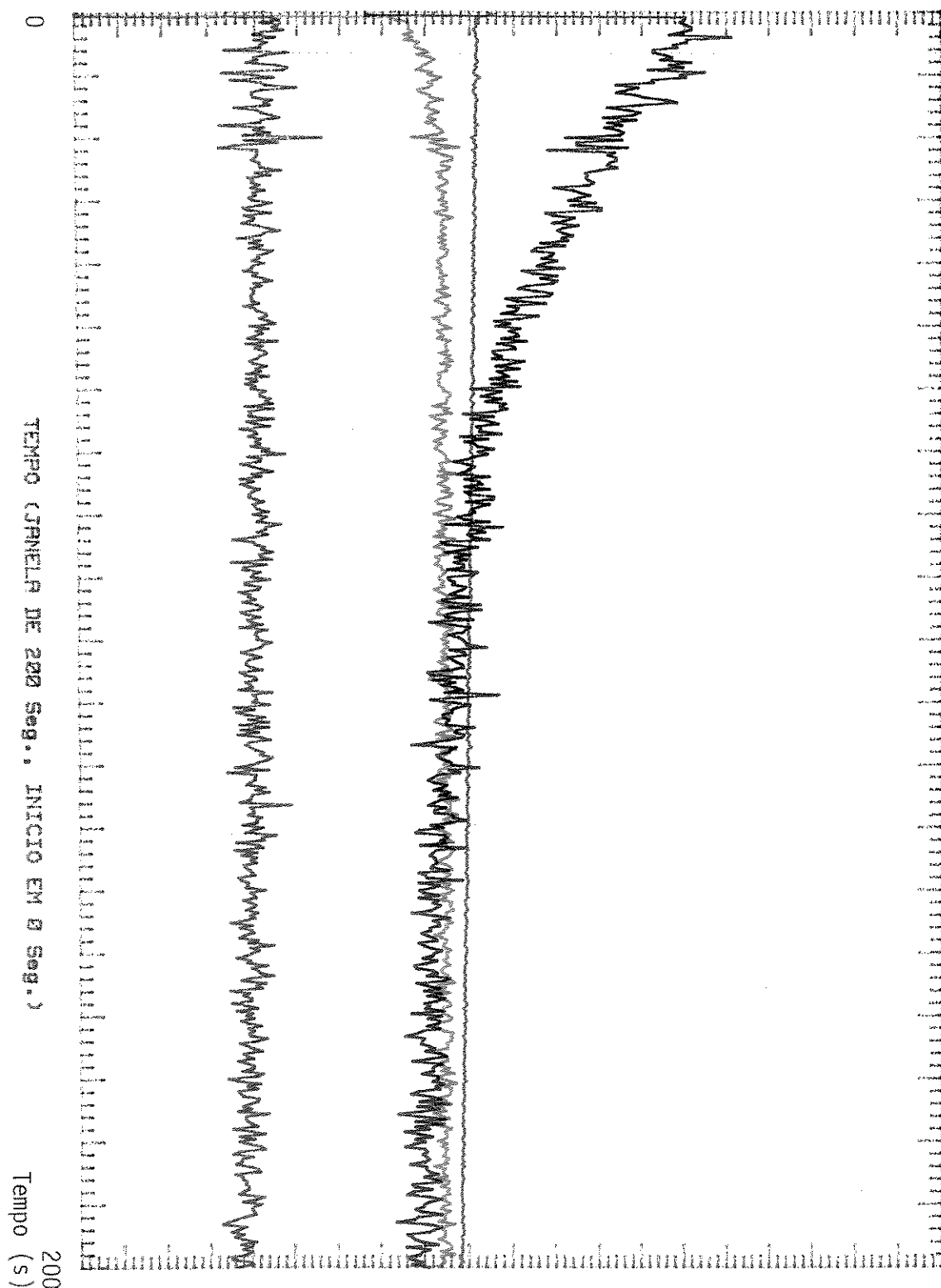


Figura 4.5 - Catalisador Shell 405 com Acionamento Contínuo

TESTE_103

12 Jan 1944

04:43:39

Canal 1=TEMPERATURA NO PROFILADOR (0 - 1000)
 Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
 Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (0 - 40)
 Canal 4=EMPUXO (0 - 4)

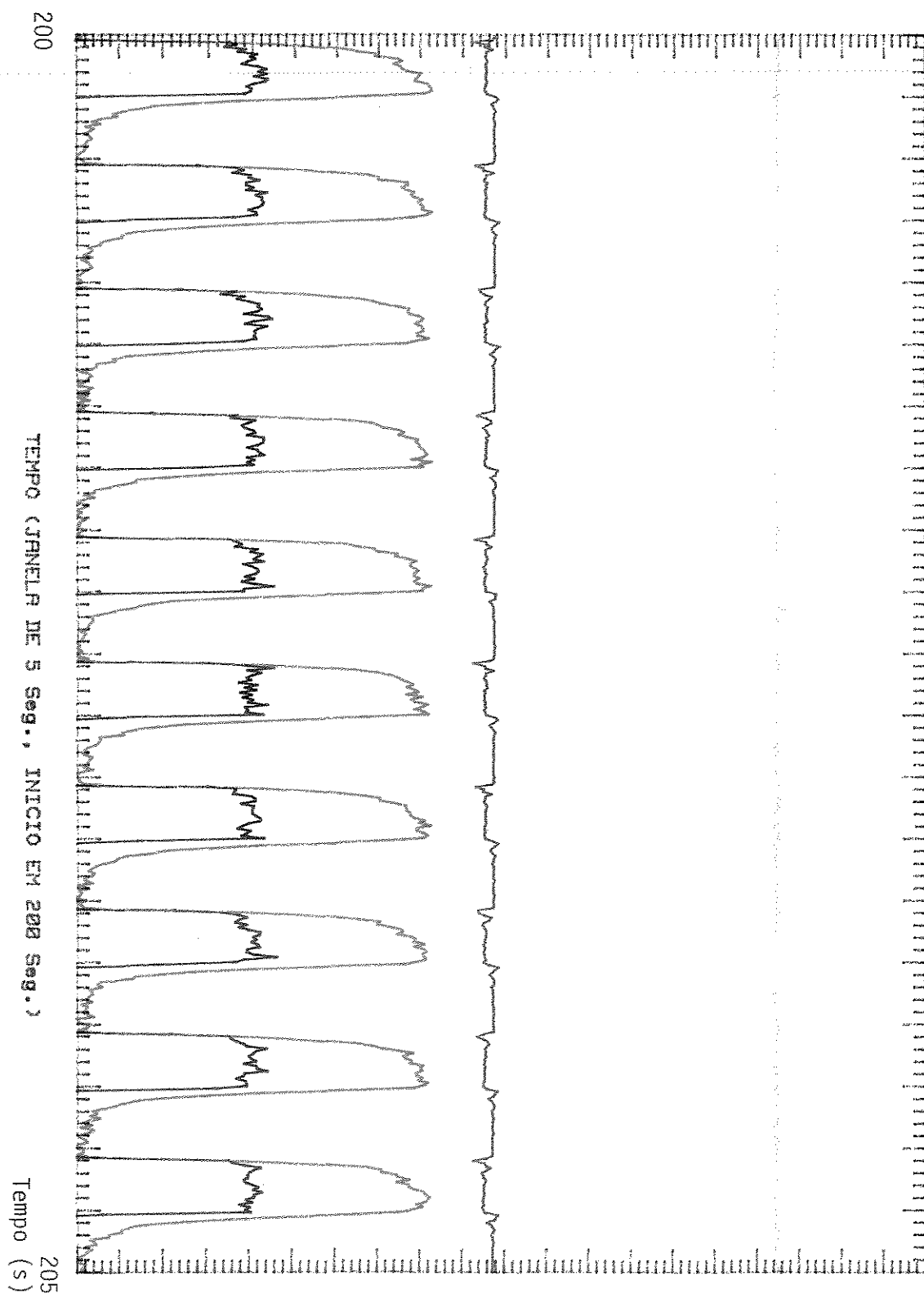


Figura 4.6 - Catalisador Shell 405 com Acionamento Pulsado

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
 Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
 Canal 3=PSAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-10 - 20)
 Canal 4=EMPUXO (0 - 4)
 Canal 5=FLUXO (0 - 4)

TESTE_134
 31 Jan 1944 12:38:55

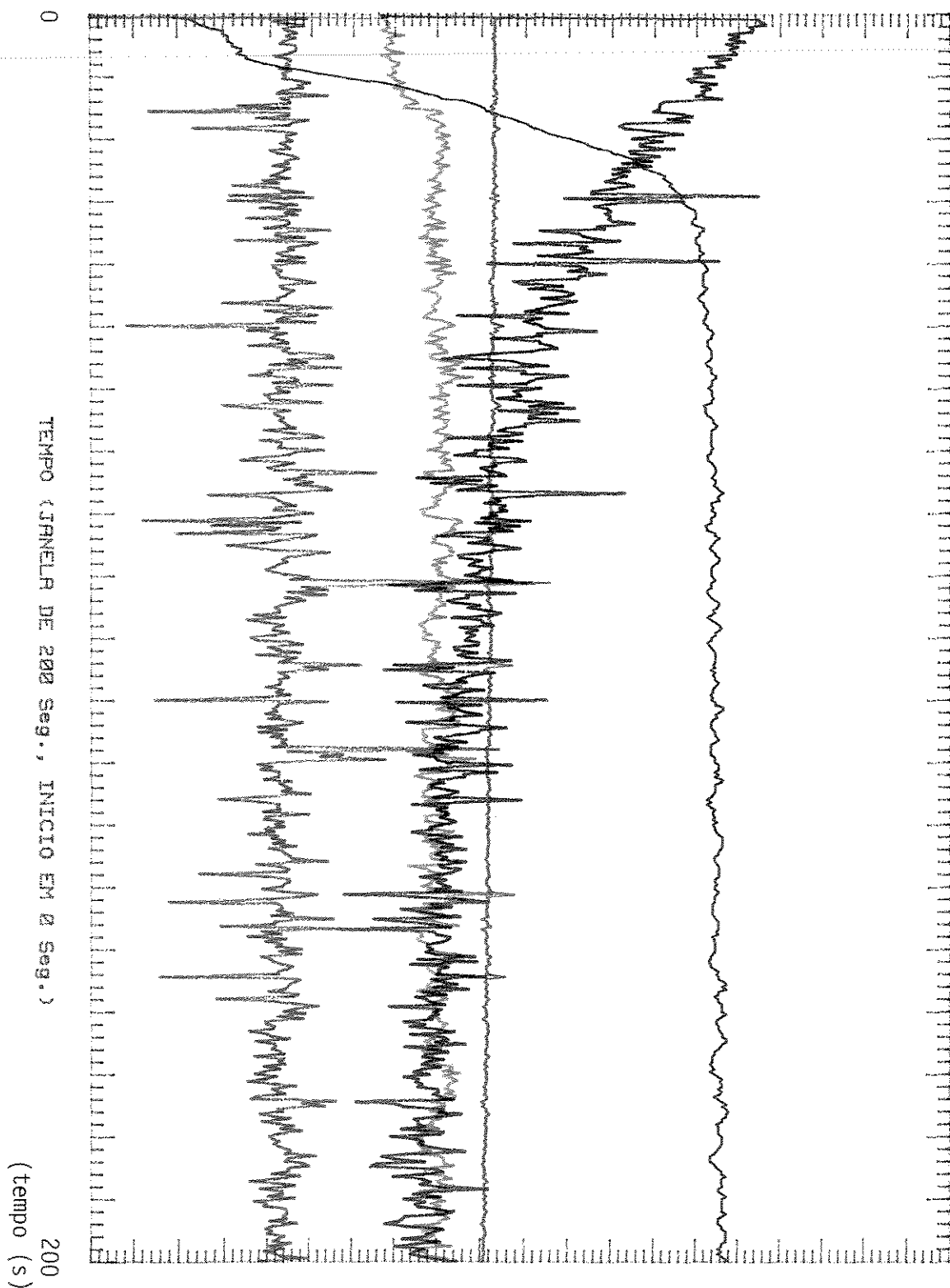


Figura 4.7 - Catalisador A-3 com Acionamento Contínuo

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
 Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
 Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (0 - 40)
 Canal 4=EMPUXO (0 - 4)

TESTE_131 31 Jan 1944 11:42:42

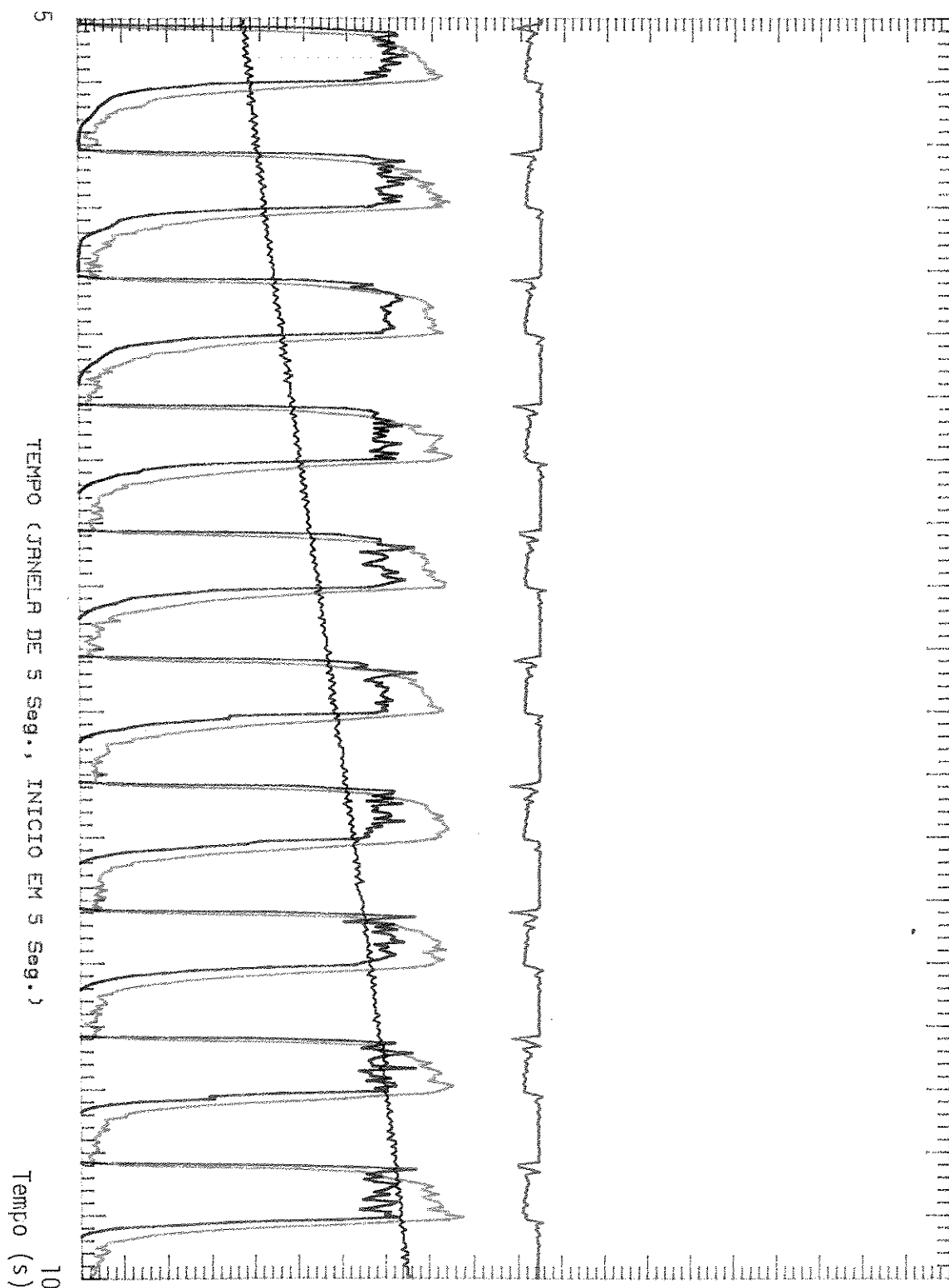


Figura 4.8 - Catalisador A-3 com Acionamento Pulsado

TESTE_114

1 Feb 1944

02:01:06

Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
 Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-10 - 20)
 Canal 4=EMPUXO (0 - 4)
 Canal 5=FLUXO (0 - 4)

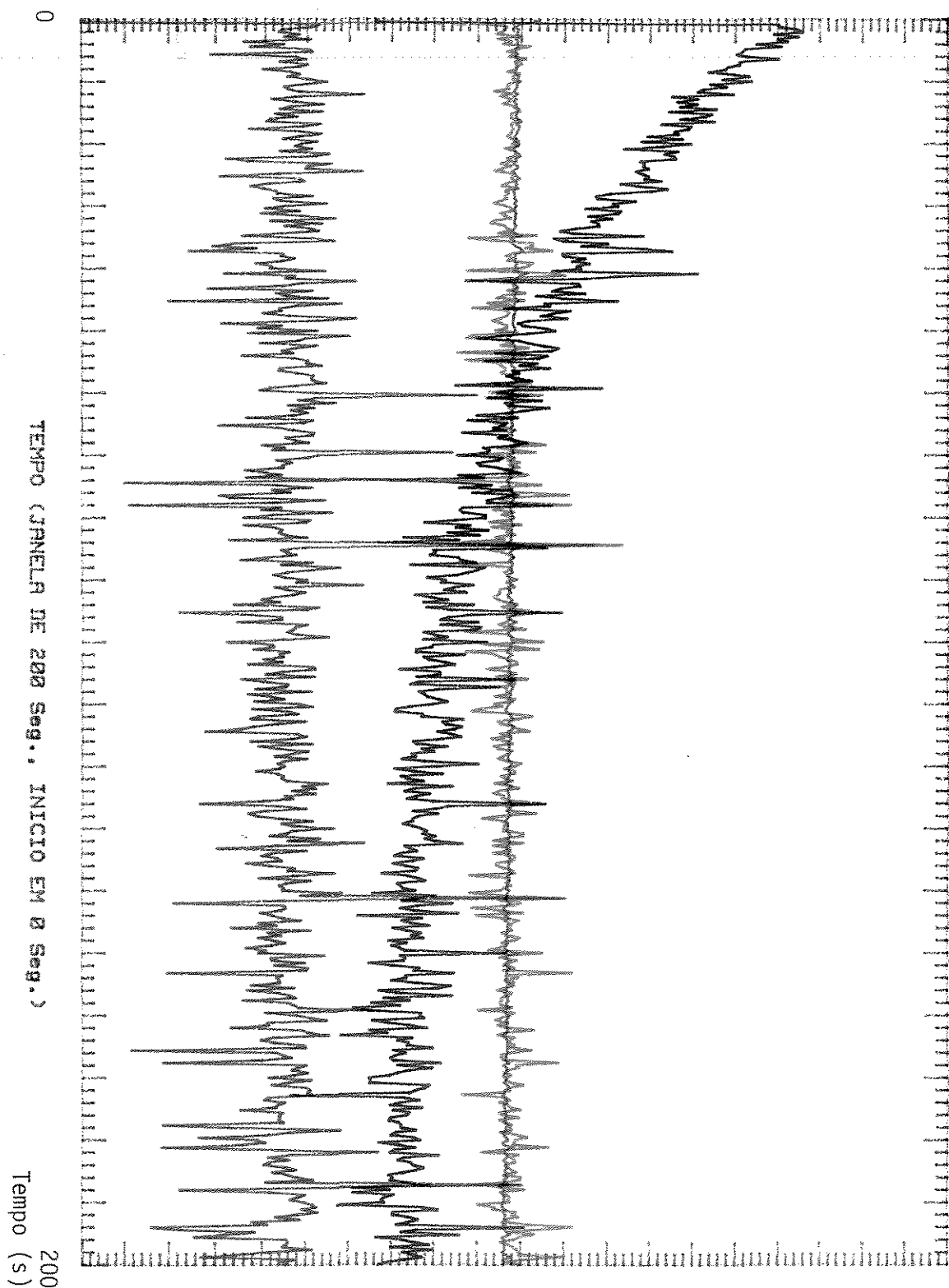


Figura 4.9 - Catalisador B - 3 com Acionamento Contínuo

TESTE_112

1 Feb 1944

01:24:26

Canal 1=TEMPERATURA DO PROPULSOR (0 - 1000)
 Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
 Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (0 - 40)
 Canal 4=EMPUXO (0 - 4)

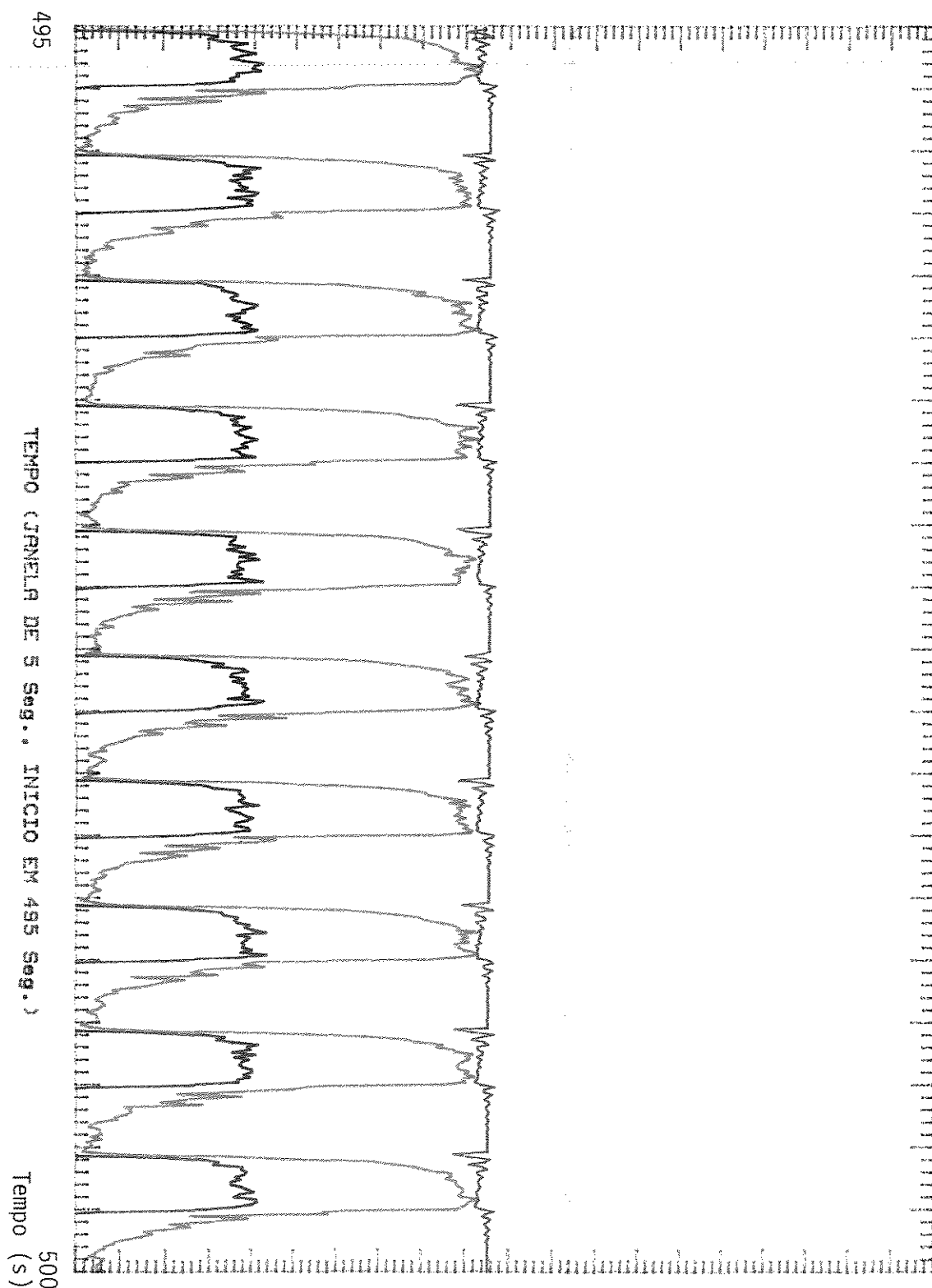


Figura 4.10 - Catalisador B - 3 com Acionamento Pulsado

TESTE_124

9 Feb 1944

05:43:29

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
 Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
 Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-15 - 25)
 Canal 4=EMPUXO (0 - 4)
 Canal 5=FLUXO (0 - 4)

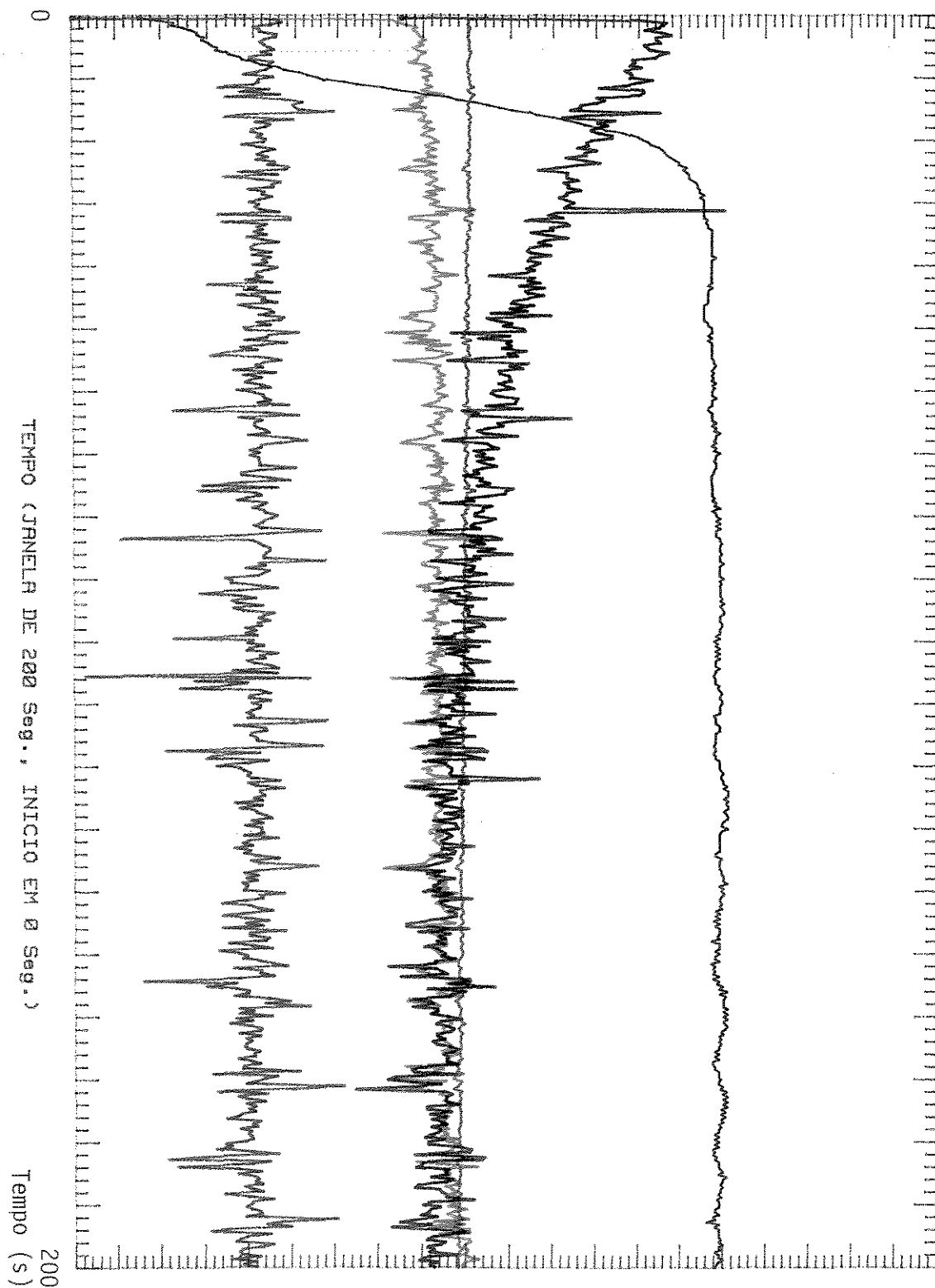


Figura 4.11 - Catalisador C - 3 com Acionamento Contínuo

TESTE_121

9 Feb 1944

04:24:05

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (0 - 40)
Canal 4=EMPUXO (0 - 4)

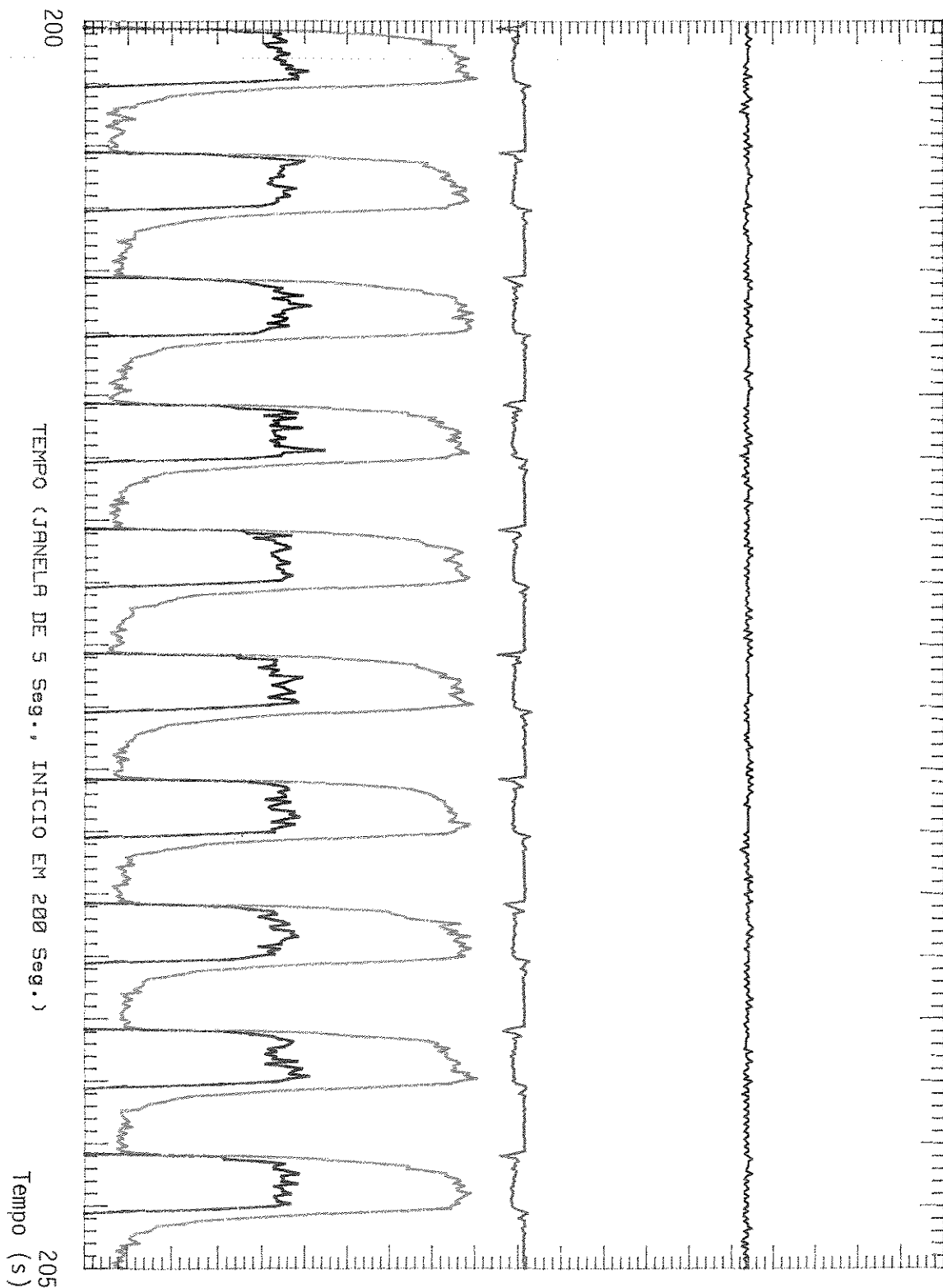


Figura 4.12 - Catalisador C - 3 com Acionamento Pulsado

decomposição da hidrazina, quando de partidas a 373 K, muito semelhantes e aproximadamente de 20 ms, sendo que este foi o mesmo tempo de resposta fornecido pelo catalisador comercial Shell 405. Tal fato indica que este parâmetro reacional é função do metal utilizado, irídio, sendo independente do método de preparação ou das propriedades texturais das aluminas empregadas.

Através das figuras 4.5, 4.7, 4.9 e 4.11 pode-se observar que, durante o último acionamento contínuo de 200 s, a pressão na câmara de estagnação permaneceu mais estável no teste realizado com o catalisador comercial, enquanto no caso dos três catalisadores preparados pelo LCP/INPE, há uma oscilação praticamente idêntica para os materiais em questão. Para os testes realizados com acionamento pulsado (figuras 4.6, 4.8, 4.10 e 4.12), não se observa diferenças significativas entre os quatro catalisadores testados, provavelmente devido às condições menos severas deste tipo de teste. A maior estabilidade observada para o catalisador comercial pode ser devida à maior regularidade das dimensões dos grãos desse catalisador, à melhor compactação do leito catalítico, à maior densidade real deste material e/ou, principalmente à maior cristalinidade da alumina (Reynolds RA-1) empregada como suporte.

A tabelas 4.8 resume os principais resultados relativos ao desempenho dos quatro catalisadores testados. De acordo com os valores obtidos, pode-se observar que :

- a pressão de linha de hidrazina, se não ajustada durante o teste, tende a diminuir ligeiramente, devido ao consumo do propelente contido no reservatório de hidrazina. Tal diminuição da pressão de linha acarreta numa concomitante queda na pressão da câmara de estagnação;

- as temperaturas iniciais e finais do propulsor parecem indicar que o Shell 405 conduz a

Tabela 4.8 - Resultados dos Testes em Micropropulsor dos catalisadores 30%Ir/Al₂O₃

catalisador	P _L ⁽¹⁾ (bar)	T _i P ⁽²⁾ (°C)	T _f P ⁽³⁾ (°C)	P _c ⁽⁴⁾ (bar)	E ⁽⁵⁾ (N)	Tiro ⁽⁶⁾
Shell 405	21,7	102	830	13,4	2,1	contínuo
	20,6	100	810	13,0	1,7	pulsado
	20,0	98	830	12,0	1,7	pulsado
	19,9	96	830	11,9	1,6	pulsado
	19,0	95	830	11,8	1,7	contínuo
A - 3	21,5	107	790	14,3	2,0	contínuo
	21,0	113	770	14,1	1,8	pulsado
	20,4	123	760	13,6	1,6	pulsado
	19,8	122	760	13,4	1,5	pulsado
	19,8	118	735	13,4	1,7	continuo
B - 3	21,4	100	770-	14,0	1,9	contínuo
	20,6	103	770	14,0	2,0	pulsado
	19,8	109	760	13,6	1,9	pulsado
	21,5	104	750	14,5	2,0	pulsado
	20,6	105	730-	14,2	2,0	continuo
C - 3	21,3	106	790	14,0	2,0	contínuo
	20,6	112	780	13,5	1,8	pulsado
	20,0	109	770	13,3	1,8	pulsado
	19,4	108	770	12,9	1,7	pulsado
	18,8	107	750	14,2	2,0	contínuo

(1) - Pressão de linha de hidrazina; (2) - Temperatura inicial do propulsor

(3) - Temperatura final do propulsor; (4) - Pressão da câmara de estagnação;

(5) - Empuxo; (6) - Modalidade de acionamento

uma maior temperatura final do leito catalítico ao longo dos testes;

- Os valores de pressão de câmara de estagnação e de empuxo são muito semelhantes para todos os materiais, girando em torno de 14 bar e de 2 Newtons, respectivamente.

Desta forma, os resultados obtidos, através dos testes realizados no micropropulsor,

permitiu concluir que os três catalisadores preparados pelo LCP/INPE apresentam desempenhos muito semelhantes, nas condições empregadas neste estudo, sendo próximos ao desempenho observado para o catalisador comercial Shell 405 à exceção da estabilidade da pressão de câmara de estagnação.

4.5 Caracterização dos Catalisadores 30%Ir/Al₂O₃ após os Testes no Micropropulsor

4.5.1 Perda de Massa nas Partículas dos Catalisadores

A tabela 4.9 apresenta os valores de perda de massa das partículas dos catalisadores ocorrida durante os testes no micropropulsor. Cabe observar que tal perda de massa é um fenômeno esperado, dadas as condições severas de variação de temperatura do leito catalítico, de pressão da câmara de estagnação, do forte impacto sobre o sólido provocado pela injeção de hidrazina e do próprio atrito entre as partículas do catalisador.

Observa-se na tabela em questão que a massa carregada de cada catalisador é função da sua densidade real, sendo que os materiais A-3 e B-3, por apresentarem um grande volume de

Tabela 4.9 - Perda de Massa dos Catalisadores 30%Ir/Al₂O₃ durante os Testes no Micropropulsor

catalisador	massa carregada (g)	% perda de massa	perda de massa (g)
SHELL 405	1,01772	3,7	0,03776
A-3	0,64766	9,8	0,06356
B-3	0,64841	10,2	0,06598
C-3	0,89275	10,0	0,08942

macroporos, foram aqueles que ocuparam o leito catalítico com menor massa.

Os resultados revelam que o catalisador Shell 405 foi aquele que apresentou a menor perda de massa (cerca de 4%), enquanto os materiais preparados pelo LCP/INPE apresentaram uma perda em torno de 10%. A perda de massa do catalisador durante os testes em micropropulsor, por ser um parâmetro importante, uma vez que está relacionada à estabilidade de funcionamento do sistema propulsivo a médio e longo prazo, ressalta a superioridade do catalisador Shell 405.

4.5.2 Área Específica Total

A tabela 4.10 reúne os valores obtidos para as áreas específicas totais dos catalisadores 30%Ir/Al₂O₃, antes e após os testes no micropropulsor. De acordo com os resultados, pode-se observar que todos os catalisadores sofrem uma diminuição de suas áreas específicas totais durante os testes (entre 11 e 34% de seus respectivos valores iniciais).

Tabela 4.10 - Áreas Específicas Totais (S_g) dos Catalisadores 30% Ir/Al₂O₃ Antes e

Após os Testes em Micropropulsor

catalisador	$S_g(m^2/g)$		diferença (%)
	antes do teste	após o teste	
Shell 405	114	102	11
A - 3	167	119	28
B - 3	148	121	18
C - 3	163	108	34

Dentre os três materiais preparados pelo LCP/INPE, o catalisador B-3 apresenta a menor perda de área, seguida pelos materiais A-3 e C-3. Já o catalisador comercial Shell 405 destaca-

se novamente, apresentando uma queda de área de apenas 11%, o que pode ser estar relacionado à melhor qualidade da alumina RA-1, uma vez que esta é constituída por macrocristais. A diminuição da área específica total durante os testes pode também ser provocada pelo alargamento e por destruição dos poros do catalisador, provocado pelo fluxo de hidrazina e de seus produtos de decomposição nas condições de elevadas temperaturas e pressão, bem como a uma possível oclusão de poros, provavelmente, devido à uma sinterização dos mesmos com a evolução da estrutura cristalina do suporte.

4.5.3 Distribuição do Volume de Poros Específico

A tabela 4.11 permite comparar as evoluções dos volumes de poros específicos e de suas distribuições, para os catalisadores contendo 30% de irídio, ocorridas durante os testes em micropropulsor.

Tabela 4.11 - Porosidade dos Catalisadores 30% Ir/Al₂O₃ Antes e Após os Testes em

Micropropulsor

catalisador	Situação	Volume específico de poros (cm ³ /g)					Vp ⁽¹⁾ (cm ³ /g)
		Faixa de diâmetros dos poros (nm)					
		1,0-6,3	6,4-10	10-100	100-1000	1000-5000	
A-3	antes	0.09	0.13	0.12	0.13	-	0.47
	depois	0.04	0.06	0.19	0.14	-	0.43
B-3	antes	0.05	0.12	0.11	0.07	0.06	0.41
	depois	0.04	0.05	0.19	0.04	0.04	0.36
C-3	antes	0.07	0.19	0.02	-	-	0.28
	depois	0.03	0.06	0.13	-	-	0.22
Shell 405	antes	0.08	0.02	0.05	0.01	-	0.16
	depois	0.05	0.04	0.06	-	-	0.15

(1) - volume específico total dos poros

As quedas observadas do volume poroso total de todos os sistemas, resultados estes que estão de acordo com a diminuição de área específica total verificada para os mesmos, ficaram abaixo de 22%, sendo que a mais significativa foi apresentada pelo material C-3. Tal fato pode ser devido às maiores limitações de difusão neste material, já que a ausência de macroporos no mesmo pode provocar enormes gradientes de pressão no interior dos poros, levando a um colapso dos mesmos, principalmente quando do início de cada acionamento no micropropulsor. Com efeito, pode-se verificar que para o material C-3 há uma diminuição no volume poroso na faixa de 1 a 10 nm, acompanhada de um aumento expressivo do volume poroso na faixa de 10 a 100 nm, conforme evidenciado pela figura 4.13 (d). Um comportamento semelhante é apresentado pelo catalisador A-3 (ver figura 4.13 (b)), e, de forma menos significativa pelos catalisadores B-3 e Shell 405. Tais resultados sugerem que a reação de decomposição de hidrazina ocorre, inicialmente no interior dos poros de menores diâmetros, e as grandes pressões de gases ali desenvolvidas provocam a sua destruição, gerando poros maiores.

Como principal conclusão deste estudo, tem-se que os materiais A-3 e C-3 são aqueles que mais se afastam do comportamento do catalisador Shell 405, cujas propriedades se aproximam às do material B-3 (figuras 4.13 (a) e (c)).

4.5.4 Área Metálica Específica

A evolução da fase metálica (área metálica específica e diâmetro de partícula) dos catalisadores contendo 30%Ir/Al₂O₃, durante os testes em micropropulsor, são mostradas na tabela 4.12.

Pode-se constatar que as medidas de quimissorção de hidrogênio indicam que todos os

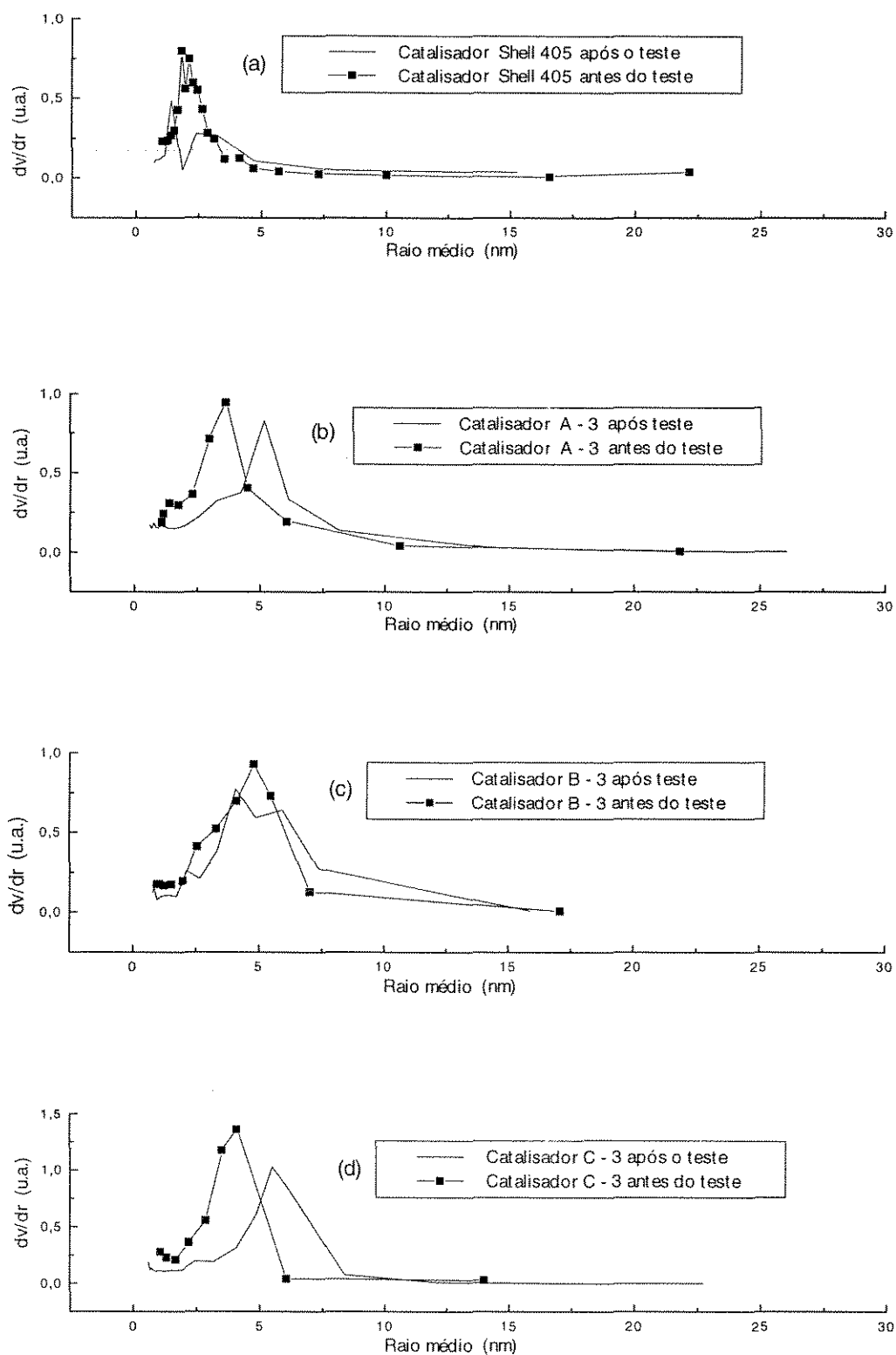


Figura 4.13 - Evolução de Mesoporosidade dos Catalisadores 30%Ir/Al₂O₃ e Shell 405
Durante os Testes em Micropropulsor

Tabela 4.12 - Evolução da Fase Metálica dos Catalisadores 30%Ir/Al₂O₃ Durante os Testes em Micropropulsor

catalisador	antes do teste		após o teste	
	$S_M^{(1)}$ (m ² /g)	$\bar{d}_p$ (nm) ⁽²⁾	$S_M^{(1)}$ (m ² /g)	$\bar{d}_p$ (nm) ⁽²⁾
Shell 405	32,8	2,0	23,9	2,8
A - 3	33,4	2,0	21,1	3,2
B - 3	31,9	2,1	24,7	2,7
C - 3	27,5	2,4	17,4	3,8

(1) - S_M - área metálica específica;

(2) - Diâmetro médio de partículas

catalisadores apresentaram perdas expressivas de área metálica específica, entre 23 e 40%. O catalisador B-3 foi o mais estável, seguido de perto pelo catalisador comercial, enquanto os outros catalisadores preparados, A-3 e C-3, sofreram a mesma perda de área específica metálica (aproximadamente 40%). Cálculos de diâmetros de partículas metálicas mostraram que os catalisadores apresentaram significativos aumentos desses diâmetros(entre 30 e 60%). Os materiais B3 e Shell 405 foram os que tiveram o menor crescimento percentual, enquanto os outros catalisadores, A-3 e B-3, apresentaram aumentos de diâmetro da ordem de 60%. Tal diminuição na área metálica e consequente aumento do diâmetro de partícula poderiam ser imputados, em princípio, a três fatores distintos: sinterização do metal, perda de metal (por erosão da superfície externa dos grãos durante o acionamento do micropropulsor) e oclusão do metal nos poros, que podem se fechar durante os testes (sinterização do suporte). A discussão sobre as hipóteses levantadas serão realizadas no capítulo 6, tendo por base os resultados da caracterização dos catalisadores monometálicos

contendo 30% de irídio ou de rutênio, empregados como referências para a avaliação dos catalisadores bimetálicos.

Contudo, no presente momento, cabe destacar a menor perda de área metálica específica e o menor aumento do diâmetro de partícula no caso do catalisador B-3.

4.6 Conclusões Parciais

Visto que os desempenhos dos catalisadores 30%Ir/Al₂O₃ nos testes de decomposição de hidrazina em micropropulsor, quer em regime pulsado, quer em regime contínuo, se revelaram muito semelhantes para todos os materiais preparados, tal parâmetro não pode ser levado em consideração para a seleção da alumina a ser empregada na preparação dos sistemas Ir-Ru. Contudo, através da análise dos resultados da caracterização dos mesmos, realizada antes e após os testes em micropropulsor, pode-se concluir que a natureza do suporte tem um papel determinante. No que se refere à área específica total dos catalisadores, o sistema C-3 levou à maior perda de área, o que pode estar relacionado a ausência de macroporosidade na alumina empregada em sua preparação. Por outro lado, apesar de todos os catalisadores apresentarem significativas perdas de área metálica específica, bem como aumento de diâmetro de partícula metálica, o catalisador B-3 foi o que apresentou a maior estabilidade em relação a esses parâmetros, de forma muito semelhante à do catalisador comercial Shell 405.

Os materiais A-3 e B-3 apresentaram os menores valores de perda de massa no micropropulsor. Tal propriedade parece estar relacionada à degradação mecânica do catalisador, sendo que o sólido C-3 (sem macroporosidade) foi o que se degradou de forma mais significativa, pois apresentou maior perda de massa.

Face às conclusões expostas, decidiu-se optar pelo emprego da alumina B como suporte dos catalisadores à base de Ir-Ru/Al₂O₃ e dos monometálicos contendo 30% de metal, a serem tomados como referências. É importante ressaltar que tendo em vista a necessidade de uma certa quantidade dessa alumina B para a sequência dos estudos, um novo lote da mesma (denominado de D) foi preparado e suas propriedades texturais serão apresentadas no item 5.4.1.

Os resultados obtidos com os catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃ serão apresentados e discutidos a seguir.

Capítulo 5

Caracterização dos Catalisadores à Base de Ir-Ru/Al₂O₃

5.1 Introdução

Para a utilização de catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃ em sistemas micropropulsivos, como eventuais substitutos dos catalisadores Ir/Al₂O₃, recomenda-se que o teor metálico total depositado sobre o suporte seja da ordem de 30% em peso. No entanto, diversas questões referentes a esses materiais ainda não foram estudadas. Entre elas, as consideradas mais importantes, que serão objeto de análise e discussão deste capítulo, são:

- qual o melhor método de preparação desses catalisadores? (impregnação sucessiva ou coimpregnação);
- a partir de que teor metálico poderá ocorrer a formação de partículas bimetálicas?;
- existem diferenças entre a composição de superfície e a composição nominal nesses materiais?;
- existe interação Ir-Ru e/ou metal - suporte?

Além dessas questões de caráter fundamental, outras envolvendo aspectos tecnológicos necessitam ser respondidas, notadamente no que se refere à estabilidade desses materiais durante o acionamento do micropropulsor, relacionando-a às suas propriedades físicas e

químicas. As perguntas relativas ao desempenho e evolução dessas propriedades serão respondidas no capítulo 6.

Como citado na revisão bibliográfica, o interesse em estudar este assunto foi despertado pelo trabalho de ARMSTRONG *et al.* (1978B), os quais investigaram o emprego de catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ em sistemas micropropulsivos de satélites. Por envolver uma patente, é compreensível que muitas informações de interesse tenham sido omitidas, levando-nos a formular as questões relacionadas anteriormente.

Por sua vez, CRUZ (1992) procurou desenvolver o estudo desses materiais, limitando-se, no entanto, a catalisadores com teores metálicos totais de até 18%, ao método de preparação por impregnações sucessivas incipientes, bem como à utilização de uma alumina comercial (A 201) como suporte.

Tendo em vista a estratégia de comparar os resultados obtidos no presente estudo com aqueles dos referidos trabalhos, optou-se por empregar a alumina comercial A 201 na preparação (coimpregnação) dos catalisadores contendo teores metálicos totais de 2 e 10%. Além disso, os catalisadores com teores metálicos totais de 18%, preparados por CRUZ (1992), foram estudados empregando-se técnicas de caracterização não utilizadas pelo autor. Finalmente, os catalisadores com teores metálicos totais de 30%, preparados neste estudo com a alumina D, foram caracterizados.

5.2 Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ com Teor Metálico Total de até 10%

CRUZ (1992) constatou que o método de preparação por impregnações sucessivas não

conduziu à formação de partículas bimetálicas, no caso de catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ contendo teores metálicos totais de 2 e 4%, mas que tais partículas seriam formadas para sistemas com teores metálicos totais de 10%. Visando verificar se o método de preparação por coimpregnação poderia levar à formação de partículas bimetálicas para teores abaixo de 10%, decidiu-se estudar duas séries de sólidos, preparados por ambos os métodos, contendo respectivamente teores metálicos totais de 2 e 10%.

A tabela 5.1 apresenta os teores metálicos nominais das duas séries de catalisadores estudadas (porcentagem em peso), preparados por impregnações sucessivas (simbolizados pela letra S) ou por coimpregnação (simbolizados pela letra C). Para melhor elucidar o código utilizado nos catalisadores bimetálicos, pode citar-se como exemplo o catalisador 2C11. Este catalisador foi preparado pelo método de coimpregnação, sendo que contém um teor metálico total de 2% com razão mássica Ir/Ru igual a 1/1.

Tabela 5.1 - Composições Nominais dos Catalisadores Ir-Ru das Séries 2 e 10%

Método de Preparação						
Impregnações Sucessivas ⁽¹⁾				Coimpregnação		
Série	Catalisador	Ir (%)	Ru (%)	Catalisador	Ir (%)	Ru (%)
2 %	2S10	2,0	0,0			
	2S31	1,5	0,5	2C31	1,5	0,5
	2S11	1,0	1,0	2C11	1,0	1,0
	2S13	0,5	1,5	2C13	0,5	1,5
	2S01	0,0	2,0			
10 %	10S10	10,0	0,0			
	10S31	7,3	2,3	10C31	7,3	2,3
	10S11	5,0	5,0	10C11	5,0	5,0
	10S13	2,3	7,3	10C13	2,3	7,3
	10S01	0,0	10,0			

(1) - catalisadores preparados por CRUZ (1992)

5.2.1 Velocidades Específicas na Reação de Hidrogenação do Benzeno

Neste tipo de estudo, a reação de hidrogenação do benzeno foi utilizada como uma técnica de caracterização, visando obter informações sobre uma possível interação metálica Ir-Ru, originada pela formação de partículas bimetálicas na superfície dos catalisadores.

A tabela 5.2 reúne os dados obtidos, representados em forma de gráfico na figura 5.1, para uma melhor visualização e interpretação dos mesmos. Os resultados revelam que, com

Tabela 5.2 - Velocidades Específicas (V_0) na Reação de Hidrogenação de Benzeno a 333 K-
Séries 2 e 10%

Método de Preparação				
Impregnações Sucessivas			Coimpregnação	
Série	Catalisador	$V_0 \times 10^{-18}$ (1)	Catalisador	$V_0 \times 10^{-18}$ (1)
2 %	2S10	1,9		
	2S11	1,5	2C11	2,4
	2S11	0,7	2C11	1,8
	2S13	0,4	2C13	2,7
	2S01	0,2		
10 %	10S10	11		
	10S31	21	10C31	20
	10S11	15	10C11	26
	10S13	4,7	10C13	9,7
	10S01	1,6		

(1) - moléculas de $C_6H_{12}/s.g_{(cat)}$

relação a impregnação sucessiva, o método da coimpregnação conduz a ganhos expressivos na atividade específica para todos os catalisadores bimetálicos, à exceção do caso dos sistemas 10C31 e 10S31. Cabe ressaltar que, de acordo com o observado por CRUZ (1992), quando

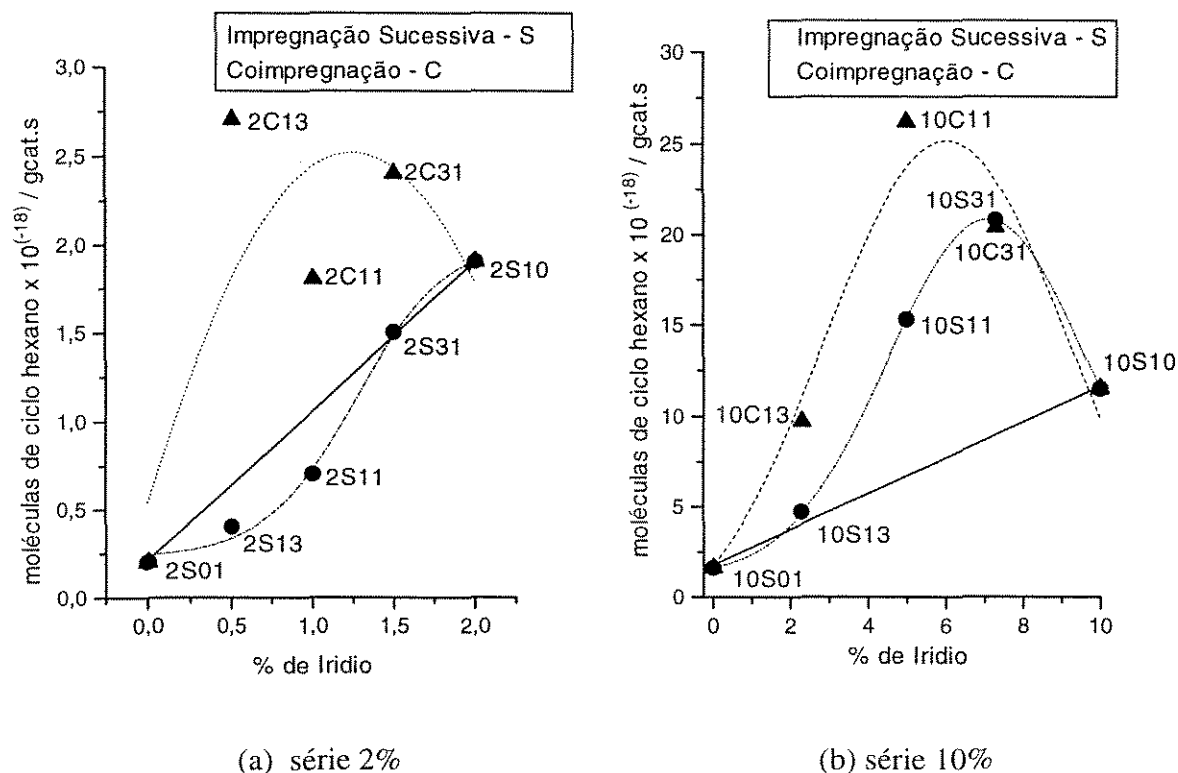


Figura 5.1 - Influência da Composição sobre a Velocidade Específica da Reação de Hidrogenação do Benzeno a 333 K - Séries 2 e 10%

utilizou o método de impregnações sucessivas, os catalisadores bimetálicos com teor de 2% (figura 5.1(a)) e o catalisador 10S13 da série 10% (figura 5.1(b)) mostraram atividades correspondentes àquelas que poder-se-ia esperar de simples misturas físicas de catalisadores monometálicos com as respectivas composições, não havendo, portanto, indicação de interação metálica no caso apontado.

A hipótese da existência de tal interação é reforçada quando se compara os valores de energia de ativação na reação de hidrogenação do benzeno, obtidos entre 303 K e 333 K, para os catalisadores 10S10 e 10C11, e entre 281 K e 296 K para o material 10S11. Enquanto os catalisadores contendo apenas Ir ou Ru apresentam valores de E_a de 45 kJ/mol e 51 kJ/mol, respectivamente, ao catalisador 10C11 correspondeu um valor de 37 kJ/mol. Este valor mais

baixo indicaria que o ganho de atividade estaria ligado efetivamente à interação entre Ir e Ru.

Tais resultados levam a crer que o método da coimpregnação é mais efetivo para promover a interação metálica Ir-Ru. Tal suposição está de acordo com os resultados obtidos por CHAKRABARTY *et al.* (1986) e LECLERC *et al.* (1979), que atribuíram as variações ocorridas na atividade dos catalisadores bimetálicos a uma interação entre os dois metais.

5.2.2 Frequência de Rotação na Reação de Hidrogenação do Benzeno e Dispersão Metálica

Normalmente, o emprego de frequências de rotação é mais conclusivo com relação ao das velocidades específicas, quando se compara as atividades de diferentes catalisadores. Portanto, os resultados da caracterização por quimissorção de H_2 foram utilizados para o cálculo das frequências de rotação (FR_0), na reação de hidrogenação do benzeno, e da dispersão no caso da série de 10% (tabela 5.3).

Pelos resultados apresentados na tabela 5.3, dois fatos distintos chamam atenção. No caso dos catalisadores bimetálicos, nota-se que a quantidade de hidrogênio quimissorvido por unidade de massa catalítica tende a diminuir à medida que o teor de Ru cresce, comportamento já observado para catalisadores Ir-Ru/SiO₂ preparados por coimpregnação (HAMADA, 1986; SAYMEH, 1986). Além disso, os valores de frequência de rotação são muito maiores nos catalisadores bimetálicos (entre 0,15 e 0,42 s⁻¹) do que aqueles relatados na literatura, nas mesmas condições experimentais, para outros elementos do grupo VIII, tais como Ir, Rh e Pt que variam entre 0,05 e 0,1 s⁻¹, aproximadamente. Por outro lado, o valor de frequência de rotação obtido para o catalisador 10S01, contendo apenas Ru, foi de 0,048 s⁻¹,

Tabela 5.3 - Frequências de Rotação (FR₀) a 333 K e Dispersão Metálica - Série 10%

catalisador	Y x 10 ⁻¹⁹ (1)	FR ₀ (s ⁻¹) (2)	Dispersão(%)
10S10	17,7	0,065	56
10S31	7,4	0,28	20
10C31	8,8	0,23	24
10S11	6,5	0,23	14
10C11	6,3	0,42	14
10S13	3,1	0,15	6,1
10C13	4,5	0,22	8,9
10S01	3,4	0,048	5,7

(1) - número de átomos de H adsorvidos irreversivelmente/massa do catalisador(g)

(2) - Frequência de Rotação (FR₀= V₀/Y)

resultado este considerado compatível com os da literatura. A figura 5.2 permite visualizar melhor os efeitos da composição dos catalisadores sobre a frequência de rotação na reação de hidrogenação do benzeno. Assim, os maiores valores de frequência de rotação apresentados pelos catalisadores bimetálicos reforçam a hipótese da existência de interação metal-metal, conforme exposto anteriormente. Outro aspecto a ser considerado é aquele relativo à quantificação do número de sítios por quimissorção de H₂. Com efeito, os resultados da caracterização através de MET efetuadas por CRUZ (1992), para os catalisadores preparados por impregnações sucessivas, mostraram que os valores de dispersão da fase metálica são maiores do que indicaram os valores obtidos por quimissorção de H₂. Por exemplo, as dispersões dos catalisadores 10S31, 10S11 e 10S01, por MET, foram respectivamente de 32%, 25% e 27%, valores estes superiores àqueles apresentados na tabela 5.3 (20%, 14% e 5,7%). A discrepância dos resultados obtidos por MET e por quimissorção de H₂, torna-se cada vez mais significativa à medida que aumenta o teor de Ru no catalisador. O mesmo fenômeno foi observado com os catalisadores preparados por coimpregnação, para os quais a

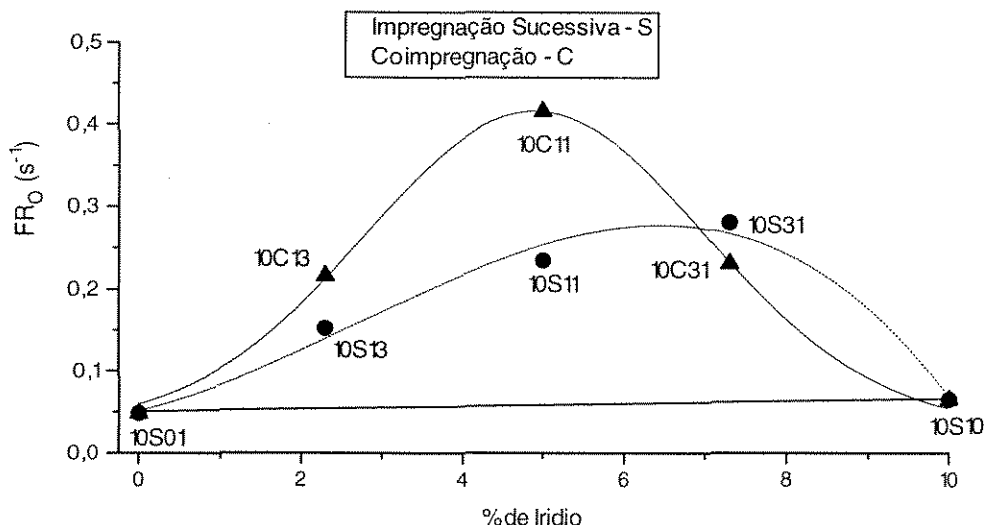


Figura 5.2 - Influência da Composição sobre a Frequência de Rotação da Reação de Hidrogenação do Benzeno a 333 K - Série 10%

microscopia eletrônica de transmissão levou a valores maiores de dispersão, quando comparados com aqueles fornecidos pela quimissorção. Assim, por exemplo, por microscopia os catalisadores 10C31, 10C11 e 10C13 apresentaram dispersões de 41%, 28% e 38%, respectivamente, enquanto que por quimissorção de H₂ obteve-se dispersões de 24%, 14% e 8,9%. As frequências de rotação, calculadas a partir da dispersão obtida por MET, para o caso dos catalisadores 10C31, 10C11 e 10C13, conduziu a valores de 0,13; 0,20 e 0,05 s⁻¹. Esses valores são muito mais próximos daqueles obtidos nas mesmas condições reacionais com Ir (DAVID (1995)), Rh (FONSECA(1997)) e Pt (PEREIRA(1996)) e, apesar da diferença com relação aos valores obtidos por quimissorção de H₂ (respectivamente 0,23; 0,42 e 0,22), confirmam o fato de um aumento da frequência de rotação no caso da existência de interação metal-metal.

No caso do catalisador 10%Ru/Al₂O₃, como explicar que a frequência de rotação mostrada na tabela 5.3, apresente um valor esperado, sabendo-se que o número de sítios por

quimissorção é cinco vezes menor do que aquele que seria obtido por MET? A possível causa para tal fenômeno pode estar ligada a hipótese de que apenas os átomos de Ru superficiais que adsorvem irreversivelmente o H_2 participam também da reação de hidrogenação do benzeno, enquanto que os demais átomos de Ru existentes na superfície sofreriam algum tipo de influência do cloro residual, tornando-os inativos, quer para adsorção do H_2 quer para a reação de hidrogenação.

No caso dos materiais bimetálicos, as medidas de quimissorção de H_2 parecem subestimar o número de sítios ativos, levando a valores de FR_0 na hidrogenação do benzeno excessivamente altos. Pode-se supor que a presença de Ir nesses materiais favoreceria a participação de um maior número de átomos expostos na hidrogenação do benzeno, mas não eliminando o efeito do cloro, durante as medidas de quimissorção de H_2 .

Tais hipóteses parecem estar de acordo com os trabalhos citados anteriormente no capítulo 2, nos quais relatou-se o papel do cloro nos catalisadores de Ru suportados Assim, NARITA *et al.* (1987), os quais afirmam que medidas de quimissorção de H_2 , realizadas à temperatura ambiente, em catalisadores de Ru suportados parcialmente reduzidos, podem levar a uma quantificação falsa da quantidade de metal exposto, levando a valores subestimados. Outros autores, como LU & TATARCHUK (1987A,B), constataram que a eletronegatividade dos átomos de cloro (pré-adsorvidos sobre Ru/Al_2O_3) parecem diminuir a densidade eletrônica local na superfície dos átomos de Ru. Como consequência, tem-se uma menor quantidade de hidrogênio quimissorvido à temperatura ambiente, obtendo-se valores iguais a cerca da metade do real. WU *et al.* (1992) prepararam catalisadores Ru/SiO_2 a partir de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$, que continham cloro residual após tratamento de redução sob fluxo de hidrogênio. Medidas de quimissorção de H_2 , realizadas tanto pelo método volumétrico como por RMN, indicaram uma redução na capacidade de adsorção de

H₂ associada à presença de cloro residual, que pode ser eficientemente removido por lavagens sucessivas com água quente. A diminuição da capacidade de quimissorção de H₂ com o aumento do teor de cloro residual sugere que seria possível envenenar completamente a superfície de Ru com uma cobertura de cloro de aproximadamente 76%. O efeito do cloro residual no deslocamento do pico de ressonância, relativo à adsorção de hidrogênio no Ru, bem como mudanças no tempo de relaxamento, indicam uma interação eletrônica entre as espécies de cloro e o Ru, podendo resultar num enfraquecimento da ligação H-Ru_s. Tal efeito pode causar um aumento na razão de hidrogênio adsorvido reversivelmente/irreversivelmente.

5.2.3 Análise Calorimétrica Durante a Redução à Temperatura Programada

A figura 5.3 apresenta os perfis de fluxo de calor obtidos durante a RTP de catalisadores das séries de 10%, previamente oxidados a 500 K.

A comparação das temperaturas onde são observados os picos de fluxo de calor para os catalisadores preparados por impregnações sucessivas, sugere que o Ir está promovendo a redução do Ru, sendo que o mesmo está dificultando a redução do Ir. Comportamento semelhante é observado para os catalisadores preparados pelo método da coimpregnação.

5.2.4 Estudo da Força de Adsorção do Benzeno

A técnica de caracterização por TDP do benzeno foi empregada para alguns catalisadores da série 10%, visando obter informações adicionais que permitissem melhor compreender a natureza dos sítios ativos nos catalisadores, notadamente quanto à força de adsorção do benzeno. Os resultados obtidos são mostrados na figura 5.4.

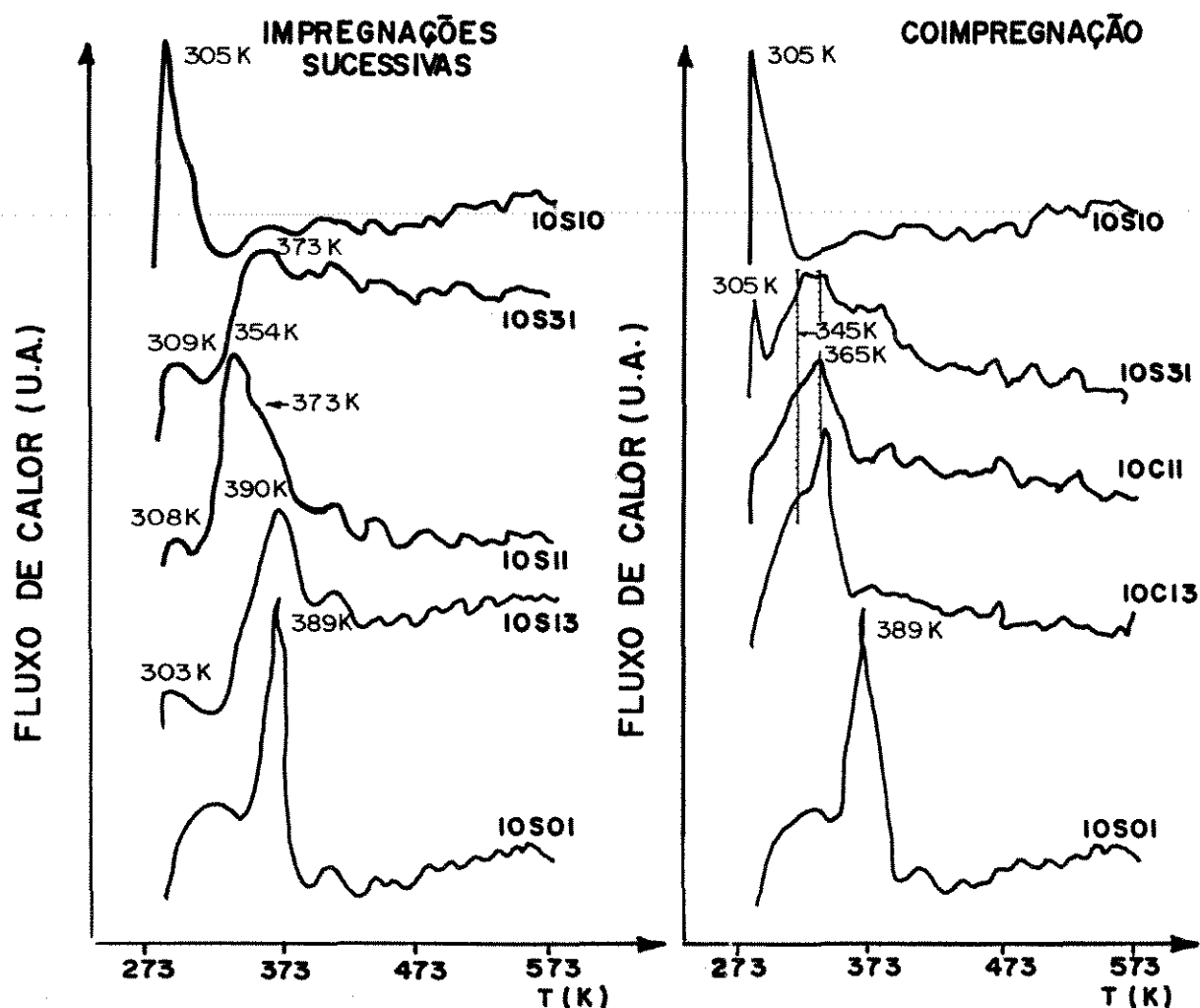


Figura 5.3 - Perfis de Fluxo de Calor durante a RTP - Séries de 10%

Os resultados revelam que a adsorção do benzeno nas partículas metálicas dos catalisadores bimetálicos (10S11 e 10C11), preparados respectivamente pelos métodos de impregnação sucessiva e coimpregnação, diferem não apenas entre si mas também em relação aos catalisadores monometálicos (10S10 e 10S01). A dessorção do benzeno sobre Ru (sistema 10S01) ocorre apresentando dois picos com máximos em torno de 318 K e 380 K, enquanto que no caso do Ir (sistema 10S10) um pico principal com máximo a 335 K. Por outro lado, a comparação dos catalisadores 10S11 e 10C11 mostra que o primeiro, além de apresentar um menor deslocamento do primeiro pico (313 K), possui ainda o segundo pico de dessorção a

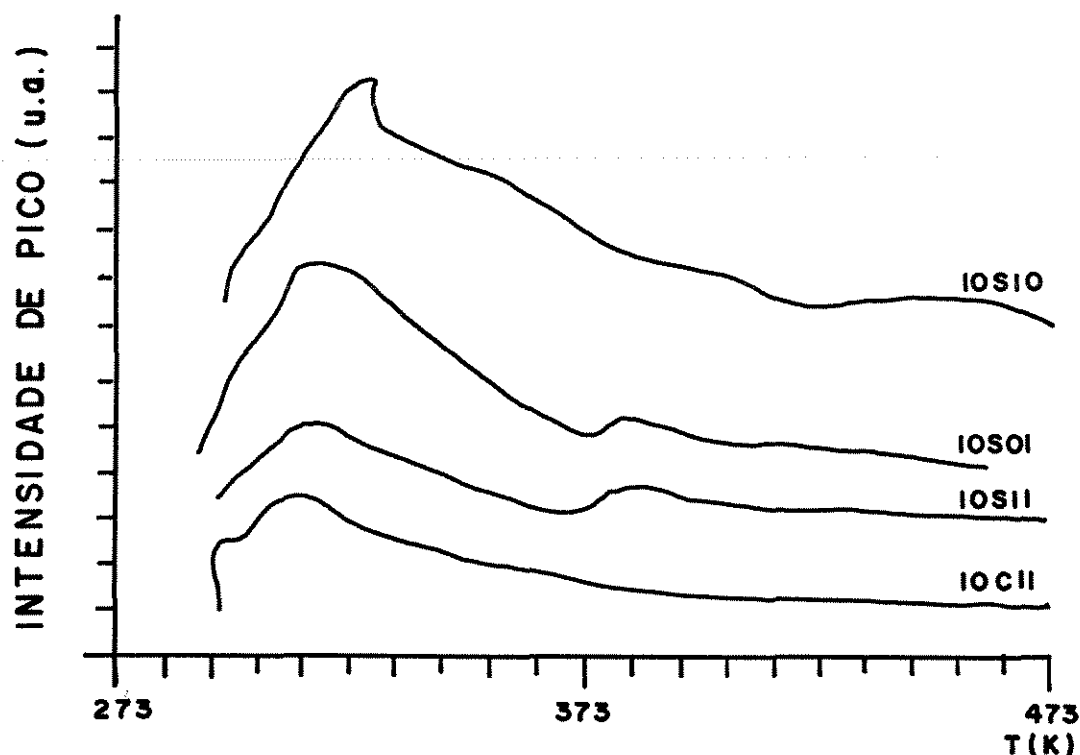


Figura 5.4 - Perfis de TDP de Benzeno - Série 10%

380 K, característico do Ru, o que sugere a existência de segregação deste metal no catalisador. Já o catalisador 10C11 apresenta apenas um pico a uma temperatura mais baixa (308 K), o que pode estar associado à formação de partículas bimetálicas, sem segregação do Ru, o que poderia justificar um aumento de FR_0 observado com relação aos sistemas monometálicos.

5.3 Catalisadores Ir-Ru/ Al_2O_3 com Teor Metálico Total de 18%

A finalidade do estudo desta série de catalisadores contendo 18% de teor metálico total, preparada por CRUZ (1992), foi a de complementar o trabalho efetuado por esse autor, através da caracterização da composição superficial das partículas metálicas desses

catalisadores, empregando as quimissorções de H₂ e de O₂, segundo metodologia proposta por HAMADA (1986).

A tabela 5.4 apresenta os teores metálicos nominais e a razão atômica Ru/Ir dos diferentes catalisadores bimetálicos da série.

Tabela 5.4 - Composição Nominal dos Catalisadores da Série 18%

catalisador	Ir(%)	Ru(%)	Ru/Ir
18S10	18,2	0,0	0,00
18S31	13,4	4,3	0,61
18S11	9,1	9,1	1,90
18S13	4,3	13,4	5,93
18S01	0,0	18,2	-

5.3.1 Estudo da Fase Metálica por Quimissorção de H₂ e O₂

A tabela 5.5 apresenta os resultados das medidas de quimissorção de H₂ e de O₂ sobre os catalisadores mono e bimetálicos contendo um teor metálico total de 18%.

Tabela 5.5 - Resultados de Quimissorção de H₂ e de O₂- Série 18%

catalisador	H/M ^(a)	O/M ^(b)	O/H ^(c)	D(%) ^(d)	X _(s) (%) ^(e)	X _(t) (%) ^(f)
18S10	0,54	0,35	0,64	54,	0	0
18S31	0,18	0,14	0,80	18	13	38
18S11	0,11	0,17	1,5	11	76	66
18S13	0,076	0,13	1,8	7,6	96	86
18S01	0,072	0,13	1,8	7,2	100	100

(a) - H/(Ir+Ru); (b) - O/(Ir+Ru); (c) - O/Metal na superfície; (d) - Dispersão

(e) -fração de átomos de Ru na superfície; (f) - fração nominal de átomos de Ru no catalisador

Inicialmente, pode-se observar que a razão entre a quantidade de hidrogênio quimissorvido e o número total de átomos metálicos (razão H/M) diminui, à medida que o teor de Ru no catalisador cresce, de acordo com o comportamento observado na literatura (HAMADA, 1986; SAYMEH, 1986), que pode ser atribuído a uma baixa dispersão do Ru e/ou à redução parcial deste metal. Neste caso, convém ressaltar que segundo CUNHA (1995) não há variação da estequiometria de quimissorção H/Ir, qualquer que seja a dispersão ou o diâmetro médio de partículas deste último metal. Por sua vez, as razões atômicas O/M diferem daquelas H/M, o que indica que as estequiometrias de adsorção dos dois gases sobre os metais em questão são diferentes. As razões O/H aumentam à medida que o teor de Ru nos catalisadores cresce até o valor 13,4% (como hipótese de cálculo tomou-se que as estequiometrias de $H/Ru_{(s)}$ e $H/Ir_{(s)}$ iguais à unidade, por serem estes os valores citados na literatura (AGEEV & IONOV, 1973; GOODWING, 1981; KUBICA & OKAL, 1981). Com relação ao oxigênio, encontram-se na literatura as razões $O/Ru_{(s)} = 2$ (KUBICA, 1974; GOMEZ *et al.*, 1980; GOODWING, 1981) e $O/Ir_{(s)} = 0,6$ (BROOKS, 1970; AGEEV & IONOV, 1973). Observando-se os valores de O/H na referida tabela, constata-se que os valores obtidos experimentalmente para os catalisadores monometálicos Ru/Al_2O_3 e Ir/Al_2O_3 foram, respectivamente 1,81 e 0,64, sendo portanto muito próximos dos valores propostos na literatura.

Aplicando-se então a metodologia apresentada por HAMADA (1986) e empregando-se os valores das razões O/H obtidos no presente trabalho, foram calculados as frações de Ru na superfície das partículas metálica ($X_{(s)}\%$). Os resultados revelam que a fração de Ru (metal introduzido após o Ir) na superfície aumenta desde 13% para uma razão atômica Ru/Ir igual a 0,61 (catalisador 18S31) até 96% para a razão atômica igual a 5,93 (catalisador 18S13), o que indica um recobrimento expressivo do Ir pelo Ru nesse último material. Tal comportamento é

diferente daquele obtido por HAMADA (1986) e SAYMEH (1986), quando prepararam catalisadores Ir-Ru/SiO₂ pelo método da coimpregnação, pois os autores concluíram que a composição metálica superficial desses catalisadores era igual à composição do “bulk”. Os resultados de quimissorção de H₂ e O₂ obtidos no presente trabalho, não permitem descartar a possibilidade de que o Ru recobre parcialmente o Ir previamente depositado. Tal recobrimento fica evidenciado principalmente quando os teores de Ru atingem os valores fixados para os catalisadores 18S11 e 18S13.

A formação de partículas bimetálicas de composição homogênea como numa liga metálica, é a princípio improvável devido ao método de preparação empregado (impregnação sucessiva) e ao fato de que a temperatura de 673 K empregada na redução, é insuficiente para alterar a natureza das partículas metálicas de Ir, bem como sua interação com o suporte Al₂O₃, já que a dispersão e tamanho médio de partículas desse metal não são alterados mesmo sob tratamentos térmicos a temperaturas muito superiores a esta (FALCÃO (1989)).

A tabela 5.5 permite identificar ainda que o sistema 18S31, por apresentar uma baixa razão atômica Ru/Ir, leva a uma porcentagem de Ru na superfície menor do que aquela correspondente à razão nominal, o que pode indicar que a maior parte dos dois metais encontra-se na forma de partículas monometálicas e, sendo o Ir o metal que melhor se dispersa, é ele quem mais contribui para a área metálica específica.

5.3.2 Velocidades Específicas e Frequências de Rotação na Reação de Hidrogenação do Benzeno

Os catalisadores da série de 18% (teor total de metal) foram testados por CRUZ (1992) através da reação de hidrogenação de benzeno conduzida a 333 K. Os resultados obtidos pelo autor, expressos em termos de velocidades específicas de reação, são comparados na tabela

5.6 às frequências de rotação obtidas no presente estudo, calculadas a partir da caracterização dos catalisadores por quimissorção de H₂.

A figura 5.5, que mostra os valores de velocidade específica e de frequência de rotação desses catalisadores em função da composição nominal dos mesmos, permite melhor visualizar os resultados obtidos. Nela, observam-se ganhos expressivos de velocidade específica e de frequência de rotação, no caso dos catalisadores bimetálicos, tendo-se como referência os catalisadores monometálicos. Assim, tais resultados sugerem a existência de

Tabela 5.6 - Velocidades Específicas e Frequências de Rotação na Reação de Hidrogenação do Benzeno a 333 K - Série 18%

Catalisador	$V_0 \times 10^{-18}$ (1)	$Y \times 10^{-19}$ (2)	$FR_0(s^{-1})$ (3)
18S10	18	31	0,059
18S31	41	12	0,34
18S11	38	9,3	0,41
18S13	33	7,1	0,47
18S01	6,7	7,8	0,086

(1) - Velocidade de reação, em moléculas de C₆H₁₂/s.g cat.; (2) - Número de sítios, em sítios/g cat.; (3) -Frequência de rotação ($FR_0 = V_0/Y$).

interação entre os dois metais, já observada no caso de catalisadores contendo um menor teor metálico total (10%). Por outro lado, no caso do catalisador monometálico 18%Ru/Al₂O₃, o valor de FR_0 de 0,086 s⁻¹, novamente é compatível com os valores da literatura, conforme já havia ocorrido na série 10%. Tais resultados favorecem a aceitação da hipótese da influência do cloro, já exposta anteriormente no item 5.2.2. Considerando-se os valores de dispersão obtidos por CRUZ (1992) através de MET, iguais a 25%, 24% e 26% e calculando-se a partir dos mesmos as frequências de rotação, obtém-se valores iguais a 0,18 s⁻¹, 0,15 s⁻¹ e 0,03 s⁻¹,

respectivamente para os catalisadores 18S11, 18S13 e 18S01. Os dois primeiros valores, agora bem menores com relação aos apresentados na tabela 5.6, são próximos àqueles obtidos para catalisadores bimetálicos Ir-Pt e Pt-Rh (cerca de $0,15 \text{ s}^{-1}$). No caso específico do catalisador 18S01 (18%Ru/ Al_2O_3), o valor de FR_0 igual a $0,03 \text{ s}^{-1}$, inferior àqueles que seriam esperados para catalisadores monometálicos de Ir (cerca de $0,10 \text{ s}^{-1}$), Pt ou Rh (cerca de $0,07 \text{ s}^{-1}$), sugere que a fração dos átomos de Ru na superfície que não sofrem interferência do cloro é relativamente pequena. Tal fenômeno foi observado por LOBÃO (1995) e PEREIRA (1996), quando catalisadores Pt/ Al_2O_3 foram reduzidos a 673 K, temperatura esta julgada insuficiente para a redução completa da Pt. Tais efeitos (influência do cloro no Ru e sua interação com o suporte) não existiriam no caso dos catalisadores 18S11 e 18S13, considerando-se, respectivamente as hipóteses de que o Ir promove a redução do Ru (conforme indicam os resultados de RTP apresentados posteriormente) e que o Ru recobriria as partículas de Ir, afastando-se assim do suporte (conforme proposto no item 5.3.1).

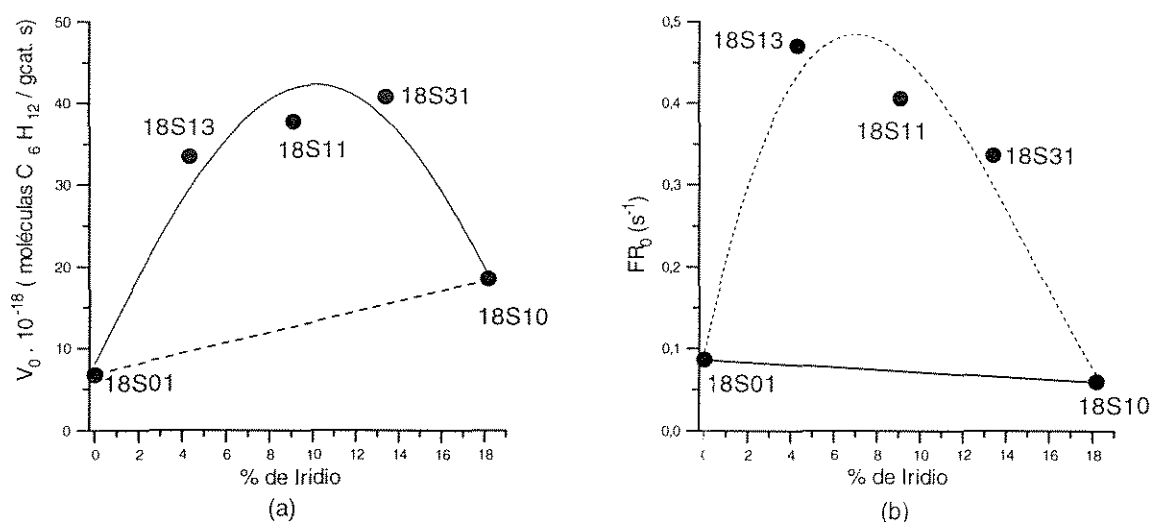


Figura 5.5 - Influência da composição sobre a Velocidade Específica e Frequência de Rotação da Reação de Hidrogenação do Benzeno a 333 K - Série 18%

Como última observação deste item, os resultados até aqui apresentados sugerem que o método das impregnações sucessivas tende a levar ao recobrimento do Ir por Ru, e não à formação de partículas de composição homogênea.

5.3.3 Análise Calorimétrica Durante Redução à Temperatura Programada

Os perfis de fluxo de calor, obtidos pela redução à temperatura programada dos catalisadores da série 18% previamente oxidados, são apresentados na figura 5.6 junto com os perfis dos metais mássicos.

Conforme já discutido em item anterior, a comparação das temperaturas onde são observados os picos de fluxo de calor para os catalisadores preparados por impregnações sucessivas, sugere que o Ir está promovendo a redução do Ru, sendo que o mesmo está dificultando a redução do Ir.

5.4 Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ com Teor Metálico Total de 30%

Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃, contendo um teor metálico total de 30% em peso, foram preparados com o objetivo de estudar a viabilidade de poderem substituir os catalisadores monometálicos 30%Ir/Al₂O₃ em sistemas de micropropulsão de satélites artificiais. Os resultados da caracterização físico-química desses materiais, antes da utilização dos mesmos nos testes de decomposição da hidrazina em micropropulsor, serão apresentados e discutidos a seguir.

A tabela 5.7 apresenta os teores metálicos nominais (em peso e atômicos) e a razão atômica Ru/Ir dos diferentes catalisadores bimetálicos da série de 30%.

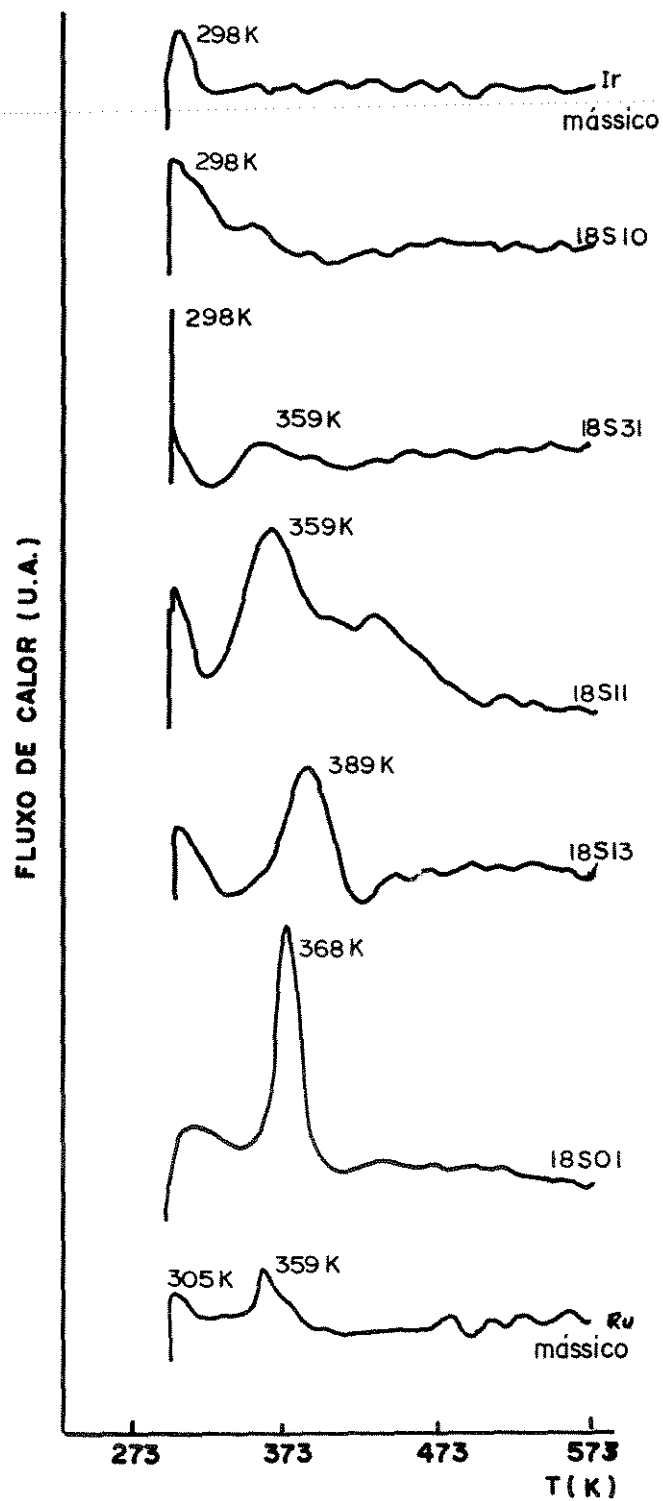


Figura 5.6 - Perfis de fluxo de Calor Durante a RTP - Série 18%

Tabela 5.7 - Composição Nominal dos Catalisadores Ir-Ru da Série 30%

Catalisador	fração em peso		fração atômica		Razão atômica
	(%) Ir	(%)Ru	(%)Ir	(%)Ru	
30S10	30	0	100	0	0,00
30C21	20	10	51,3	48,7	0,95
30C11	15	15	34,5	65,5	1,9
30S11	15	15	34,5	65,5	1,9
30C12	10	20	21,8	79,2	3,8
30S12	10	20	21,8	79,2	3,8
30S01	0	30	0	100	-

(C) - coimpregnação; (S) - impregnação Sucessiva

Cabe lembrar que os métodos de preparação empregados foram a coimpregnação, quando uma solução precursora dos metais foi empregada numa única impregnação, e a impregnação sucessiva, na qual o irídio foi o primeiro metal a ser adicionado.

5.4.1 Características Texturais dos Catalisadores

A tabela 5.8 apresenta os valores das áreas específicas totais dos catalisadores da série 30%, determinados após o tratamento térmico de redução.

Uma comparação entre o valor da área específica total da alumina utilizada como suporte ($212 \text{ m}^2/\text{g}$) e os valores correspondentes aos catalisadores contendo 30% em peso de metal, permite observar que a introdução dos metais, quer por coimpregnação, quer por impregnações sucessivas, conduz a sólidos com menores áreas específicas totais. Com efeito, os valores das áreas específicas totais obtidas para os catalisadores estão de acordo com o fato de que 70% da massa desses materiais é formada pela alumina, enquanto o metal

Tabela 5.8 - Áreas Específicas Totais dos Catalisadores da Série 30%

material	Sg (m ² /g)
alumina D ⁽¹⁾	212
30 - 00	145
20 - 10 C	134
15 - 15 C	131
15 - 15 S	147
10 - 20 C	134
10 - 20 S	147
00 - 30	128

(1) - alumina empregada como suporte

representa 30% da sua massa. Assim, considerando-se que a área específica total do metal é desprezável frente à área do suporte, a área específica total estimada para os catalisadores é de cerca de 148 m²/g, valor este muito próximo aos determinados experimentalmente (entre 128 e 147 m²/g). Tal resultado permite concluir que a deposição de um teor metálico tão elevado quanto esse de 30% não provoca um entupimento significativo dos poros. Finalmente, vale observar que há uma ligeira tendência do método da coimpregnação conduzir a menores valores de área específica total (133 m²/g) com relação ao método das impregnações sucessivas (142 m²/g)

A tabela 5.9 apresenta os valores de volume específico total de poros e sua distribuição de tamanho, para os diferentes materiais da série 30%. Pode-se observar que, a exemplo de que já ocorreu no caso da área específica total, os catalisadores apresentam um menor valor de poros do que o suporte. Neste caso, porém, o valor estimado para o volume de poros com 30% em peso de metal é de 0,45 cm³/g, cerca de 18% acima do valor médio experimental (0,38 cm³/g). Por sua vez, a análise da distribuição dos tamanhos dos poros revela que, com relação ao suporte, ocorreu um aumento no volume correspondente à faixa de 10 a 100 nm, com

Tabela 5.9 - Volume Específico Total dos Poros (V_p) e sua Distribuição de Tamanhos para os

Catalisadores da Série 30%

sólido	Volume de poros específico(cm ³ /g)					Vp ⁽¹⁾
	Faixa de diâmetros dos poros (nm)					(cm ³ /g)
	1,0-6,3	6,4-10	10,1-100	100,1-1000	1000,1-5000	
D	0,06	0,33	0,06	0,10	0,10	0,65
D ⁽²⁾	0,04	0,23	0,04	0,07	0,07	0,45
30S10	0,05	0,15	0,13	0,05	0,00	0,38
30C21	0,02	0,09	0,15	0,05	0,05	0,36
30C11	0,04	0,09	0,16	0,05	0,04	0,38
30S11	0,04	0,08	0,15	0,05	0,05	0,37
30C12	0,04	0,07	0,15	0,05	0,03	0,34
30S12	0,04	0,08	0,16	0,06	0,06	0,40
30S01	0,03	0,07	0,18	0,06	0,05	0,39

(1) - volume total de poros(cm^3/g); (2) - considerando apenas 0,7 g do suporte

diminuição do volume no intervalo 1,0 a 10 nm e 100 a 5000 nm. Face às numerosas possibilidades quanto aos efeitos da introdução do metal sobre as texturas dos sólidos, quaisquer tentativas de explicar tais observações, seriam demasiadamente especulativas. Porém, a queda na faixa dos poros de menor diâmetro poderia ser imputada a um pequeno bloqueio físico dos mesmos.

5.4.2 Estudo da Fase Metálica por Quimissorção de H_2 e de O_2

A tabela 5.10 apresenta os resultados das medidas de quimissorção de H_2 e de O_2 sobre os catalisadores mono e bimetálicos da série de 30%. As medidas de quimissorção de H_2 permitem verificar que ao aumentar o teor de Ru impregnado, houve um decréscimo na dispersão da fase metálica, comportamento este já observado com as séries 10% (tabela 5.3)

Tabela 5.10 - Resultados de Quimissorção de H₂ e de O₂- Série 30%

catalisador	H/M ^(a)	O/M ^(b)	O/H ^(c)	D% ^(d)	%X _s ^(e)	%X _t ^(f)
30S10	0,49	0,21	0,43	49	0	0
30C21	0,13	0,18	1,4	12	86	49
30C11	0,092	0,13	1,4	9,2	88	65
30S11	0,10	0,12	1,2	10	69	65
30C12	0,080	0,11	1,4	8,0	86	79
30S12	0,089	0,12	1,4	8,9	85	79
30S01	0,056	0,087	1,6	5,6	100	100

(a) - H/(Ir+Ru); (b) - O/(Ir+Ru) ;(c) - O/Metal na superfície; (d) - Dispersão metálica

(e)- fração de átomos de Ru na superfície; (f) - fração nominal de átomos de Ru no catalisador

e 18% (tabela 5.5). Através da comparação dos resultados obtidos a partir dos dois métodos de preparação, no caso dos catalisadores bimetálicos contendo 30% de metal, observa-se variações pouco significativas na dispersão para catalisadores com a mesma razão mássica Ru/Ir, como no caso da série de 10% (tabela 5.3). Por sua vez, os resultados obtidos através da metodologia proposta por HAMADA (1986), permitem observar maior teor de Ru na superfície dos catalisadores bimetálicos (X_s), com referência ao teor atômico nominal (X_t).

De uma forma geral, os resultados apresentados na tabela 5.10 parecem indicar que as fases metálicas presentes nos bimetálicos Ir-Ru são muito semelhantes, independentemente do teor de metal nos mesmos e do método de preparação empregado.

5.4.3 Distribuição dos Tamanhos de Partículas Metálica

Os catalisadores da série 30% foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, técnica a partir da qual foram obtidas as fotografias dos materiais 30S10, 30S01

e 30S12, respectivamente apresentados nas figuras 5.8 a 5.9 à título representativo. Para o catalisador 30S10 (figura 5.7) observa-se uma grande população de pequenas partículas, uniformemente distribuídas pela superfície do suporte. Já o catalisador 30S01 (figura 5.8) também apresenta pequenas partículas isoladas, mas neste caso verifica-se a existência de aglomerados constituídos por várias partículas unidas entre si. Por sua vez, o catalisador bimetálico 30S12 (figura 5.9) apresenta simultaneamente características dos dois materiais de referência, podendo-se observar um recobrimento pelo Ru em algumas partículas metálicas.

A figura 5.10 reúne os histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula para os diferentes materiais da série 30%. Conforme é possível constatar através da figura o material de referência à base de irídio (figura 5.10 (a)) é aquele que apresenta a distribuição mais estreita para os diâmetros de partículas, centrada entre 2 e 3 nm. À medida que o teor de irídio vai diminuindo nos materiais bimetálicos preparados por coimpregnação (figura 5.10 (b,c,e)), há uma ligeira tendência ao alargamento da distribuição, que passa a ficar centrada entre 3 e 4 nm. O mesmo fenômeno é observado para os catalisadores bimetálicos preparados por impregnações sucessivas, com a diferença de que suas distribuições encontram-se centradas em torno de 3 nm. O exame do material de referência à base de Ru (figura 5.10 (g)) revela uma distribuição bem mais larga dos tamanhos de partículas, centrada entre 4 e 5 nm.

A tabela 5.11 apresenta os valores dos diâmetros das partículas metálicas obtidos para os catalisadores da série 30%, juntamente com o número de partículas contadas para cada material (entre 1300 e 1600 partículas), suficiente para garantir uma boa representatividade da distribuição do tamanho das partículas metálicas. Os resultados obtidos revelam que à medida que cresce o teor de Ru, aumenta o tamanho de partícula metálica, independentemente do teor e do método de preparação empregados.

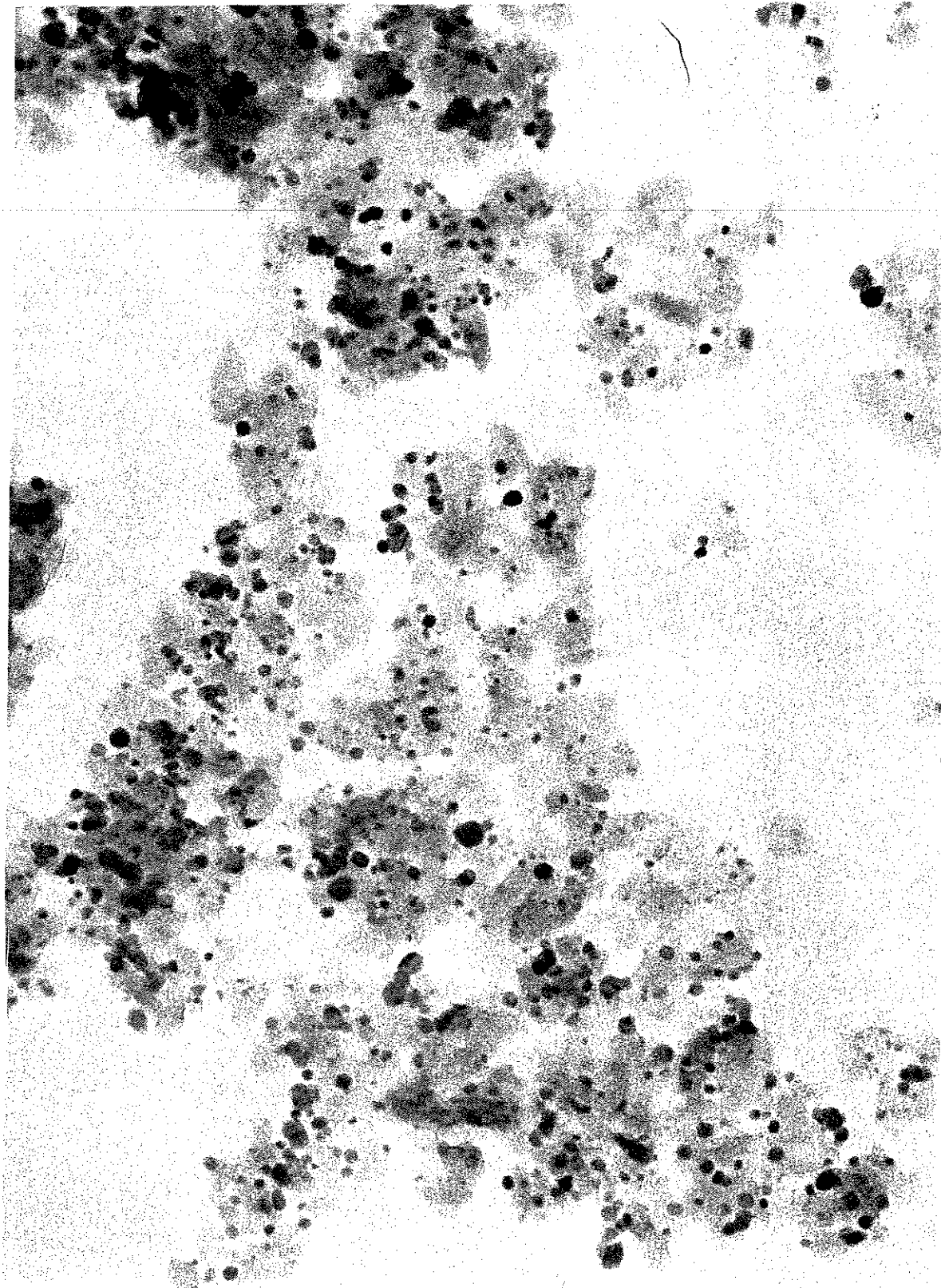


Figura 5.7 - Fotografia Obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão com o

Catalisador 30S10 (ampliação de 920.000 vezes)

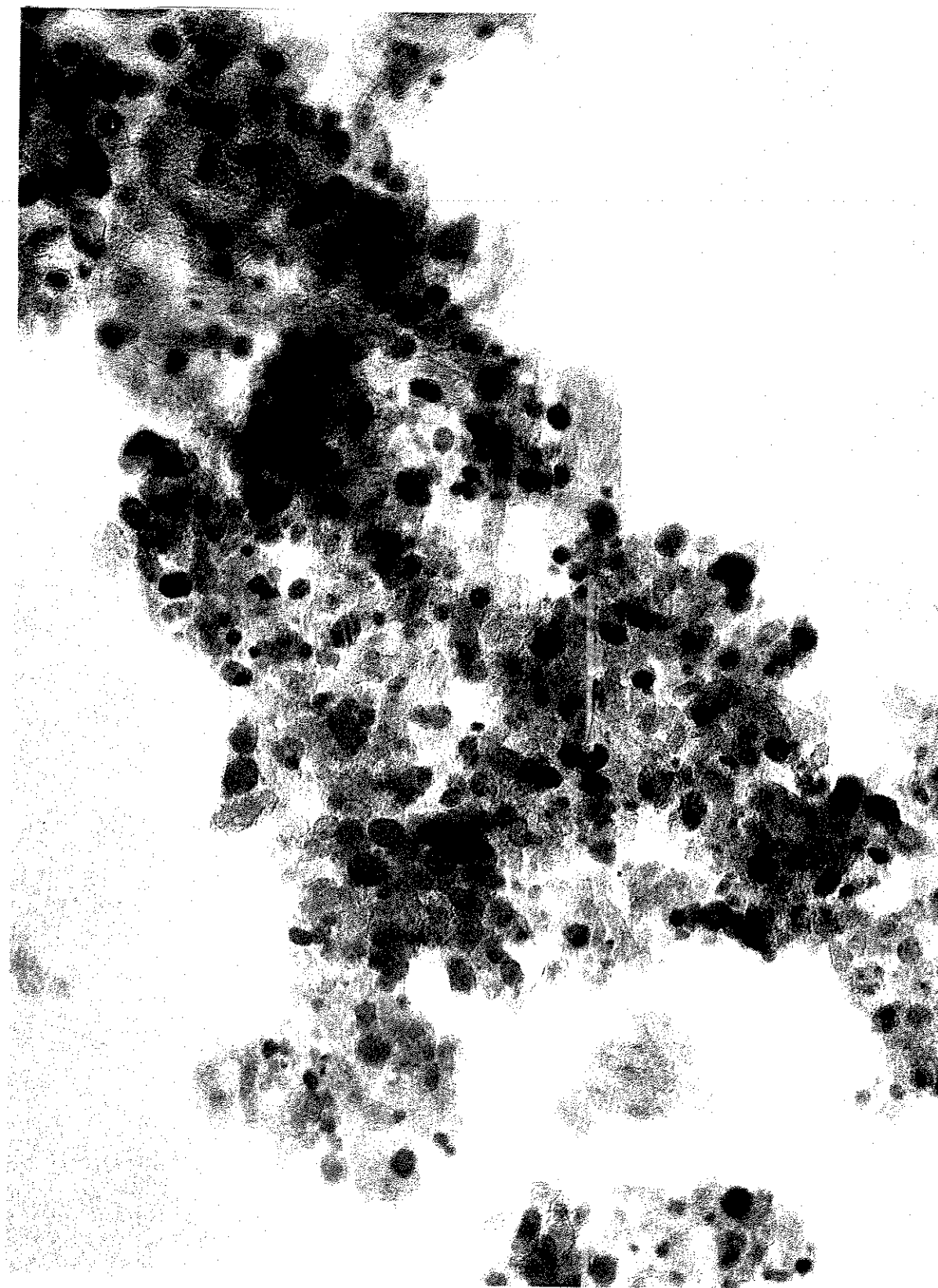


Figura 5.8 - Fotografia Obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão com o

Catalisador 30S01 (ampliação de 920.000 vezes)

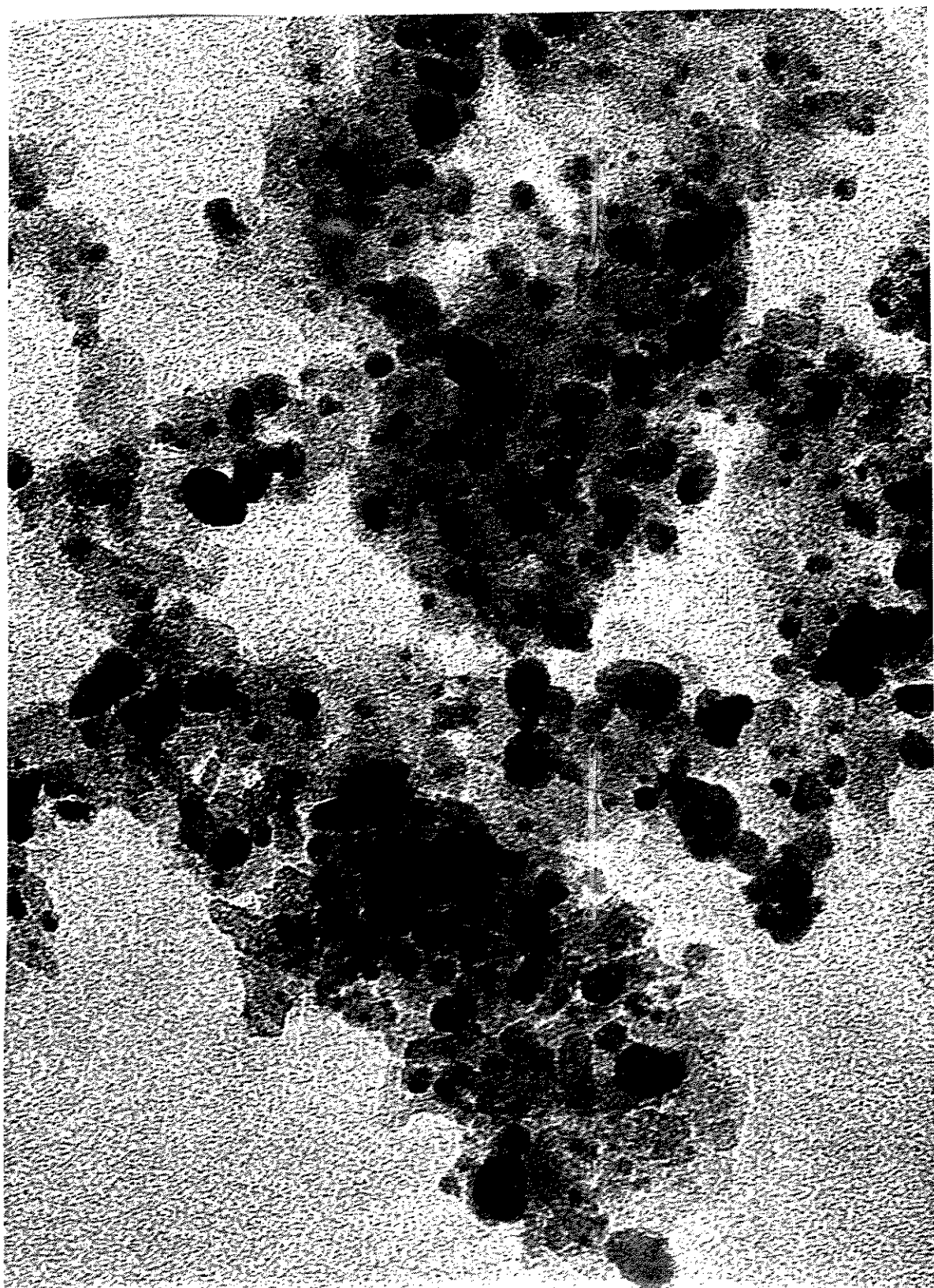


Figura 5.9 - Fotografia Obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão com o Catalisador 30S12 (ampliação de 1.320.000 vezes)

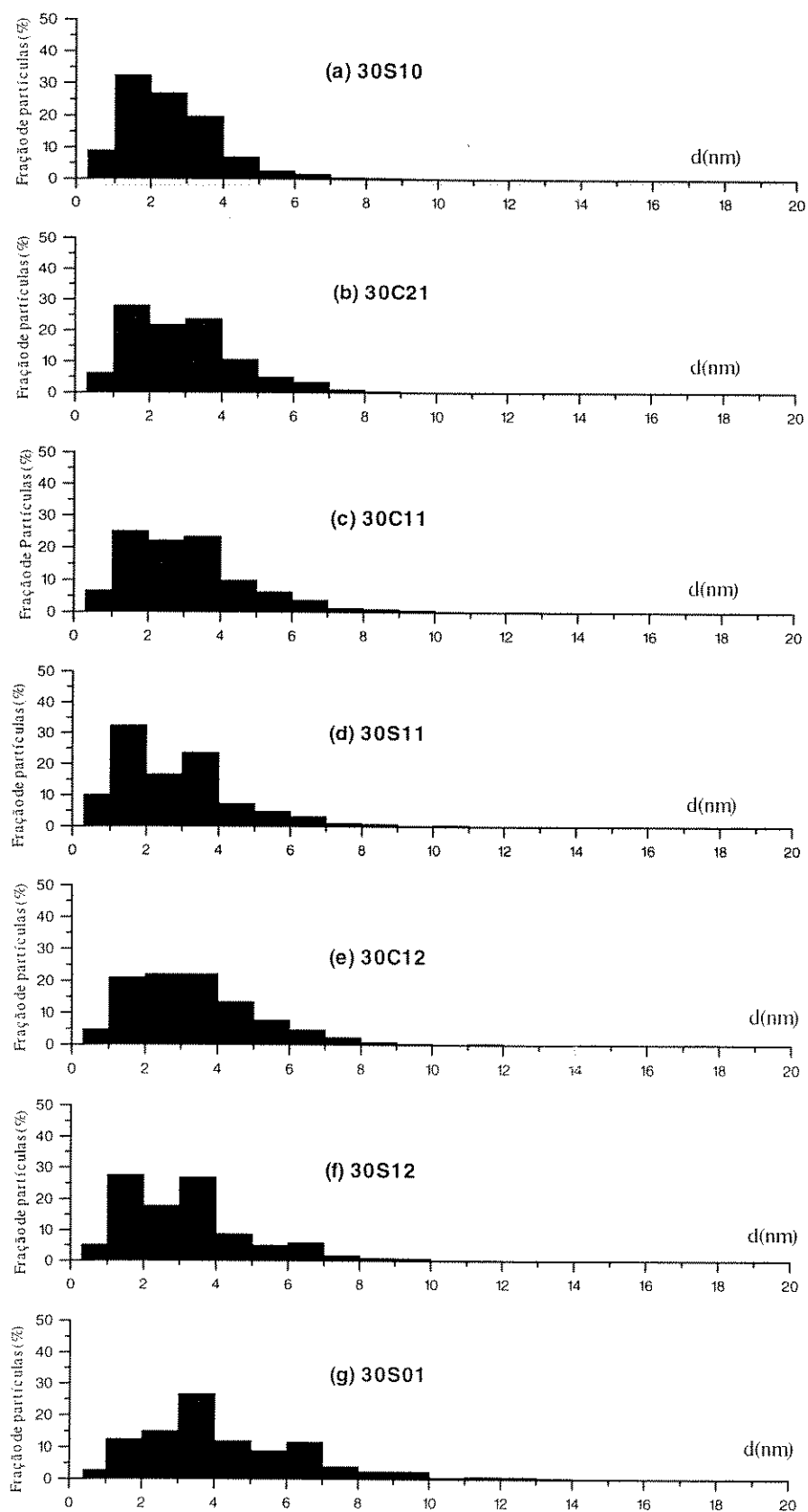


Figura 5.10 - Distribuição dos Diâmetros de Partículas nos Catalisadores da Série 30%

Tabela 5.11 - Distribuição dos Diâmetros das Partículas Metálicas dos Catalisadores da Série de 30%

catalisador	n ⁽¹⁾	Fração do número de partículas (%) por faixas de diâmetros (nm)				
		0 - 2	2,1 - 4	4,1 - 8	8,1 - 12	> 12
30S10	1620	41	47	11	0,48	0,18
30C21	1741	34	45	20	0,51	0,23
30C11	1636	32	45	21	1,7	0,24
30S11	1568	43	41	16	1,2	0,00
30C12	1330	26	44	28	1,5	0,49
30S12	1622	33	45	21	1,7	0,00
30S01	1641	15	42	36	5,9	0,97

(1) - número de partículas contadas

Outra observação interessante é que, nas faixas de diâmetros de partículas acima de 4,0 nm, a presença do irídio evita a existência de altos percentuais destas partículas, os quais são característicos no catalisador 30S01.

A partir dos valores apresentados na tabela 5.11, os diâmetros médios das partículas metálicas dos catalisadores da série 30% foram determinados. Os resultados obtidos, apresentados na tabela 5.12, são comparados aos das medidas de quimissorção de H₂.

Os resultados correspondentes aos valores determinados por MET mostram para o catalisador 30S10 uma boa concordância entre os valores de $\bar{d}_{p(QH)}$ e $\bar{d}_{p(L)}$ ou $\bar{d}_{p(A)}$. O resultado de $\bar{d}_{p(V)}$ é que o mais se afasta, o que pode estar relacionado ao fato das partículas de irídio não apresentarem forma esférica, mas de semiesferas, conforme foi constatado por CUNHA (1995). Apesar dos resultados obtidos pelas duas técnicas, serem discrepantes em termos absolutos, notadamente, quando da presença de Ru nos catalisadores, ambas

Tabela 5.12 - Comparação dos Diâmetros Médios das Partículas Metálicas dos Catalisadores da Série de 30%, Obtidos por MET e por Quimissorção de H₂

catalisador	$\bar{d}_{p(L)} \text{ (nm)}^{(1)}$	$\bar{d}_{p(A)} \text{ (nm)}^{(2)}$	$\bar{d}_{p(V)} \text{ (nm)}^{(3)}$	$\bar{d}_{p(QH)} \text{ (nm)}^{(4)}$
30S10	2,4	3,3	4,7	1,8
30C21	2,8	3,9	5,5	7,1
30C11	2,9	4,1	5,4	9,8
30S11	2,7	3,7	4,8	8,7
30C12	3,2	4,4	6,0	11
30S12	3,1	4,1	5,2	10
30S01	4,2	5,5	6,8	16

$$(1) \bar{d}_{p(L)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}; \quad (2) \bar{d}_{p(A)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^2}{\sum n_i \cdot d_i}; \quad (3) \bar{d}_{p(V)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2}; \quad (4) \text{ obtido por}$$

quimissorção, onde $\bar{d}_{p(QH)} = 90/D$, sendo que D é a dispersão em porcentagem;

evidenciam o aumento do tamanho de partícula com o crescimento do percentual de Ru no catalisador. Finalmente, vale destacar que no caso dos catalisadores bimetálicos de mesma composição, o método de impregnações sucessivas parece favorecer a formação de partículas metálicas de tamanho ligeiramente inferior aos obtidos no caso dos sólidos preparados por coimpregnação.

A figura 5.11 apresenta uma fotografia obtida por MET do catalisador 30S11, onde constata-se a existência de pequenas partículas escuras, constituídas por Ir e/ou Ir + Ru, as quais coexistem com grandes placas de pequena espessura, mais claras, e que parecem ser constituídas exclusivamente por Ru, ou por Ru recobrindo pequenas partículas de Ir. O fato do Ru apresentar-se sob a forma de grandes placas, a maioria delas não chegando a obter um contorno hexagonal, permite supor que tais partículas não apresentem ainda características de

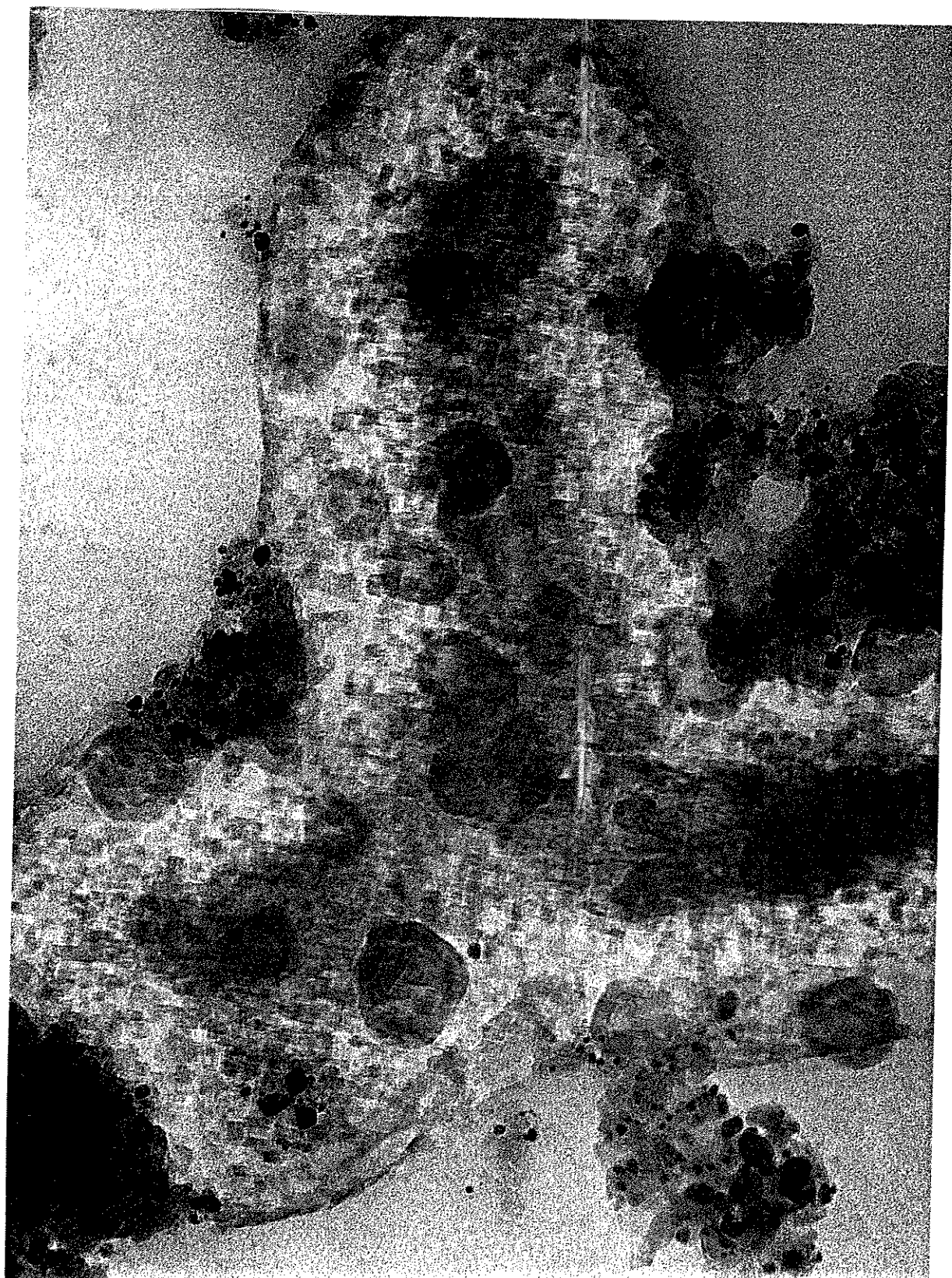


Figura 5.11 - Fotografia Obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão com o

Catalisador 30S11 (ampliação de 640.000 vezes)

metal no estado zero e/ou que o metal nestas partículas possa sofrer uma interação acentuada com a alumina.

5.4.4 Análise Calorimétrica Durante Redução à Temperatura Programada

A figura 5.12 apresenta os perfis de fluxo de calor obtidos durante a RTP de catalisadores da série de 30%, previamente oxidados a 500 K.

Conforme já discutido nas outras séries de 10 e 18% de teor total de metal, a comparação das temperaturas onde são observados os picos de fluxo de calor para os catalisadores preparados por impregnações sucessivas, sugere que o Ir está promovendo a redução do Ru, sendo que o mesmo está dificultando a redução do Ir. Comportamento semelhante é observado para os catalisadores preparados pelo método da coimpregnação.

5.4.5 Resultados da Caracterização Através da Reação de Hidrogenação do Benzeno

Os catalisadores da série de 30% foram testados na reação de hidrogenação do benzeno a temperaturas entre 303 e 323 K. Os resultados obtidos em termos de velocidades específicas e de frequência de rotação, para alguns catalisadores tomados como representativos dos demais, são apresentados na tabela 5.13, onde os valores da última coluna correspondem às frequências de rotação à temperatura de 333K (FR_0^*), obtidas por extrapolação através da equação de Arrhenius, considerando-se uma energia de ativação de 45 kJ/mol (valor estimado por CUNHA (1995) para o catalisador 30S10), sendo que o valor obtido de FR_0 está de acordo com resultado médio obtido pelo autor acima citado, de aproximadamente $0,10\text{ s}^{-1}$. Tais

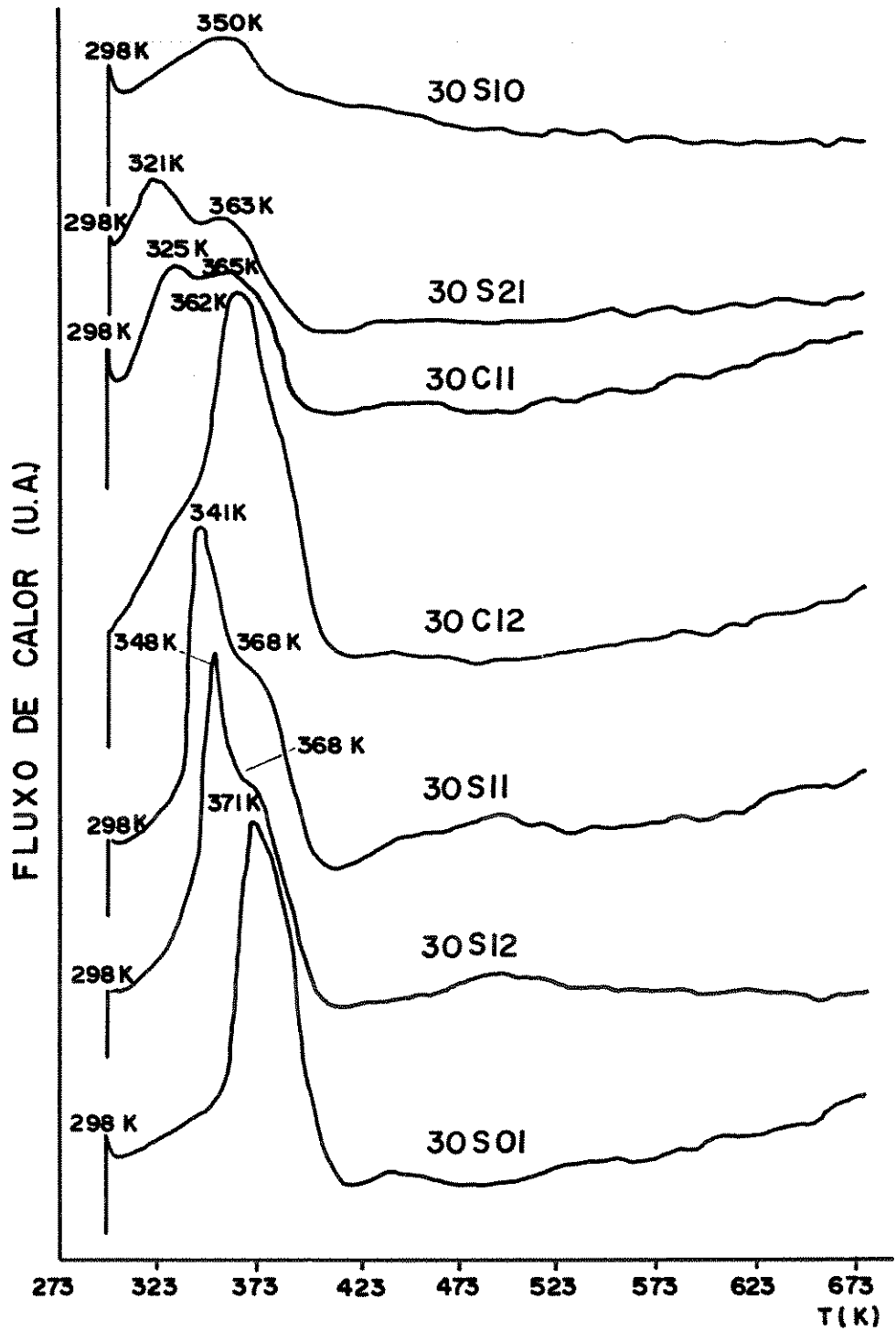


Figura 5.12 - Perfis de fluxo de Calor durante a RTP - Série 30%

Tabela 5.13 - Resultados da Caracterização na Reação de Hidrogenação do Benzeno - Série

30%

catalisador 30S01					
temperatura	conversão	vazão	$V_0 \times 10^{-17} (l)$	$FR_0 (s^{-1})$	$FR_0^* (s^{-1})$
323	6,67	52,2	206,31	0,045	0,074
303	1,71	104,4	76,47	0,017	0,085
299	3,56	156,6	78,18	0,017	0,108
295	2,15	156,6	59,80	0,013	0,105
catalisador 30C21					
323	24,21	52,2	889,87	0,578	0,874
303	7,16	104,4	483,19	0,314	1,179
303	9,61	156,6	629,46	0,409	1,536
catalisador 30S01					
323	38,63	52,2	81,86	0,082	0,145
313	38,11	52,2	353,70	0,354	1,149
303	27,89	52,2	348,97	0,349	2,162
303	7,59	104,4	252,60	0,253	1,568
303	18,23	156,6	139,27	0,139	0,861
303	8,02	156,6	176,33	0,176	1,090
295	3,90	156,6	80,53	0,085	0,912
299	5,48	156,6	119,08	0,119	0,967
303	12,84	156,6	357,43	0,357	2,212
303	2,76	156,6	86,97	0,087	0,539
303	2,63	156,6	79,80	0,080	0,496
299	4,53	156,6	131,57	0,132	1,072
295	4,97	156,6	109,97	0,110	1,180
303	3,39	156,6	95,97	0,096	0,595
303	19,28	156,6	216,91	0,217	1,344
303	19,28	156,6	516,00	0,516	3,197

resultados confirmam o fato de ser possível obter resultados cinéticos confiáveis, na hidrogenação do benzeno, mesmo a temperaturas tão elevadas quanto 323 K, em presença de um catalisador contendo 30% em massa de irídio.

Por sua vez, os resultados obtidos com catalisadores 30%, mono ou bimetálicos, contendo Ru mostram claramente a existência de problemas de difusão de massa e transferência de calor, já que não se consegue obter reprodutibilidade dos resultados e, os valores de frequência de rotação a 333 K, apesar de extremamente dispersos, mostram-se muitos superiores àqueles correspondentes aos catalisadores monometálicos suportados sobre alumina, contendo Ir ($0,10\text{ s}^{-1}$), Pt ou Rh ($0,07\text{ s}^{-1}$), bem como aos catalisadores bimetálicos suportados sobre alumina Ir-Pt e Rh-Pt ($0,15$ a $0,20\text{ s}^{-1}$). Os valores obtidos de FR_0 a 333 K, quando da presença de Ru, são cerca de 10 a 12 vezes superiores àquele que seria de se esperar por comparação com os valores dos demais metais do grupo VIII. Essa discrepância não pode ser explicada unicamente pela má quantificação dos átomos metálicos expostos, quando da quimissorção de H_2 , já que as diferenças de diâmetros de partículas obtidas por esta técnica e por MET não ultrapassam um fator de 3. Em consequência torna-se evidente a existência de um segundo fenômeno perturbador, aquele da transferência de calor, responsável pela irreprodutibilidade dos resultados e pelos valores exageradamente altos de FR_0 .

Uma explicação para a existência de problemas na transferência de calor, nos catalisadores da série 30% contendo Ru, pode ser obtida pelo exame das figuras 5.7, 5.8 e 5.9. O metal, nos catalisadores contendo Ru, é distribuído, em boa parte, na forma de aglomerados de diversas partículas, o que origina a existência de grandes extensões da superfície da alumina recobertas pelo metal, sem descontinuidade. Tal característica pode ser apontada como a responsável por uma grande elevação da temperatura no interior dos poros do catalisador, em relação à temperatura registrada pelo termopar e considerada como a

temperatura teórica de reação. Tal hipótese encontra amparo quando da comparação dos materiais contendo Ru com aquele exclusivamente composto por Ir, já que este último catalisador compõe-se de pequenas partículas metálicas isoladas entre si na superfície do suporte e, o mesmo não apresenta problemas de difusão quando das medidas cinéticas.

Contudo, apesar de serem raros os trabalhos que fornecem a frequência de rotação para a hidrogenação do benzeno sobre catalisadores de Ru/Al₂O₃, KIM (1984) obteve um valor de 0,62 s⁻¹, já extrapoladas para as condições deste trabalho. O autor cita que tal resultado é cerca de 12 vezes superior àqueles encontrados na literatura para Rh ou Pt. Em função da discussão anteriormente apresentada, pode-se colocar em dúvida os resultados obtidos por KIM (1984), mesmo levando-se em consideração que o mesmo empregou um teor de apenas 2% de Ru e que, em princípio, seus resultados não devem ter sido afetados por problemas de difusão.

5.5 Conclusões Parciais

A partir dos resultados da caracterização dos catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃, através das diferentes técnicas empregadas, pode-se chegar as conclusões seguintes:

Séries de 2 e 10%:

- Com relação ao método de preparação por impregnações sucessivas, a coimpregnação conduz a ganhos significativos de atividade específica do catalisador na reação de hidrogenação do benzeno, para os catalisadores bimetálicos com teores de Ir inferiores a 7,5% em peso. Para teores de Ir iguais ou maiores ao referido valor, a atividade específica é praticamente a mesma, independentemente do método de preparação empregado;

- A quantidade de hidrogênio quimissorvido, quando da caracterização de

catalisadores mono ou bimetálicos contendo Ru, conduz a diâmetros médios de partículas muito superiores àqueles obtidos por MET, o que permite suspeitar que se a estequiometria de adsorção H/Ru igual a 1 corresponde à realidade, provavelmente boa parte dos átomos de Ru superficial continuam ligados a cloro residual, cujo teor é muito superior àquele existente em catalisadores de Ir, submetidos aos mesmos tratamentos térmicos (CRUZ (1992));

- O cloro ainda existente na superfície dos catalisadores contendo Ru poderia interferir nas medidas de quimissorção de H_2 e na participação dos átomos metálicos expostos na reação de hidrogenação de benzeno. No caso dos catalisadores monometálicos Ru/ Al_2O_3 , as duas interferências de cloro existem, de tal forma que átomos que adsorvem irreversivelmente H_2 , também participam como sítios ativos na hidrogenação do benzeno. Já no caso dos catalisadores bimetálicos a presença do Ir parece favorecer a participação na hidrogenação do benzeno de átomos de Ru superficiais que não foram quantificados pela quimissorção de H_2 .

- No caso de teores metálicos totais de 10%, a adição de Ru dificulta a redução das fases oxidadas de Ir, de forma proporcional ao teor de Ru no catalisador. Por sua vez, o Ir promove a redução das fases oxidadas de Ru, notadamente no caso dos catalisadores preparados por coimpregnação;

- As forças de adsorção do benzeno sobre os catalisadores bimetálicos (teores metálicos totais de 10%), diferem não apenas quanto aos métodos de preparação empregados, mas também em relação ao caso dos catalisadores monometálicos de referência (Ir/ Al_2O_3 e Ru/ Al_2O_3).

Série 18%:

- O fenômeno da quimissorção de H_2 conduzir a diâmetros médios de partículas

muito superiores àqueles obtido por MET, também foi observado nesta série, para todos os catalisadores contendo Ru, o que não ocorre com o catalisador monometálico de Ir;

- Foram confirmadas neste trabalho que as razões O/H de adsorção irreversível, durante as quimissorções destes dois gases, são diferentes sobre os metais Ir e Ru, tendo-se obtido respectivamente os valores de 1,8 e 0,6, aproximadamente, os quais são muito semelhantes àqueles obtidos por HAMADA (1986). As diferenças destas duas razões permitiram quantificar a composição metálica superficial dos catalisadores bimetálicos desta série, preparados por impregnações sucessivas, e suspeitar o enriquecimento de Ru na superfície daqueles em que o teor de Ru era acentuado;

- A partir dos resultados de FR_0 , obtidos na reação de hidrogenação do benzeno a 333 K, permitiram novamente evidenciar a interferência do cloro residual nas medidas de quimissorção e nas medidas cinéticas.

- Os efeitos do Ru sobre a redução das fases oxidadas de Ir parecem seguir a tendência observada no caso da série de menor teor metálico total (10%), ou seja, uma redução mais fácil do Ru na presença de Ir;

Série 30%:

- Os resultados obtidos de área específica total (S_g) permitem concluir que a deposição de um teor metálico tão elevado quanto o de 30%, não provocou entupimento significativo dos poros do suporte, pois levou a uma diminuição da área específica total inicial do suporte da ordem de 40%;

- As medidas de quimissorção de H_2 , se consideradas corretas, permitiriam concluir que, ao crescer o teor de Ru impregnado nos catalisadores bimetálicos, haveria um decréscimo acentuado na dispersão da fase metálica; no entanto as medidas de MET mostram

que os diâmetros médios de partículas de todos estes materiais são aproximadamente os mesmos, o que permite concluir que as medidas de quimissorção de H_2 conduzem a valores errôneos, como já ocorrera nas séries anteriores, e que a presença do Ir, cuja impregnação sobre a alumina ocorre com interação, favorece uma melhor dispersão do Ru, qualquer que tenha sido o método de preparação utilizado;

- Pode-se suspeitar de um aumento do percentual de Ru na superfície dos catalisadores bimetálicos, quando comparado com o valor percentual nominal;

- O catalisador $30\%Ir/Al_2O_3$ apresenta uma grande população de pequenas partículas, bem distribuídas pela superfície do suporte. O catalisador $30\%Ru/Al_2O_3$ caracteriza-se por apresentar, além de pequenas partículas isoladas, aglomerados constituídos por várias partículas unidas entre si. Tais aglomerados também foram observados nos catalisadores bimetálicos;

- É possível obter resultados cinéticos confiáveis, na hidrogenação do benzeno, mesmo a temperaturas tão elevadas quanto 323 K, em presença de um catalisador contendo 30% em massa de irídio. Os resultados obtidos com catalisadores 30%, mono ou bimetálicos, contendo Ru, indicaram a existência de um possível problema na transferência de calor, já que não se consegue obter reprodutibilidade dos resultados. Os valores de frequência de rotação a 333 K, apesar de extremamente dispersos, mostram-se muitos superiores àqueles correspondentes aos catalisadores monometálicos (do Grupo VIII) suportados sobre alumina. Esta discrepância não pode ser explicada unicamente pela má quantificação dos sítios ativos, quando da quimissorção de H_2 , podendo existir simultaneamente um erro provocado pela difusão de calor nos catalisadores contendo Ru, a qual seria provocada pelo fato dos mesmos apresentarem grandes aglomerados de partículas metálicas;

- Estudos realizados permitem também concluir que apesar das discrepâncias entre valores absolutos obtidos através das técnicas de quimissorção de H_2 e de MET, particularmente com os catalisadores contendo Ru, ambas são concordantes para efeitos comparativos. Aparentemente, as principais causas de tal diferença está associada à presença de cloro residual ligado ao Ru e/ou fato desse metal formar placas relativamente grandes com relação às partículas homogêneas de Ir.

- Resultados de limitações de transferência de calor e difusão de massa na reação de hidrogenação do benzeno mostram-se como uma boa ferramenta para se verificar a distribuição das partículas metálicas, principalmente em catalisadores com elevados teores metálicos.

Capítulo 6

Desempenho e Evolução dos Catalisadores da Série 30% em Micropropulsor

6.1 Introdução

Os catalisadores da série 30% foram avaliados na reação de decomposição da hidrazina em micropropulsor. Para tanto, foram empregadas as mesmas condições operacionais e o mesmo protocolo dos testes realizados com os catalisadores monometálicos 30%Ir/Al₂O₃, quando dos ensaios para a seleção da melhor alumina (Capítulo 4). Os resultados de desempenho catalítico e as evoluções das principais características desses materiais são apresentados a seguir.

6.2 Desempenho dos Catalisadores na Reação de Decomposição da hidrazina em Micropropulsor

As figuras 6.1 a 6.14 apresentam os resultados obtidos, através dos gráficos característicos fornecidos pelo sistema de aquisição de dados ao longo dos testes em micropropulsor. Para cada um dos catalisadores da série 30%, são apresentados dois gráficos; o primeiro deles referente ao último disparo em regime contínuo de acionamento do micropropulsor (200 s), e o segundo apresentando um intervalo de tempo de 5 s, referente ao

final do segundo acionamento em regime pulsado (descontínuo), cuja duração total foi de 500 s.

A avaliação inicial dos resultados destes testes mostrou que todos catalisadores da série 30% apresentaram tempos de respostas ao início de decomposição de hidrazina, quando de partidas realizadas a 373 K, muito semelhantes e aproximadamente de 20 ms. Este tempo de resposta foi similar àquele obtido com os catalisadores 30%Ir/Al₂O₃, preparados pelo INPE a partir de diferentes aluminas. Segundo ARMSTRONG *et al.* (1978B), ocorrem diferenças significativas de tempo de resposta entre catalisadores Ir/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃, quando as partidas são efetuadas a temperatura ambiente (partidas a frio), sendo o menor tempo de resposta obtido com catalisadores constituídos somente por Ir. É importante salientar que no presente trabalho não foram efetuadas partidas a frio, por dois motivos: o primeiro relacionado à preservação do dispositivo experimental, face à possibilidade de acidentes no caso do emprego de catalisadores cujos desempenhos ainda são desconhecidos (inclusive aquele de Ir), e o segundo associado ao fato de que os catalisadores contendo Ru destinam-se, num primeiro momento, a empregos de curta duração, onde os acionamentos sempre são efetuados com pré aquecimento do leito catalítico.

Pode-se observar nas figuras 6.1, 6.3, 6.5, 6.7, 6.9, 6.11 e 6.13, que durante os últimos acionamentos contínuos de 200 s, a pressão na câmara de estagnação do propulsor manteve-se menos estável para os catalisadores contendo Ru, sendo que esta instabilidade aumentou com crescimento do teor deste metal. Assim, vale observar que o decréscimo da pressão foi provocado por um problema de origem eletrônica, não registrado pelo osciloscópio empregado simultaneamente com o computador de monitoramento.

A análise dos resultados dos testes pulsados (figuras 6.2, 6.4, 6.6, 6.8, 6.10, 6.12 e 6.14) revela praticamente o mesmo desempenho para todos os catalisadores testados, provavelmente

TESTE_105

4 Feb 1944

09:46:57

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-10 - 30)
Canal 4=EMPUXO (0 - 4)
Canal 5=FLUXO (0 - 4)

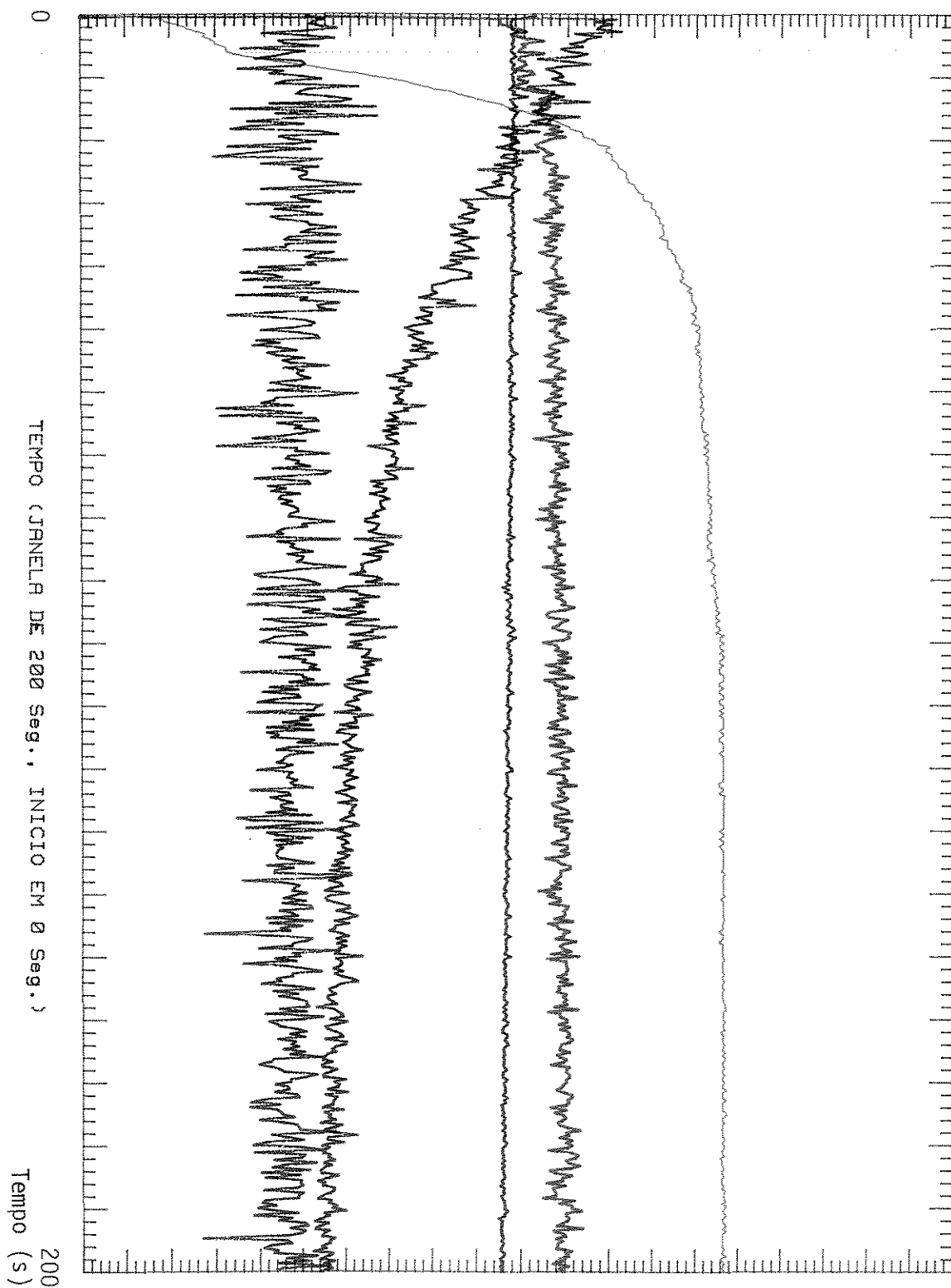


Figura 6.1 - Catalisador 30S10 com Acionamento Contínuo

TESTE 102

4 Feb 1964

08:46:28

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1200)
 Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
 Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-10 - 30)
 Canal 4=EMPUXO (0 - 4)

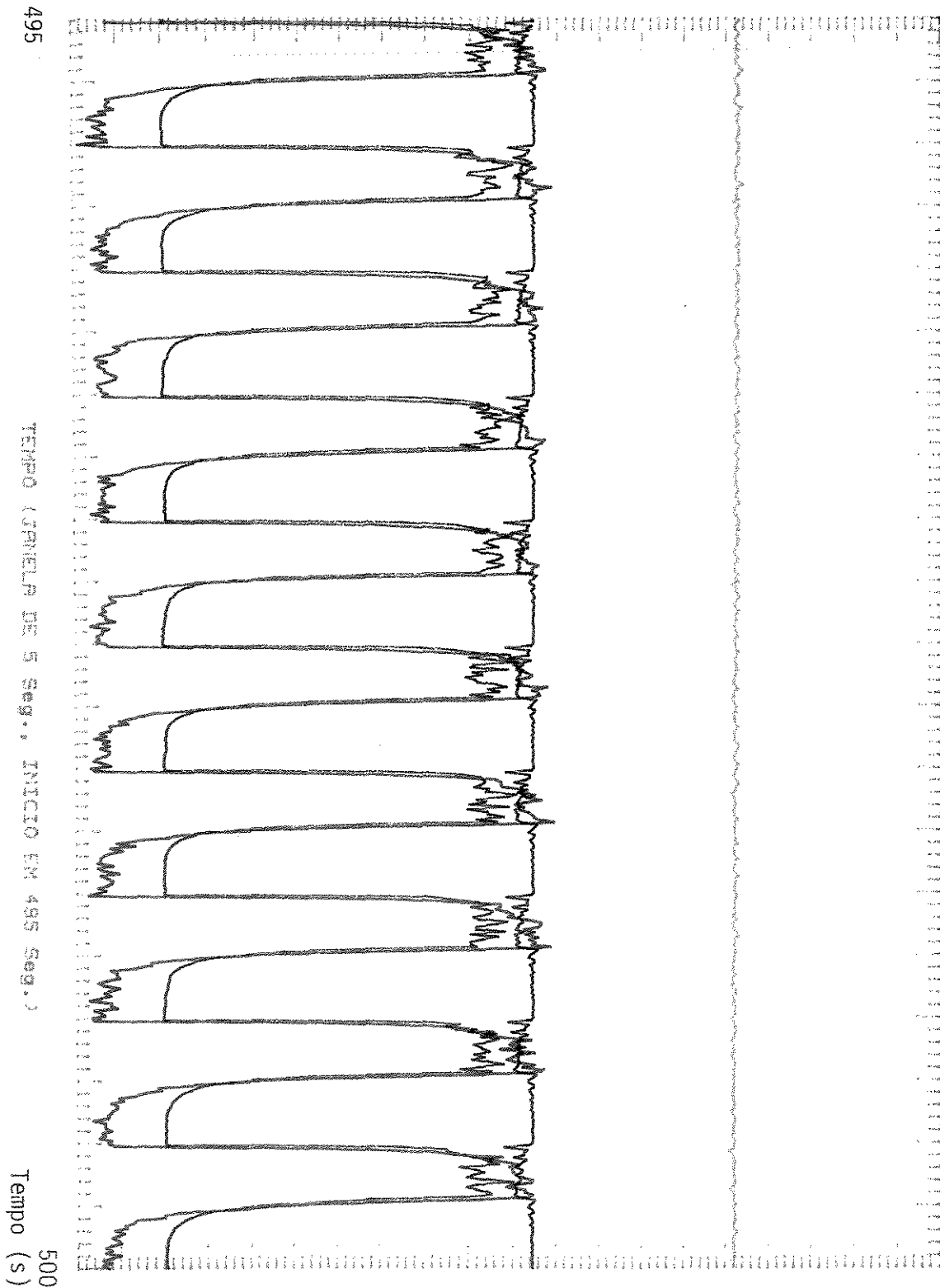


Figura 6.2 - Catalisador 30S10 com Acionamento Pulsado

TESTE_114

6 Feb 1944

09:26:20

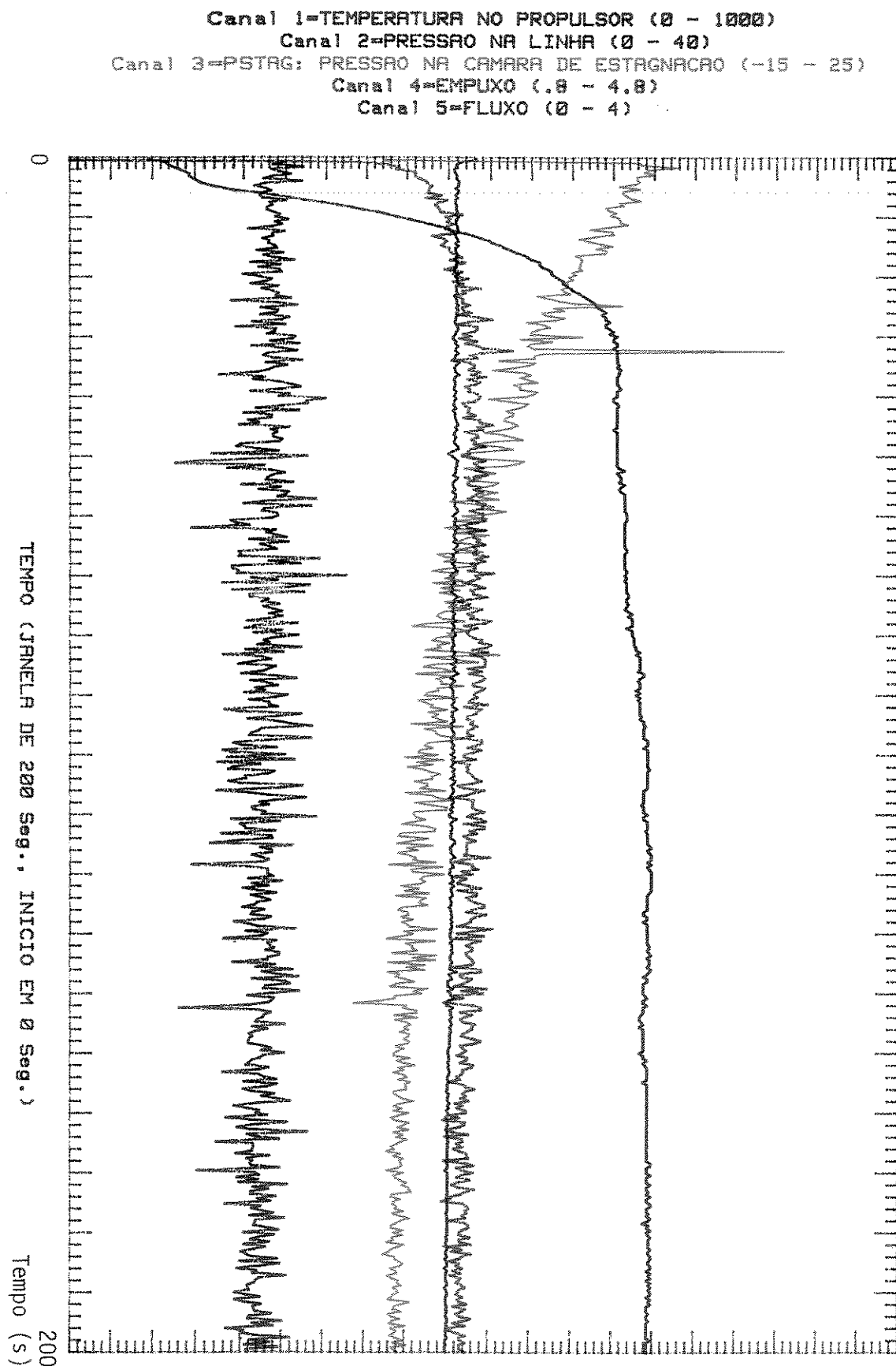


Figura 6.3 - Catalisador 30C21 com Acionamento Contínuo

TESTE_112

6 Feb 1944

08:23:14

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-6 - 34)
Canal 4=EMPUXO (.8 - 4.8)

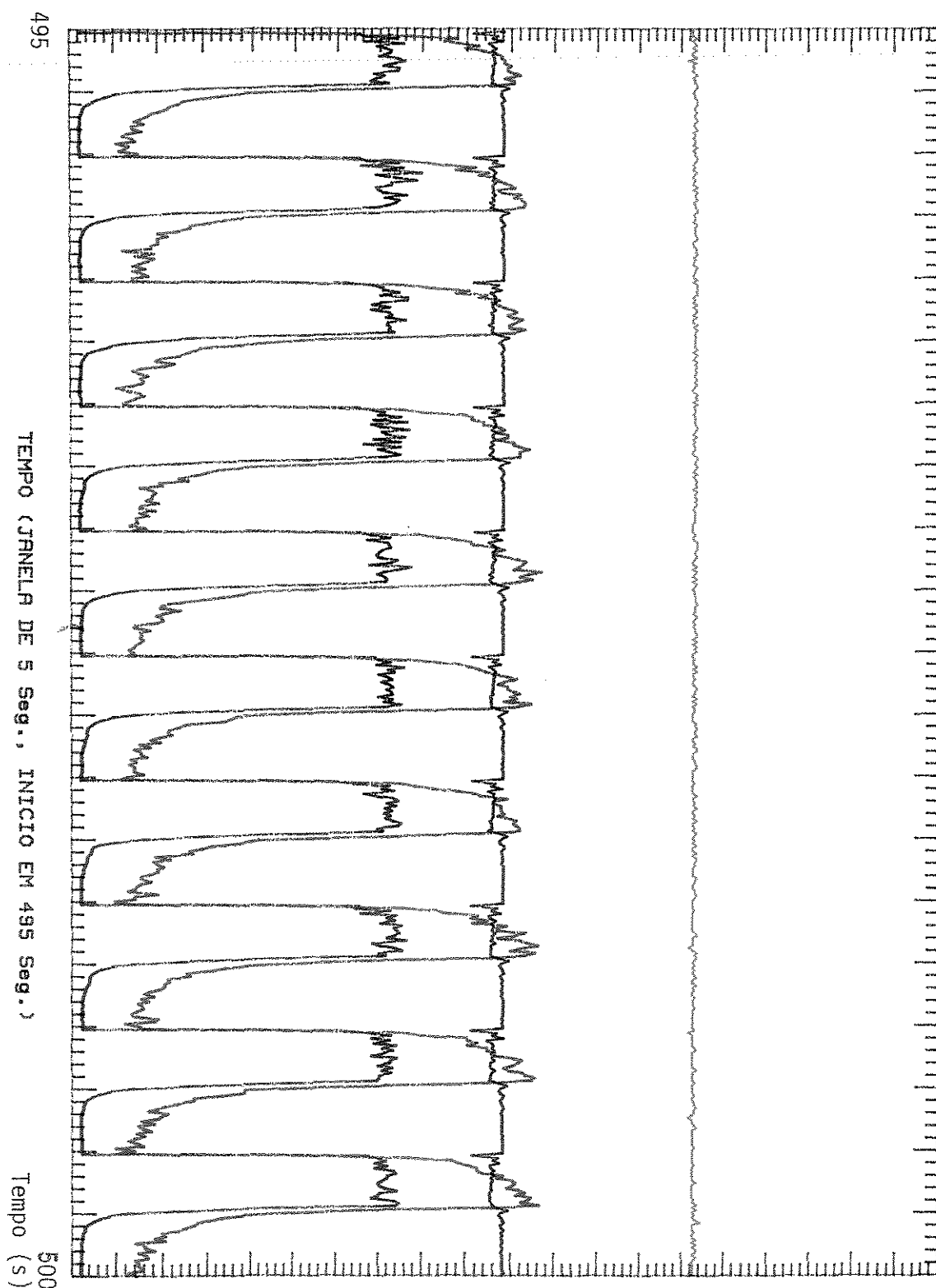


Figura 6.4 - Catalisador 30C21 com Acionamento Pulsado

TESTE_134

5 Sep 1996

14:57:38

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-15 - 25)
Canal 4=EMPUXO (-.2 - 3.8)
Canal 5=FLUXO (0 - 4)

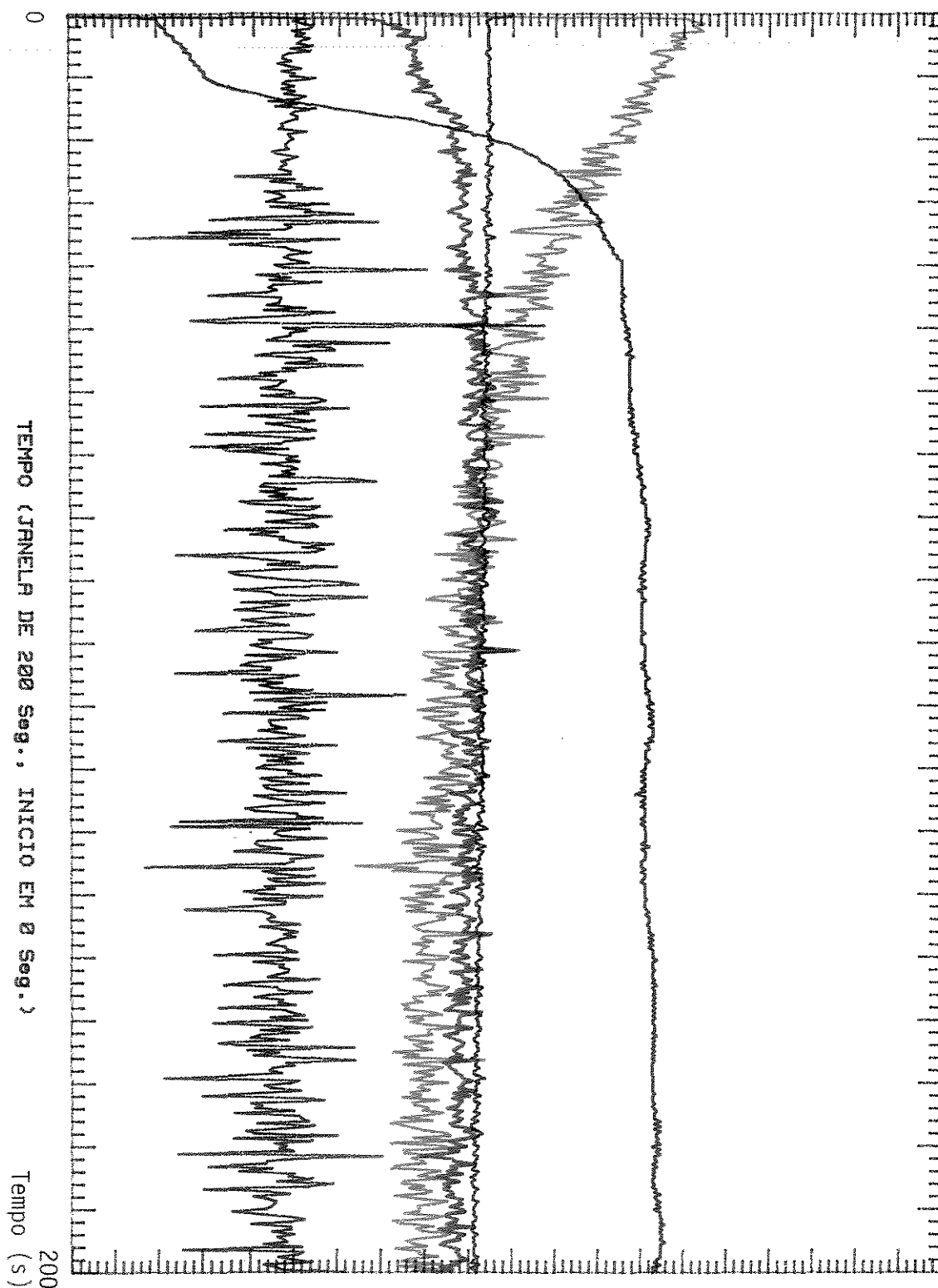


Figura 6.5 - Catalisador 30C11 com Acionamento Contínuo

TESTE_132

5 Sep 1996

13:48:38

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-6 - 34)
Canal 4=EMPUXO (0 - 4)

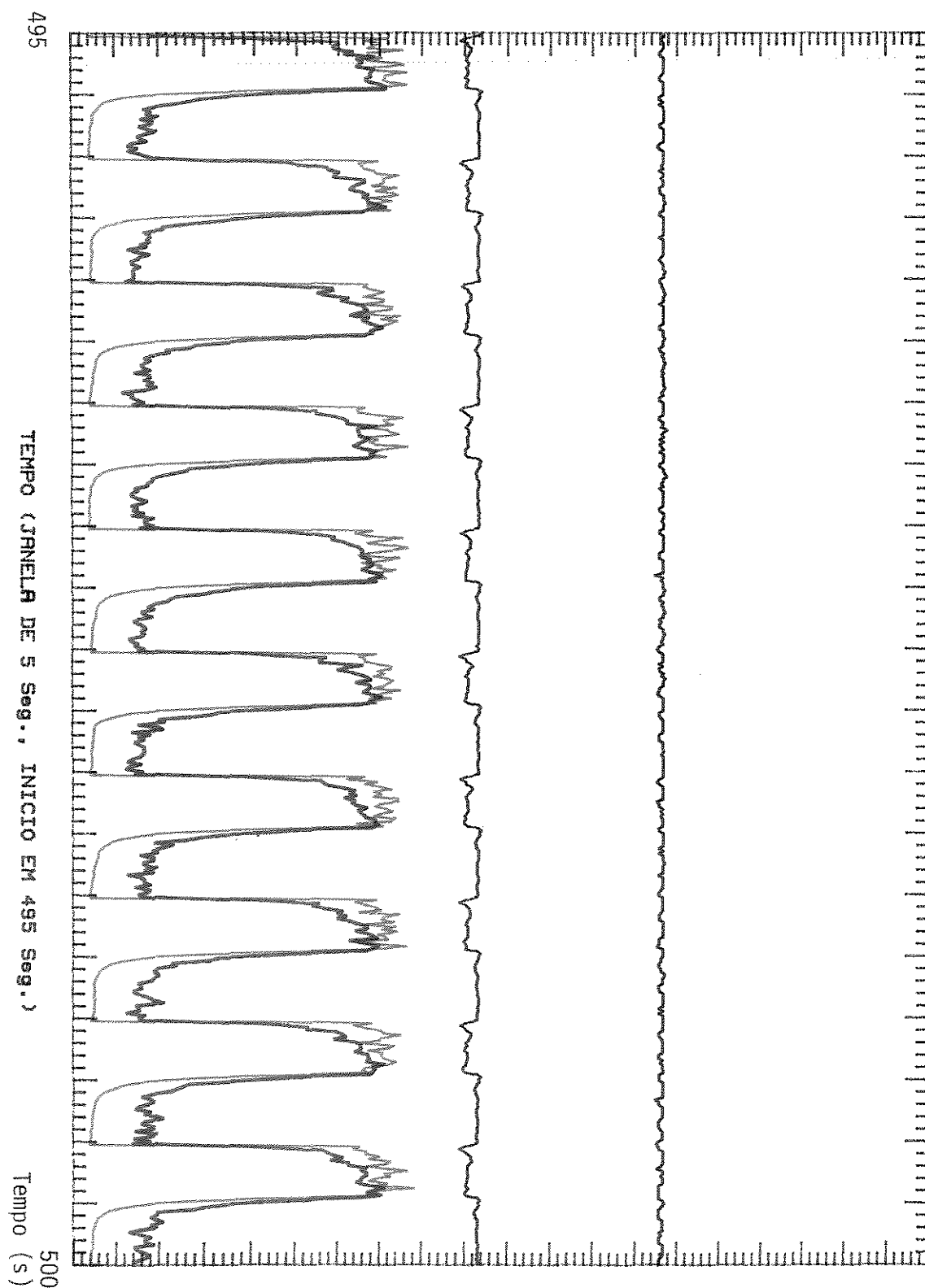


Figura 6.6 - Catalisador 30C11 com Acionamento Pulsado

TESTE_154

20 Sep 1996

19:12:46

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-15 - 25)
Canal 4=EMPUXO (-.2 - 3.8)
Canal 5=FLUXO (0 - 4)

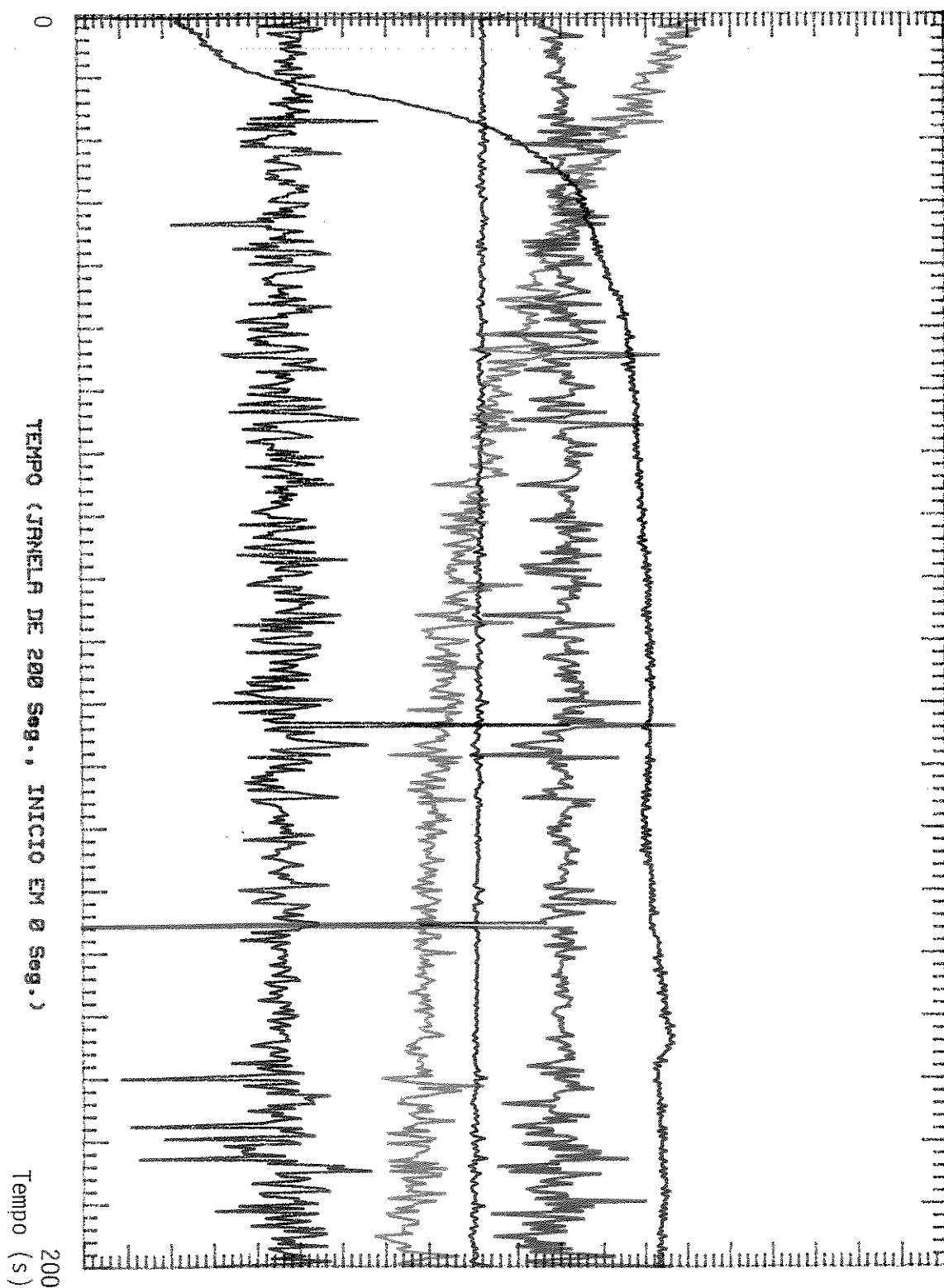


Figura 6.7 - Catalisador 30S11 com Acionamento Contínuo

TESTE_152

20 Sep 1996

17:59:04

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-5 - 34)
Canal 4=EMPUXO (0 - 4)

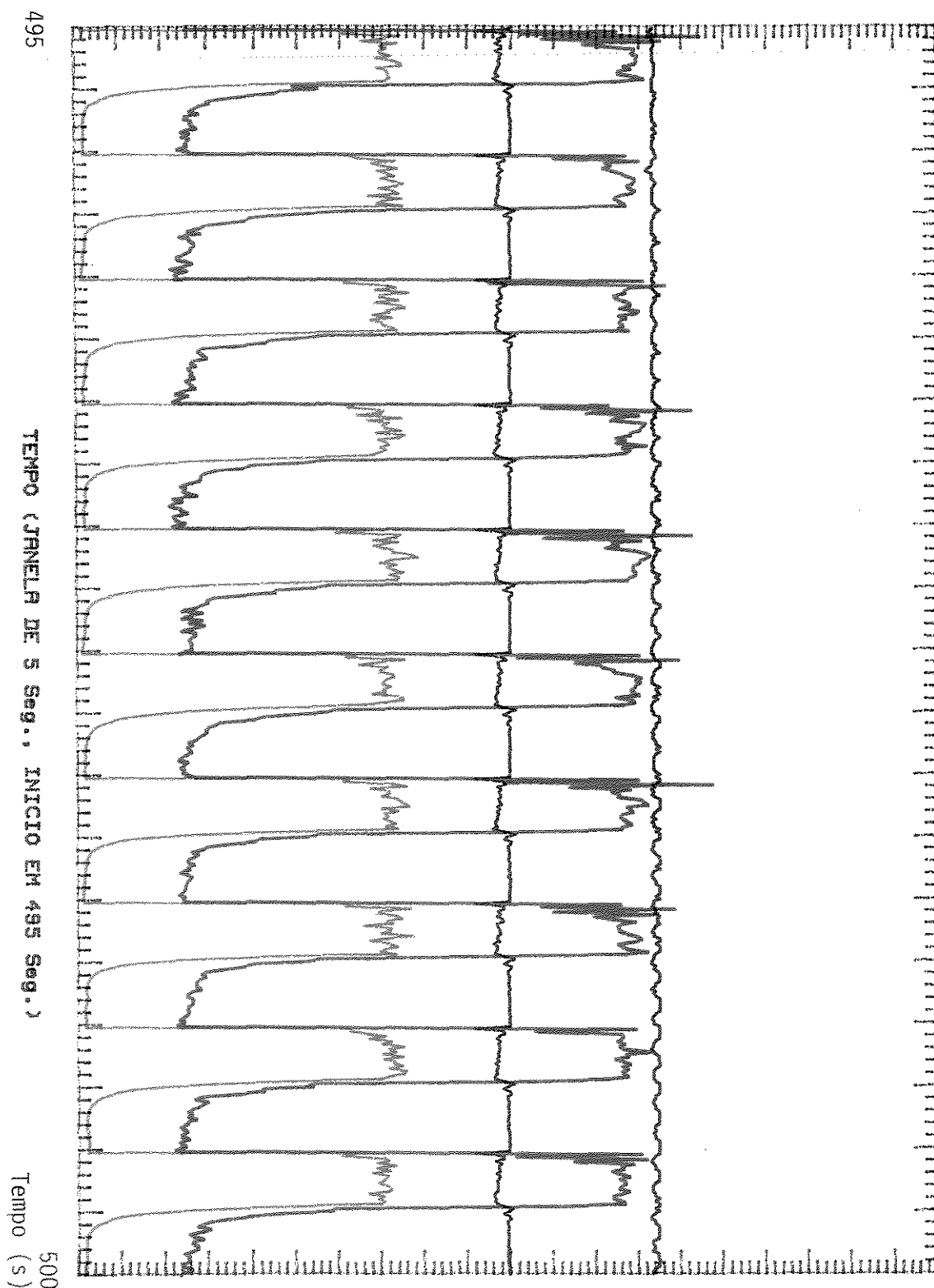


Figura 6.8 - Catalisador 30S11 com Acionamento Pulsado

TESTE_144

20 Sep 1996

03:38:27

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-15 - 25)
Canal 4=EMPUXO (3.1 - 7.1)
Canal 5=FLUXO (0 - 4)

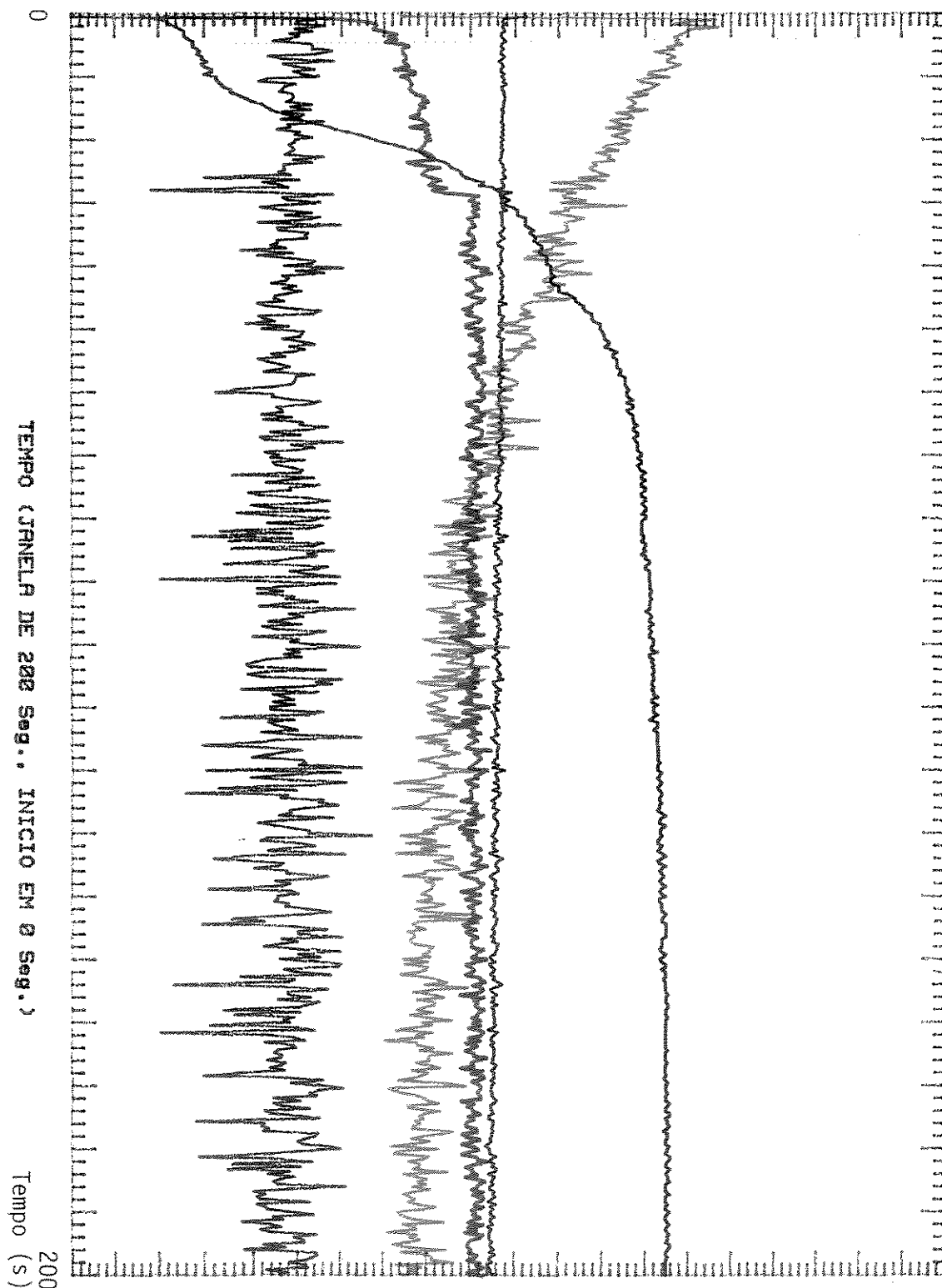


Figura 6.9 - Catalisador 30C12 com Acionamento Contínuo

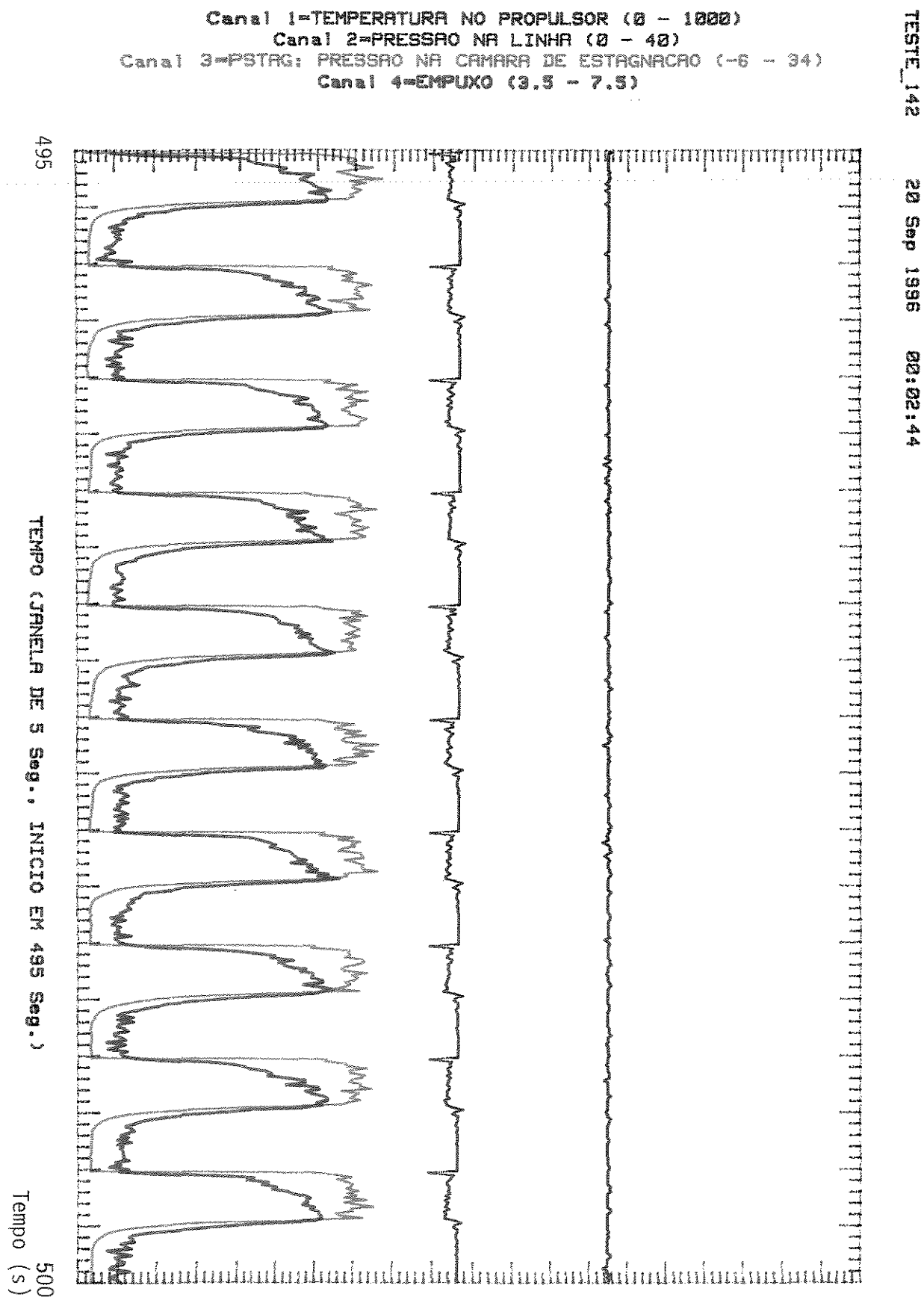


Figura 6.10 - Catalisador 30C12 com Acionamento Pulsado

TESTE_164

21 Sep 1996

09:14:24

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
 Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
 Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-15 - 25)
 Canal 4=EMPUXO (-1 - 3)
 Canal 5=FLUXO (0 - 4)

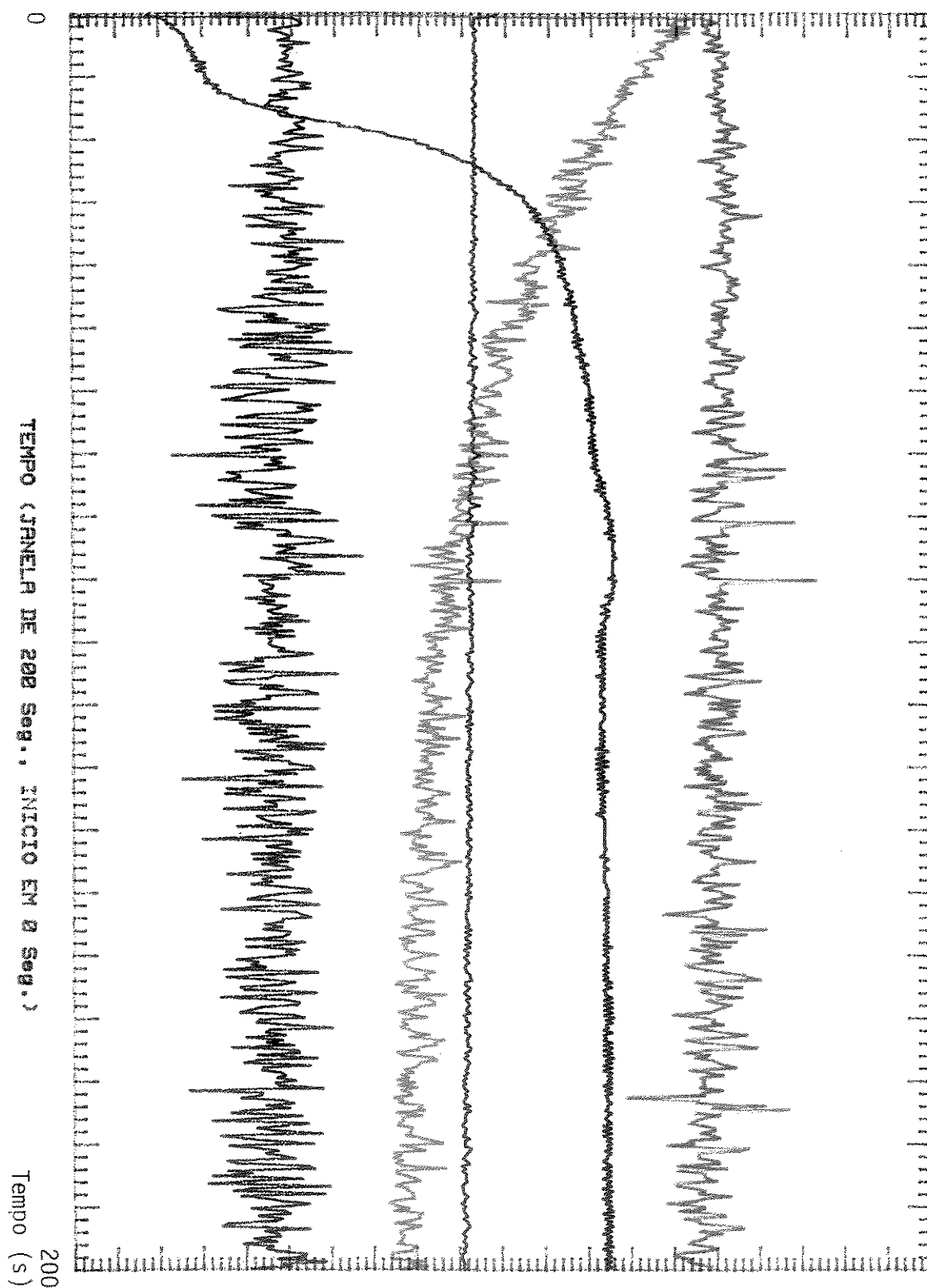


Figura 6.11 - Catalisador 30S12 com Acionamento Contínuo

TESTE_162

21 Sep 1996

08:27:00

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-6 - 34)
Canal 4=EMPUXO (0 - 4)

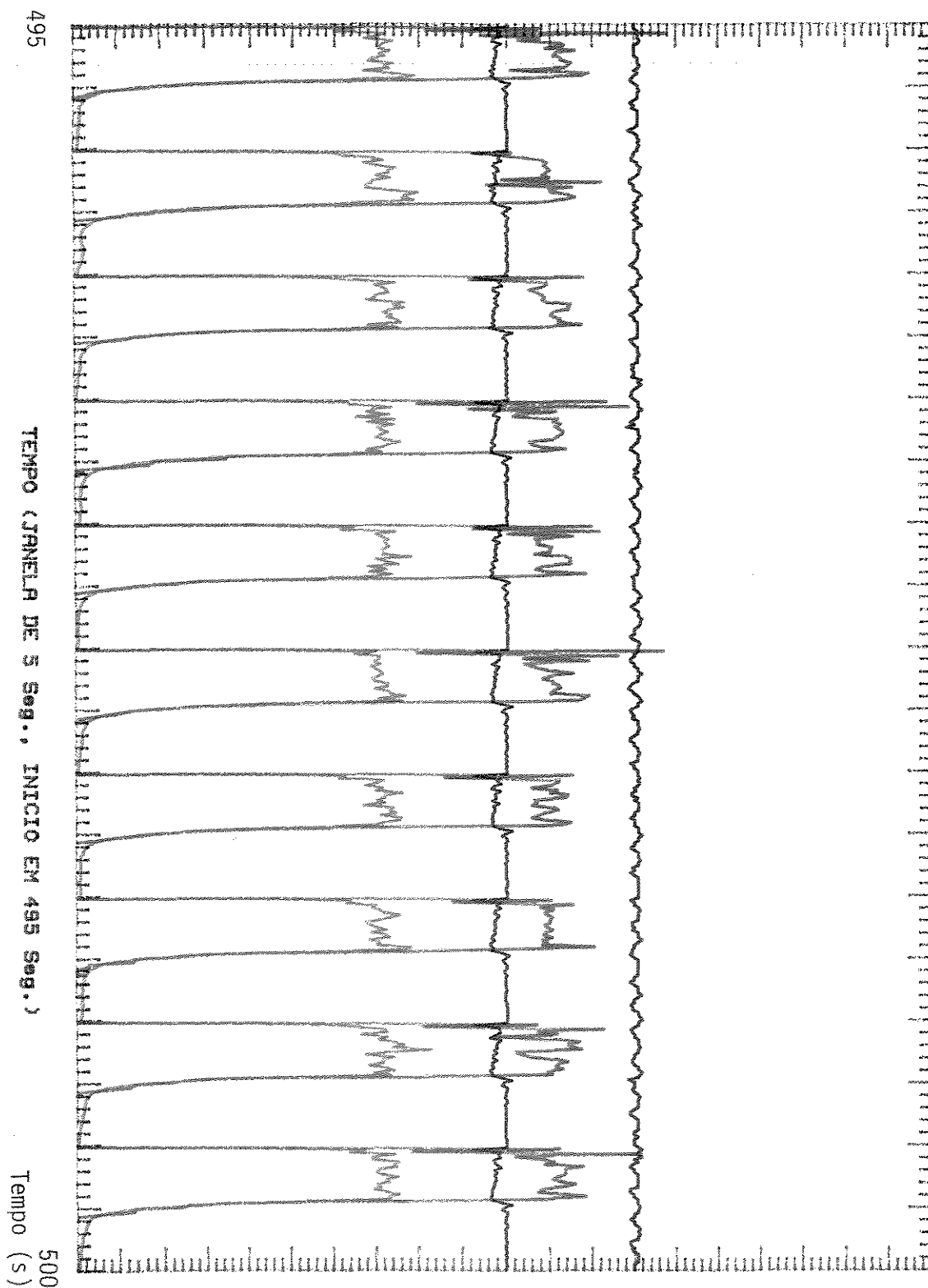


Figura 6.12 - Catalisador 30S12 com Acionamento Pulsado

TESTE 194

23 Sep 1986

16:56:48

Canal 1-TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1000)
 Canal 2-PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
 Canal 3-PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-15 - 25)
 Canal 5-FLUXO (0 - 4)

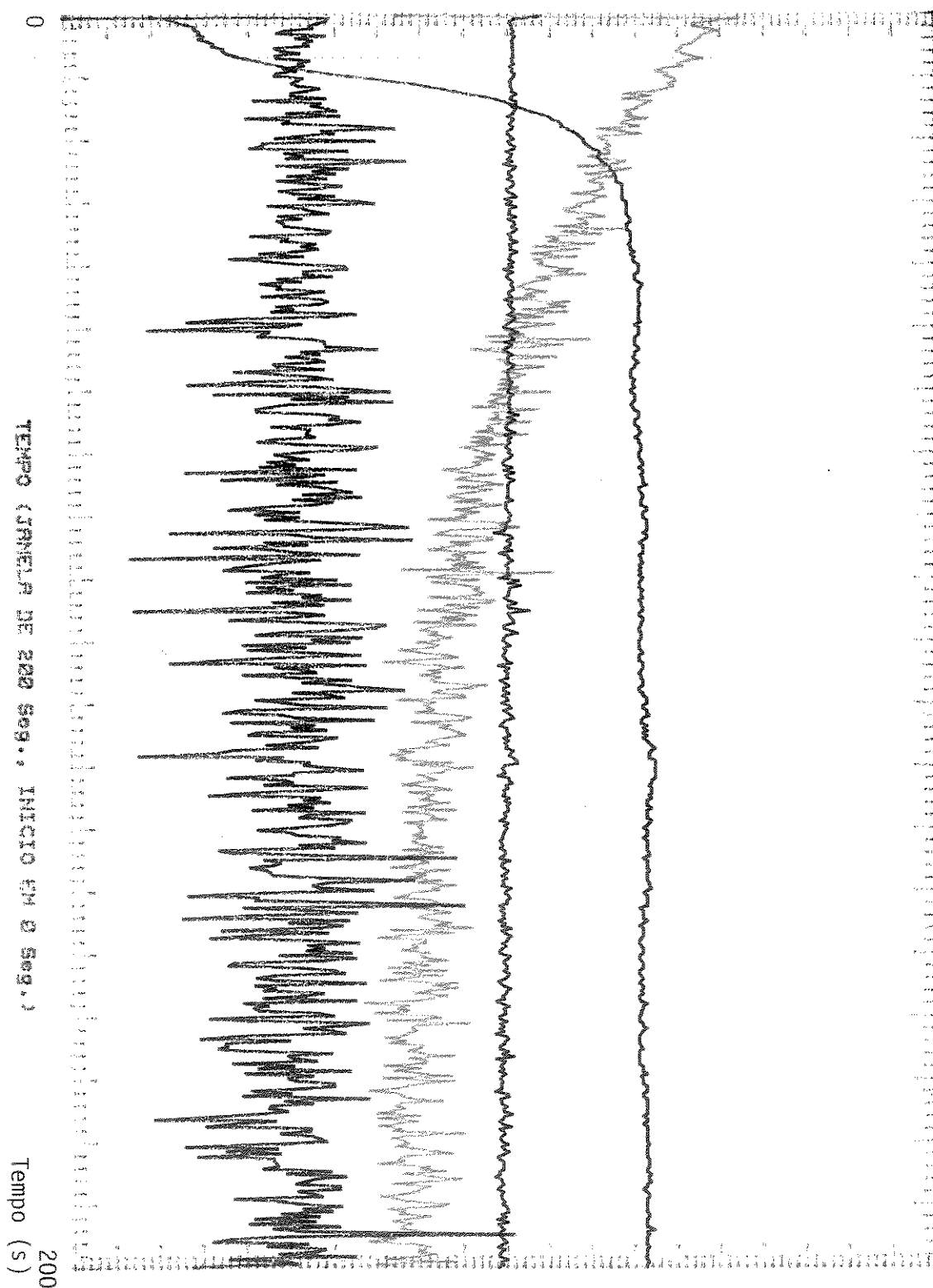


Figura 6.13 - Catalisador 30S01 com Acionamento Contínuo

Canal 1=TEMPERATURA NO PROPULSOR (0 - 1200)
Canal 2=PRESSAO NA LINHA (0 - 40)
Canal 3=PSTAG: PRESSAO NA CAMARA DE ESTAGNACAO (-7 - 34)

TESTE 192

29 Sep 1988

15:38:29

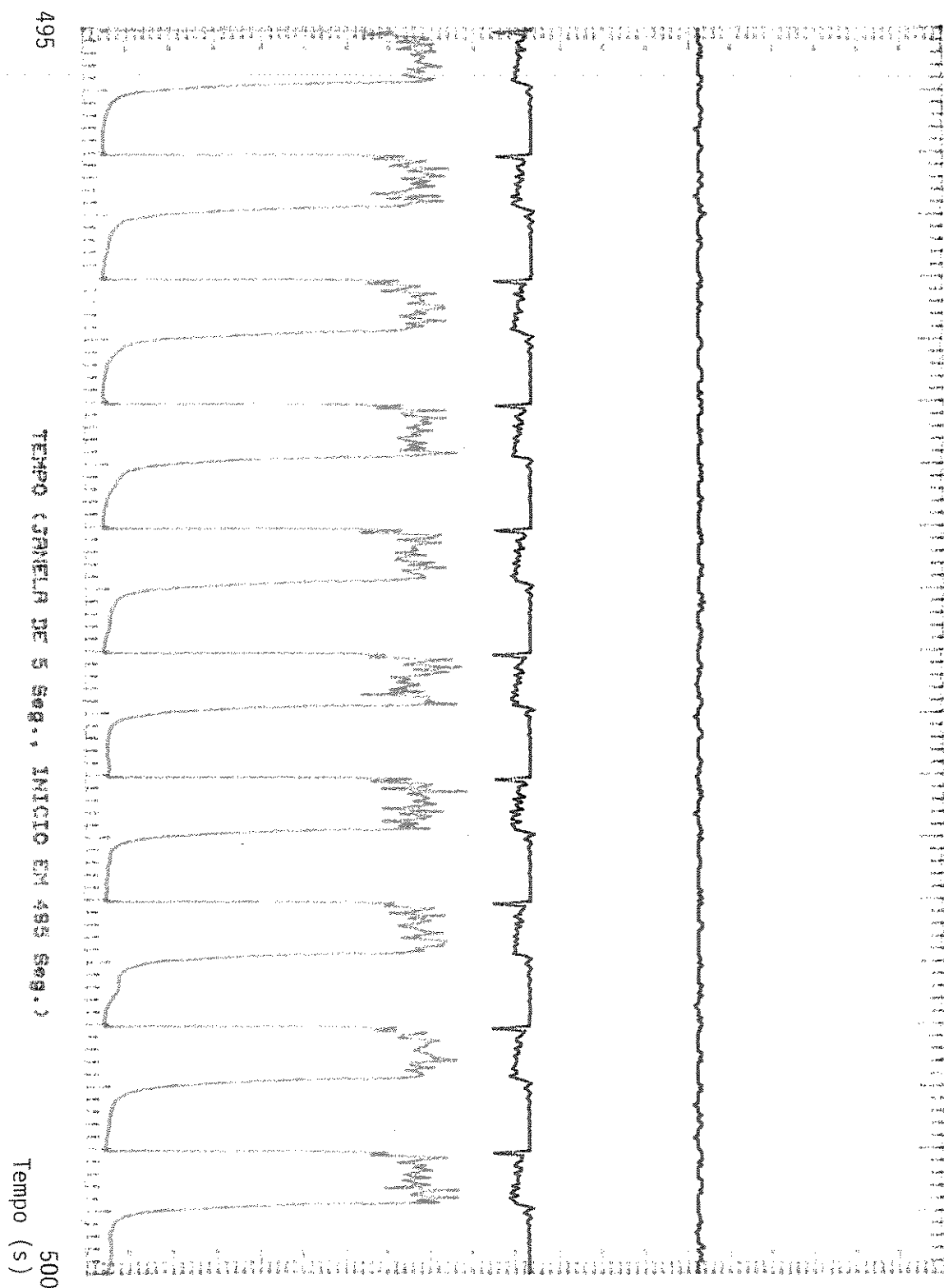


Figura 6.14 - Catalisador 30S01 com Acionamento Pulsado

devido às condições menos severas desse tipo de teste.

A tabela 6.1 reúne os resultados de desempenho dos catalisadores da presente série.

Tabela 6.1. - Resultados do Teste de Decomposição da Hidrazina em Micropropulsor para os

Catalisadores da Série 30%

catalisador	$P_L^{(1)}$ (bar)	$T_{iP}^{(2)}$ (°C)	$T_{fP}^{(3)}$ (°C)	$P_c^{(4)}$ (bar)	Tiro ⁽⁵⁾
30S10	21,8	102	770	14,0	contínuo
	22,12	105	770	14,7	pulsado
	21,5	116	760	14,5	pulsado
	21,0	100	750	14,0	pulsado
	20,5	89	730	13,8	contínuo
30C21	20,9	120	750	13,9	contínuo
	20,5	117	715	14,0	pulsado
	20,0	121	715	13,9	pulsado
	19,6	117	710	13,4	pulsado
	19,3	89	695	12,9	contínuo
30C11	21,6	113	730	14,0	contínuo
	20,5	105	695	13,5	pulsado
	19,5	111	685	13,4	pulsado
	18,7	114	675	12,8	pulsado
	19,9	100	675	13,5	contínuo
30S11	21,3	115	735	13,8	contínuo
	20,6	117	680	14,0	pulsado
	20,8	115	675	13,9	pulsado
	20,0	116	670	13,6	pulsado
	19,4	115	670	13,1	contínuo
30C12	21,6	119	710	13,9	contínuo
	20,8	112	680	14,9	pulsado
	20,0	115	675	13,4	pulsado
	21,3	114	675	13,9	pulsado
	20,5	104	675	13,9	contínuo
30S12	21,9	126	730	14,3	contínuo
	21,2	118	660	14,4	pulsado
	20,6	122	650	14,4	pulsado
	20,1	121	645	13,9	pulsado
	19,5	110	635	13,5	contínuo
30S01	21,5	120	735	14,6	contínuo
	21,5	124	710	14,6	pulsado
	21,5	122	710	14,6	pulsado
	21,5	123	710	14,6	pulsado
	21,5	108	645	14,6	contínuo

(1) - Pressão de linha de hidrazina; (2) - Temperatura inicial do propulsor

(3) - Temperatura final do propulsor; (4) - Pressão da câmara de estagnação;

(5) - Modalidade de disparo

De acordo com os resultados obtidos pode-se observar que:

- A pressão de linha de hidrazina, se não ajustada durante o teste, tende a diminuir ligeiramente, devido ao consumo do propelente contido no reservatório de hidrazina. Tal diminuição da pressão de linha acarreta uma concomitante queda na pressão da câmara de estagnação. Na tabela em discussão, a pressão de câmara manteve-se constante porque a pressão de linha foi ajustada ao valor inicial antes de cada teste (ver catalisador 30S01);

- Apesar das temperaturas do propulsor serem medidas na parede externa do micropropulsor e não no leito catalítico, parece haver um decréscimo na temperatura final, determinada após cada acionamento, à medida que o teor de Ru no catalisador aumenta. Sabendo-se que a decomposição de hidrazina ocorre segundo as reações paralelas



e sendo ambas as reações exotérmicas, pode-se supor que tal fenômeno esteja ligado à ocorrência da reação endotérmica de decomposição da NH_3 ($2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$) que ocorre consecutivamente à segunda das reações mostradas acima. O favorecimento desta reação endotérmica, não podendo ser imputado a um aumento do comprimento do leito catalítico (o tamanho do leito foi mantido constante), permite supor que o mesmo esteja ligado à presença do Ru na fase metálica. No estágio atual desta pesquisa, não foi possível definir de que forma o Ru estaria favorecendo a reação de decomposição do NH_3 ;

- Durante a série de testes com cada catalisador, observa-se uma diminuição da temperatura final de reação do último disparo do propulsor em relação à do primeiro. Este fenômeno poderia ser imputado a diversos fatores, a saber: à perda de massa do catalisador

durante a sequência dos testes; oclusão de metal em poros que se fecharam e/ou sinterização do metal.

- Os valores medidos de pressão de câmara de estagnação e de empuxo foram muito semelhantes para todos os materiais testados, estando em torno de 14 bar e de 2 N, respectivamente.

É importante destacar que para se obter uma pressão na câmara de estagnação de 14 bar, há um consumo médio de 1 g de hidrazina para cada segundo de acionamento do micropropulsor, quando a linha de hidrazina é mantida na pressão de 22 bar.

6.3 Caracterização dos Catalisadores Após os Testes em Micropropulsor

As modificações nas propriedades físicas e químicas dos catalisadores da série 30%, provocadas pelas severas condições de temperatura e pressão durante os testes catalíticos na reação de decomposição da hidrazina em micropropulsor, serão apresentadas e discutidas a seguir.

6.3.1 Área Específica Total

Na tabela 6.2 comparam-se os valores de área específica total dos catalisadores da série 30%, determinadas antes e após a utilização dos mesmos na sequência de disparos padronizados no micropropulsor.

De acordo com os resultados, pode-se observar que as perdas de área específica total apresentaram um valor médio de 10%, não havendo grande distinção destes valores em função

da composição dos materiais. A diminuição da área específica total durante os testes pode estar associada a um alargamento e/ou destruição dos poros do catalisador, provocado pelo fluxo de hidrazina e de seus produtos de decomposição, a elevadas temperaturas e pressão, que será discutida posteriormente com base em outros resultados da caracterização dos catalisadores usados no micropropulsor.

Tabela 6.2 - Áreas Específicas Totais (Sg) dos Catalisadores da Série 30% Antes e Após os Testes em Micropropulsor

catalisador	Sg (m ² /g)	
	antes do teste	após o teste
30S10	145	120
30C21	134	125
30C11	131	119
30S11	147	127
30C12	134	124
30S12	147	128
30S01	128	123

6.3.2 Distribuição do Volume de Poros Específico

A tabela 6.3 permite comparar as evoluções dos volumes de poros e suas distribuições, para os catalisadores da série 30%, ocorridas durante os testes em micropropulsor.

Conforme é possível observar, o volume de poros total específico (Vp) tende a permanecer constante durante os testes à medida que o teor de Ru no sistema aumenta. Tal resultado está de acordo com as alterações observadas na distribuição dos volumes de poros

por faixas de diâmetros, notadamente para as diminuições dos volumes dos poros com diâmetros entre 1,0 e 10 nm, os quais foram compensadas pelo aumento dos volumes dos poros com diâmetros entre 10 e 100 nm (alargamento dos poros), bem como com a discussão relativa às alterações na área específica total apresentada no item anterior.

Tabela 6.3 - Porosidade dos Catalisadores da Série 30% Antes e Após os Testes em Micropropulsor

Catalisador	situação	Volume de poros específico (cm ³ /g) faixa de diâmetros de poros em (nm)					Vp ⁽¹⁾ (cm ³ /g)
		1,0-6,3	6,4-10	10-100	100-1000	1000-5000	
alumina D	-	0,06	0,33	0,06	0,10	0,10	0,65
30S10	antes	0,05	0,15	0,13	0,05	0,03	0,41
	depois	0,02	0,04	0,22	0,06	0,07	0,41
30C21	antes	0,02	0,09	0,15	0,06	0,05	0,37
	depois	0,02	0,06	0,21	0,07	0,06	0,42
30C11	antes	0,04	0,09	0,16	0,05	0,04	0,38
	depois	0,03	0,05	0,20	0,05	0,06	0,39
30S11	antes	0,04	0,07	0,18	0,05	0,05	0,39
	depois	0,02	0,04	0,19	0,07	0,07	0,39
30C12	antes	0,04	0,08	0,13	0,06	0,04	0,35
	depois	0,03	0,05	0,19	0,07	0,06	0,40
30S12	antes	0,04	0,08	0,16	0,06	0,06	0,40
	depois	0,02	0,07	0,20	0,05	0,04	0,38
30S01	antes	0,03	0,07	0,18	0,06	0,05	0,39
	depois	0,02	0,05	0,18	0,07	0,06	0,38

(1) - volume total de poros(cm³/g)

6.3.3 Evolução da Fase Metálica

A tabela 6.4 apresenta os resultados obtidos através da quimissorção de H_2 sobre os catalisadores da série 30%, antes e após os testes.

Tabela 6.4 - Evolução da Fase Metálica dos Catalisadores da Série 30% Durante os Testes em Micropropulsor

catalisador	razão H/M		dispersão (%)	
	antes	após	antes	após
30S10	0,49	0,30	49	30
30C21	0,13	0,16	12	16
30C11	0,092	0,21	9,2	21
30S11	0,10	0,20	10	20
30C12	0,080	0,20	8,0	20
30S12	0,089	0,22	8,9	22
30S01	0,056	0,14	5,6	14

Os resultados indicam que durante os testes há um aumento da dispersão metálica dos catalisadores contendo Ru, enquanto a dispersão no sistema Ir/Al_2O_3 diminui. No caso do sistema Ir/Al_2O_3 , a diminuição da dispersão pode ser efetiva (como no caso dos sistemas de Ir suportados em diferentes tipos de aluminas - Capítulo 4), sendo provocada pela sinterização do metal sob ação fortemente redutora da hidrazina e do H_2 nas condições dos testes, ou pela simples perda de massa de metal. Quando da presença de Ru, o aumento da dispersão é um fenômeno contraditório com relação a sinterização do metal, podendo estar relacionado à eliminação do cloro residual nos catalisadores durante os testes no micropropulsor, que conforme discussão anterior conduziria a maiores razões H/M e consequentemente a maiores valores de dispersão. Esta discussão será retomada adiante, quando da apresentação dos

resultados obtidos por MET e análise química elementar de metal

Finalmente, cumpre dizer que os resultados obtidos através da quimissorção de O₂ sobre os catalisadores contendo Ru não foram reprodutíveis, razão pela qual não foi possível determinar a composição superficial de suas fases metálicas.

6.3.4 Perdas de Massa nas Partículas dos Catalisadores

A tabela 6.5 apresenta os valores correspondentes à massa carregada e a perda da mesma ocorrida durante os testes no micropropulsor com os catalisadores da série 30%.

Tabela 6.5 - Dados de Perda de Massa - Série 30 % de Metal

catalisador	massa carregada (g)	perda de massa (%)
30S10	0,61466	11
30C21	0,61389	17
30C11	0,61056	16
30S11	0,63806	18
30C12	0,63232	14
30S12	0,62241	16
30S01	0,62724	17

Observa-se pelos resultados uma maior perda nos catalisadores contendo Ru, quando comparados ao monometálico Ir/Al₂O₃. Tal comportamento pode estar associado a uma maior fixação das partículas de irídio no suporte, protegendo-o melhor dos efeitos termomecânicos associados à difusão de calor e massa, nas condições de operação do micropropulsor.

Com efeito, a perda de massa dos catalisadores envolve tanto a perda de massa de suporte quanto de fase metálica. Os resultados de análise química efetuada sobre dois dos materiais desta série confirmam tal erosão de metal. Assim, para o catalisador 30S10,

enquanto a perda de massa total é de 10,9%, a perda de Ir foi de 20%, pois o teor metálico deste material após o teste se reduziu a 27,4%. Comparando tal resultado com a diminuição de 40% da dispersão deste material, provocada pelo teste no micropropulsor (ver tabela 6.4), verifica-se que a perda de metal não é o único fator a ser considerado, o que permite supor estar ocorrendo oclusão de poros. No caso do catalisador 30S01, o mesmo fenômeno é observado. Assim, para uma perda de massa total de 17%, a perda de Ru foi de 20%, pois o teor metálico deste material após os testes se reduziu a 28,2%.

Vale observar uma ligeira tendência de se ter uma menor perda de massa nos sistemas preparados por coimpregnação, com relação aos sólidos de mesmo teores metálicos impregnados sucessivamente.

Por fim, estas expressivas perdas de metal ocorridas, durante os testes com a decomposição da hidrazina em micropropulsor, podem estar relacionadas com a diminuição da temperatura final observada no decorrer dos mesmos.

6.3.5 Distribuição dos Tamanhos de Partículas Metálicas

Na tabela 6.6 comparam-se as distribuições dos tamanhos de partícula metálicas dos catalisadores da série 30%, antes e após terem sido submetidos aos testes em micropropulsor.

Constata-se pelos resultados uma grande estabilidade dos tamanhos das partículas metálicas em praticamente todos catalisadores da série 30%. Se a resistência à sinterização do catalisador de Ir era de certa forma esperada, dada a conhecida interação deste metal com alumina (desde a etapa de impregnação), surpreende a estabilidade dos demais catalisadores, em particular daquele contendo apenas Ru. Tal fato indica que a adição de Ru permite manter a interação existente entre o Ir e o suporte, fazendo com que todos os catalisadores sejam

Tabela 6.6 - Distribuição dos Diâmetro das Partículas Metálicas dos Catalisadores da Série 30%, Antes e Após os Testes em Micropropulsor

catalisador	situação	n ⁽¹⁾	Porcentagem por faixas de diâmetros (nm)				
			0 - 2	2,1 - 4	4,1 - 8	8,1 - 12	> 12
30S10	antes	1620	41,33	46,66	11,35	0,48	0,18
	depois	1578	42,22	46,00	11,40	0,32	0,06
30C21	antes	1741	34,24	45,43	19,59	0,51	0,23
	depois	1670	34,92	42,33	21,85	0,90	0,00
30C11	antes	1636	31,66	45,48	20,97	1,65	0,24
	depois	1690	27,55	42,01	27,04	2,66	0,65
30S11	antes	1568	42,70	40,08	16,01	1,21	0,00
	depois	1285	39,54	40,46	18,36	1,56	0,08
30C12	antes	1330	25,92	44,20	27,88	1,51	0,49
	depois	1297	15,13	39,86	41,40	2,85	0,76
30S12	antes	1622	32,75	44,70	20,83	1,72	0,00
	depois	1265	26,44	43,32	27,27	2,91	0,06
30S01	antes	1641	15,23	41,68	36,26	5,86	0,97
	depois	1590	12,66	37,23	42,02	7,78	0,31

(1) - número de partículas contadas

resistentes à sinterização.

A resistência à sinterização dos materiais desta série é melhor aquilatada pelo exame da tabela 6.7, a qual mostra praticamente ausência de evolução dos diâmetros médios de partículas metálicas durante os testes em micropropulsor, qualquer que tenha sido a equação utilizada para sua determinação.

Neste momento é possível, a partir da comparação das evoluções dos diâmetros médios de partículas obtidos por MET e por quimissorção de H₂ (tabela 6.8), lançar alguma luz sobre

Tabela 6.7- Evolução dos Diâmetros das Partículas Metálicas dos Catalisadores da Série

30% , Antes e Após os Testes em Micropropulsor

catalisador	situação	$\bar{d}_{p(L)} \text{ (nm)}^{(1)}$	$\bar{d}_{p(A)} \text{ (nm)}^{(2)}$	$\bar{d}_{p(V)} \text{ (nm)}^{(3)}$
30S10	antes	2,4	3,3	4,7
	depois	2,3	3,9	4,2
30C21	antes	2,8	3,9	5,5
	depois	2,7	3,7	4,8
30C11	antes	2,9	4,1	5,4
	depois	3,3	4,8	6,8
30S11	antes	2,7	3,7	4,8
	depois	2,9	4,0	5,1
30C12	antes	3,2	4,4	6,0
	depois	3,9	5,1	6,4
30S12	antes	3,1	4,1	5,2
	depois	3,4	4,6	5,6
30S01	antes	4,2	5,5	6,8
	depois	4,5	5,8	7,0

$$(1) \bar{d}_{p(L)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}; (2) \bar{d}_{p(A)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^2}{\sum n_i \cdot d_i}; (3) \bar{d}_{p(V)} = \frac{\sum n_i \cdot d_i^3}{\sum n_i \cdot d_i^2};$$

o fenômeno da diminuição da interferência do cloro residual sobre o Ru provocada pelas reações em presença de hidrazina. A tabela 6.8 apresenta resultados de $\bar{d}_p$ apenas para os catalisadores 30S10 e 30S01, já que as análises químicas, que constatarem perda de metal durante os testes em micropropulsor, somente foram efetuadas para estes dois materiais. Desta forma, a dispersão da fase metálica após os testes foram recalculadas. Os diâmetros médios de partículas oriundos da quimissorção de H_2 foram calculados empregando-se a fórmula citada à baixo da tabela, onde D é a dispersão em porcentagem e $\bar{d}_{p(QH)}$ é obtido em nm. Cumpre

frisar que esta fórmula pode ser empregada (com pequena margem de erro) com todos os catalisadores contendo metais do Grupo VIII. Finalmente, dos três valores de diâmetros

Tabela 6.8 - Diâmetros Médios das Partículas Metálicas Obtidos por quimissorção de H₂ e MET para Dois Catalisadores da Série 30% , Antes e Após os Testes em Micropropulsor

catalisador	$\bar{d}_{p(QH)} \text{ (nm)}^{(1)}$		$\bar{d}_{p(L)} \text{ (nm)}$	
	antes	após	antes	após
30S10	1,8	2,7	2,4	2,3
30S01	16,1	6,7	4,2	4,5

(1) $\bar{d}_{p(QH)} = 90/D$

médios obtidos por MET, optou-se por $\bar{d}_{p(L)}$ como também poder-se ia optar por $\bar{d}_{p(A)}$, já que o único valor a não ser utilizado é o de $\bar{d}_{p(V)}$, uma vez que as partículas de Ir ou de Ru não se apresentam na forma esférica.

Constata-se da tabela 6.8 que os comportamentos dos catalisadores 30%Ir e 30%Ru são muito diferentes entre si. Assim, os diâmetros médios do catalisador 30S10 obtidos por quimissorção e por MET são muito semelhantes entre si, notando-se apenas um aparente aumento de $\bar{d}_{p(QH)}$ da ordem de 50%, fato este não confirmado por MET, o que permite supor ter ocorrido oclusão de Ir nos poros durante os testes em micropropulsor, conforme já se havia proposto anteriormente. Naturalmente, o fenômeno da oclusão de poros, sobretudo aqueles de pequenos diâmetros, é um fenômeno comum a todos os catalisadores da série de 30%. O comportamento do catalisador 30S01, por outro lado evidencia uma significativa redução do diâmetro médio de partículas obtido por quimissorção, durante o teste em micropropulsor, fato este não confirmado por MET, já que por esta técnica o diâmetro médio

permanece praticamente constante. Esta diferença de comportamento, onde o valor de $\bar{d}_{p(QH)}$ diminui tendendo para o valor de $\bar{d}_{p(L)}$ é, evidentemente, uma consequência da ação do teste em micropropulsor, onde os catalisadores permaneceram em contato com a hidrazina e o hidrogênio produzido por sua decomposição, ambos fortes agentes de redução. Pode-se concluir, portanto, que os resultados de número de sítios e da dispersão da fase metálica dos catalisadores contendo Ru, obtidos a partir de quimissorção de H_2 , referen-se exclusivamente à átomos superficiais não sofrendo interferência do cloro residual. Assim, o aumento do número sítios estaria ligado a uma maior remoção do cloro residual, quando dos testes no micropropulsor.

Cumpré lembrar, finalmente, que o cloro residual apresenta ainda uma outra influência, qual seja, a de auxiliar na ancoragem do Ru sobre a alumina, dificultando assim a formação de grandes partículas metálicas, quer durante os tratamentos térmicos, quer durante os testes no micropropulsor.

6.3.6 Resultados da Reação de Hidrogenação do Benzeno

Como foi visto no capítulo anterior, as medidas de frequência de rotação durante a reação de hidrogenação do benzeno, em presença de catalisadores da série de 30% contendo Ru, foram prejudicadas por dois fenômenos: perturbação da quantificação dos sítios ativos pela presença de cloro residual e a existência de problemas provocados pela má difusão de calor. As fortes condições de temperatura, pressão e ação redutora existentes durante a decomposição da hidrazina em micropropulsor permitem supor que os efeitos do primeiro fenômeno sejam eliminados ou muito reduzidos. A fim de diminuir os problemas ligados ao

segundo fenômeno, decidiu-se efetuar a reação de hidrogenação do benzeno na menor temperatura possível aquela de 281 K.

A tabela 6.9 resume os resultados de frequência de rotação inicial a essa temperatura para todos os materiais da série de 30%.

Tabela 6.9 - Resultados da Caracterização na Reação de Hidrogenação do Benzeno a 281 K para a Série 30% Após os Testes em Micropropulsor

catalisador	conversão	vazão	$V_0 \times 10^{-17}$ (1)	sítios $\times 10^{-20}$	FR_0 (s^{-1})
30S10	0,55	156,6	27,3	3,13	0,009
30C21	2,9	156,6	233	1,81	0,13
30C11	4,4	156,6	306	2,57	0,20
30S11	4,8	156,6	378	2,52	0,15
30C12	4,0	156,6	352	2,73	0,13
30S12	5,1	156,6	487	3,08	0,16
30S01	6,0	156,6	538	2,52	0,21

(1) moléculas de C_6H_{12} / $g_{cat} \cdot s$

Conforme é possível constatar, com exceção do catalisador 30S10, cujo número de sítios ativos por unidade de massa diminuiu em consequência dos testes em micropropulsor, todos os demais catalisadores, contendo Ru, tiveram este parâmetro significativamente aumentado. No que se refere à velocidade específica, fica mais evidente interpretar tal parâmetro pelo exame dos valores de FR_0 a 281 K. O que se observa é que, com exceção do catalisador 30S10, todos os valores obtidos são extremamente altos, superiores àqueles obtidos antes dos testes no micropropulsor e superiores mesmo àquele que se obtém com o catalisador de Ir a 333 K.

A extrapolação a esta última temperatura da FR_0 a 281 K do catalisador 30S01, empregando-se uma energia de ativação de 51 kJ/mol, levaria a um valor de $6,44 \text{ s}^{-1}$, totalmente inaceitável por excessivamente grande. Pode-se concluir portanto que a maior remoção do cloro residual, no caso dos catalisadores contendo Ru, se permite um aumento do número de sítios ativos, agrava sobremaneira os problemas de transferência de calor, já que o metal superficial agora apresenta uma atividade muito maior na reação de hidrogenação do benzeno. Pode-se supor, assim, que a presença de um alto teor de cloro residual nos catalisadores contendo Ru afeta simultaneamente a quimissorção de H_2 e a atividade desses materiais na reação de hidrogenação do benzeno.

6.4 Conclusões Parciais

A partir da avaliação dos resultados de caracterização e desempenho dos catalisadores da série 30%, após os testes no micropropulsor, foi possível chegar-se a diversas conclusões. No que se refere aos resultados de caracterização, tem-se que:

- Não houve grande distinção na evolução da área específica total dos catalisadores da série 30%, em função da composição dos materiais, o que significa que tanto o Ir quanto o Ru provocam efeitos simultâneos sobre tal parâmetro;

- Não foram observadas variações significativas no volume total de poros específico para todos os catalisadores da série 30%, provocadas pelos testes com a decomposição da hidrazina. Houve diminuição de volume na faixa de diâmetros entre 1,0 e 10 nm e aumento na faixa entre 10,1 e 100 nm, o que permitiria supor a oclusão parcial dos poros de menor diâmetro. Tal evolução dos diâmetros de poros poderia ser provocada também pelo seu alargamento, dadas as condições de forte atrito durante os testes;

- A aparente redução da dispersão do Ir (catalisador 30S10), quando da comparação das medidas de quimissorção de H_2 antes e após os testes no micropropulsor, não tendo sido confirmada pelas medidas de MET, pode ser explicada pela perda deste metal e pela sua oclusão parcial dentro dos poros de menor diâmetro;

- O aparente aumento da dispersão do Ru, observado por quimissorção de H_2 quer no catalisador monometálico, quer nos bimetálicos, é um comportamento oposto àquele apresentado pelo Ir. Apesar de certamente estar havendo perda deste metal, oclusão e uma ligeira sinterização, fatores que contribuiriam para a diminuição do parâmetro em questão, o aumento da dispersão deve ser imputado ao aumento do números de átomos superficiais de Ru não mais sofrendo interferência do cloro residual, a qual compensa com sobras os efeitos dos três fatores anteriores;

- Foi observada uma maior perda de massa total ligeiramente maior para os catalisadores bimetálicos e para o catalisador Ru/Al_2O_3 , quando comparados ao monometálico Ir/Al_2O_3 . Tal fenômeno poderia estar relacionado a uma melhor ancoragem do Ir sobre a alumina, como indicam as suas melhores dispersão e distribuição sobre este suporte. Além disso, estas características do Ir, ao contribuírem para uma melhor proteção do suporte contra os efeitos de difusão de calor e de consequente degradação dos catalisadores, nas condições de operação do micropropulsor; certamente poderiam justificar essa menor variação de massa;

- Ocorreram expressivas perdas de massa de metal por erosão (aproximadamente 20%), sendo que tais perdas podem ser uma das causas da paulatina diminuição das temperaturas medidas no final de cada disparo, durante a sequência de testes. O fato das perdas de massa de Ru e de Ir serem aproximadamente as mesmas indica que o Ru se fixa sobre o suporte com interação semelhante àquela do Ir. A diferença entre os dois metais é que quando da presença do Ru, existem também partículas de grandes diâmetros, conforme foi mostrado por MET e,

assim, os problemas de difusão de calor tornam-se mais graves, afetando de forma mais acentuada a perda de massa total dos catalisadores;

- Foi constatada uma grande estabilidade das distribuições dos tamanhos das partículas metálicas em praticamente todos os catalisadores da série 30% no decorrer dos testes no micropropulsor. Tal fato confirma que o Ru comporta-se de forma muito semelhante à do Ir sobre o suporte alumina;

- O maior teor de cloro residual nos catalisadores contendo Ru, poderia ser a causa de dois fenômenos distintos: uma boa ancoragem deste metal sobre a alumina e uma interferência sobre as medidas de quimissorção de H_2 e as medidas cinéticas com este metal. Um maior número de átomos superficiais de Ru livres da interferência do cloro favoreceria o aumento dos problemas de transferência de calor, sobre tudo nos materiais contendo Ru da série 30%;

No que se refere ao desempenho dos catalisadores da série de 30% em micropropulsor, tem-se que:

- Todos catalisadores mono e bimetálicos da série 30% apresentaram tempos de resposta ao início de decomposição de hidrazina, quando de partidas a 373 K, muito semelhantes e aproximadamente de 20 ms;

- Ocorreu um aumento da instabilidade da pressão na câmara de estagnação do propulsor para os catalisadores contendo Ru, no final da série de testes, durante o último acionamento contínuo de 200 s. Esta instabilidade aumentou concomitantemente com o crescimento do teor deste metal. Este comportamento poderia ser associado à maior perda de massa total apresentada por estes catalisadores, a qual criaria caminhos preferenciais e maior volume de espaços vazios no leito catalítico;

- Todos os catalisadores mono e bimetalicos da série 30% apresentaram desempenhos semelhantes nos testes pulsados;

- Ocorreram decréscimos na temperatura final, medida externamente no micropropulsor, durante os acionamentos do mesmo, sendo que este decréscimo foi tanto mais acentuado quanto maior o teor de Ru no catalisador. Mais uma vez tal comportamento pode estar associado à perda de massa total dos catalisadores durante os ensaios; no entanto, tal parâmetro poderia não ser a única explicação para as temperaturas sensivelmente mais baixas observadas desde o início dos testes com o emprego de catalisadores contendo Ru, o que permitiria supor que o mecanismo da reação em presença deste metal favorece a decomposição do NH_3 formado, reação esta sabidamente endotérmica;

- Foram obtidos valores medidos de pressão de câmara de estagnação e de empuxo muito semelhantes para todos os materiais, girando em torno de 14 bar e de 2 N, respectivamente, o que assegura que, ao menos nas condições dos testes efetuados, os principais parâmetros de desempenho desta série são os mesmos.

Apesar dos resultados obtidos neste capítulo indicarem que há uma tendência dos catalisadores contendo Ru a degradarem-se mais aceleradamente do que aquele contendo apenas Ir, pode-se concluir que a substituição parcial ou total de Ir por Ru, este último um metal de custo bem menor, mostra-se promissora, principalmente para emprego em propulsores que vão operar em missões de curta duração, tais como em “boosters”, uma vez que após 32 minutos de acionamento, o comportamento de todos os catalisadores da série 30% foi aproximadamente o mesmo, sobretudo no que se refere aos parâmetros de pressão de câmara e empuxo, os mais importantes.

Capítulo 7

Conclusões Finais

Dos resultados obtidos no decorrer deste trabalho foi possível chegar-se às conclusões expostas a seguir.

Seleção do suporte alumina:

- O melhor suporte é aquele apresentando altos percentuais de volume de poros distribuídos na faixa de micro e mesoporo e naquela de macroporos;
- Dos métodos de preparação da alumina empregados neste trabalho, aquele que conduziu ao melhor compromisso entre desempenho do catalisador e evolução de suas propriedades foi o da síntese com adição de polímeros;

Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃:

- Com relação ao método de preparação por impregnações sucessivas, a coimpregnação conduz a ganhos significativos de atividade específica do catalisador na reação de hidrogenação do benzeno;
- A quantidade de hidrogênio quimissorvido, quando da caracterização de catalisadores mono ou bimetálicos contendo Ru, conduziu a valores de dispersões da fase metálica muito inferiores àqueles obtidos por MET, devido à interferência do cloro residual sobre uma expressiva fração dos átomos superficiais deste metal;
- Foram confirmadas neste trabalho que as estequiometrias de quimissorção O/M_s são diferentes sobre os metais Ir e Ru, tendo-se obtido respectivamente os valores de 1,8 e 0,6,

aproximadamente, os quais são muito semelhantes àqueles obtidos por HAMADA (1986). Foi evidenciado um enriquecimento de Ru na superfície daqueles catalisadores em que o teor deste último metal foi acentuado;

- Os resultados de FR_0 , obtidos na reação de hidrogenação do benzeno a 333 K, e calculados com base nos números de sítios ativos fornecidos pelas medidas de quimissorção de H_2 , foram muito elevados. Tal fato podendo ser atribuído a interferência do cloro residual, quer na quantificação dos sítios ativos, quer nas medidas cinéticas;

- Os resultados obtidos de área específica total (S_g) e de volume específico total dos poros permitem concluir que a deposição de um teor metálico tão elevado quanto o de 30%, não provocou entupimento significativo dos poros do suporte;

- A caracterização dos catalisadores bimetálicos por MET indicou que a presença do Ir, cuja impregnação sobre a alumina ocorre com interação, favorece uma melhor dispersão do Ru, qualquer que tenha sido o método de preparação utilizado;

- O catalisador 30%Ir/Al₂O₃ apresenta uma grande população de pequenas partículas, bem distribuídas pela superfície do suporte. O catalisador 30%Ru/Al₂O₃ caracteriza-se por apresentar, além de pequenas partículas isoladas, aglomerados constituídos por várias partículas unidas entre si. Tais aglomerados também foram observados nos catalisadores bimetálicos e seriam eles os responsáveis pelo aumento dos problemas de difusão de massa e transferência de calor, observado na reação de hidrogenação do benzeno;

Evolução das propriedades e desempenho em micropropulsor:

- Não houve grande distinção na evolução da área específica total e no volume específico total dos poros dos catalisadores da série 30%, em função da composição dos materiais;

- Foi possível constatar perda de massa de metal e sua oclusão parcial no interior de poros provocada pelas condições reinantes no interior do micropropulsor, durante a reação de decomposição de hidrazina;

- As medidas de quimissorção de H_2 indicaram ter ocorrido um aumento aparente da dispersão de Ru, quer no catalisador monometálico, quer nos bimetálicos, contrariamente ao que ocorreu com o Ir. Apesar de também com o Ru estar havendo perda de massa metálica e uma ligeira sinterização, tal aumento aparente de dispersão deve ser imputado à maior remoção de cloro, já que as medidas de MET mostraram claramente não haver variação significativa dos diâmetros médios de partícula provocada pelos testes em micropropulsor;

- Foi observada uma maior perda de massa total para os catalisadores mono e bimetálicos contendo Ru;

- Ocorreram expressivas perdas de massa tanto de Ir quanto de Ru por erosão, sendo que tais perdas podem ser a causa da paulatina diminuição das temperaturas medidas no final de cada disparo, durante a sequência de testes. Tais decréscimos de temperatura, observadas desde o início dos testes quando em presença de Ru, e tanto mais acentuados quanto maior o teor deste metal catalisador, poderiam estar associados a uma mudança de mecanismo da reação, a qual favoreceria a decomposição do NH_3 formado, reação esta sabidamente endotérmica;

- Foi constatada uma grande estabilidade das distribuições dos tamanhos das partículas metálicas em praticamente todos os catalisadores da série 30% no decorrer dos testes no micropropulsor. Tal fato confirma que o Ru comporta-se de forma muito semelhante à do Ir sobre o suporte alumina;

- Ocorreu um aumento da instabilidade da pressão na câmara de estagnação do

propulsor para os catalisadores contendo Ru, no final da série de testes, durante o último acionamento contínuo de 200 s. Esta instabilidade aumentou concomitantemente com o crescimento do teor deste metal, podendo ser atribuída a criação de caminhos preferenciais e espaços vazios no leito catalítico;

- Todos os catalisadores mono e bimetálicos da série 30% apresentaram desempenhos semelhantes nos testes pulsados, no que se refere aos principais parâmetros de avaliação do seu desempenho. Assim, todos eles mostraram tempos de resposta ao início de decomposição de hidrazina, quando de partidas a 373 K, muito semelhantes e aproximadamente de 20 ms. Foram obtidos valores medidos de pressão de câmara de estagnação e de empuxo muito semelhantes para todos esses materiais, girando em torno de 14 bar e de 2 N, respectivamente.

A substituição parcial ou total de Ir por Ru, este último um metal de custo bem menor, mostra-se promissora, principalmente para emprego em propulsores que vão operar em missões de curta duração.

Referências Bibliográficas

- ABOUL-GHEIT, A.K., The Role of Additives in the Impregnation of Platinum and Ruthenium on Alumina Catalysts. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 29, p.480-486, 1980.
- AGEEV, V.N.; IONOV, N. I., **Kinet. Catal.**, v.14, p.592, 1973.
- ALERASSOL, S.; GONZALEZ, R.D., Preparation and Characterization of Supported Pt-Ru Bimetallic Clusters: Strong Precursor-Support Interactions. In: **PROCEEDINGS OF THE 12TH IBEROAMERICAN SYMPOSIUM IN CATALYSIS**, p.151-162, Rio de Janeiro, 1990.
- ALTMAN, D.; THOMAS, D. D., Evaluation of Hydrazine as a Monopropellant and a Gas Generant. **CIT-JPL Rept.** 9-36, 1949.
- ARMSTRONG, W. E.; RYLAND, L. B.; VOGEL, H. H., Catalyst for Hydrazine Decomposition and Method for Preparing such Catalyst. UK Patent Application GB 2 027 357 ^a, 1978a.
- ARMSTRONG, W. E.; RYLAND, L.B.; VOGEL, H. H., Catalyst Comprising Ir or Ir and Ru Hydrazine Decomposition. United States Patent 4 124 538, 1978b.
- ARMSTRONG, W. E.; RYLAND, L. B; VOGEL, H.H., Catalyseur pour la Decomposition de l'Hydrazine. Brevet D'Invention N° 78 24195, 1980.
- BARBIER, J.; MARECOT, P., Comparative Study of Structure Sensitive Reaction Pt/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃ Catalysts. **Nouveau Journal de Chimie**, v.5, n.7, p.393, 1981.
- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P.P., **J. Am. Chem. Soc.**, v.73, p.377, 1951.
- BLANCHARD, G.; CHARCOSSET, H.; DEXPERT, H.; FREUND, E.; LECLERCQ, C.;

- MARTINO, G., Hydrogen Titration, Scanning Electro Microscopy, and Associated X-Ray Emission Studies on Pt-Ru/Al₂O₃ Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.70, p.168-176, 1981.
- 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.
- BOND, G.C.; YAHYA, R., Hydrogenolysis of Alkanes - Part 5. - Effect of Metal Dispersion in Ruthenium/Alumina Catalysts on the Hydrogenolysis of Propane and of n-Butane. **J. Chem. Faraday Trans.**, v.86, n.12, p.2297-2301, 1990.
- BOZON-VERDURAZ, F.; TARDY, M.; BUGLI, G.; PANNETIER, G.; LECLÈRE, C., Application of Eletronics Spectroscopy to the Chemical Characterization of Iridium and Palladium Catalysts. In: Delmon, B.; JACOBS, P.A.; PONCELET, G., **PREPARATION OF CATALYSTS I**. Amsterdam, Elsvier, 1976.
- BRAYNER, R.; RODRIGUES, J.A.J; CRUZ, G.M., Obtenção de Extrudados de Óxido de Nióbio com Controle de Volume e Distribuição de Poros, Utilizados como Precursores de Carbetos e Nitretos Macroporosos. In: **9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Águas de Lindóis-SP, 1997.
- BROOKS, C. S., **J. Colloid Interface Sci.**, v.34, p.419, 1970.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E, **J. Am. of Chem. Soc.**, v.60, p.309, 1938.
- BUREAU - TARDY, M.; PEDERSEN, E.P.; DJÉGA-MARIADASSOU, G., Propriétés Physico-chimique des Précurseurs du Métal Supporté au cours de la Préparation de Catalyseurs Ir/Al₂O₃. **C.R. Acad. Sc. Paris**, v.286, p601, 1978.
- CHAKRABARTY, D. K.; MOHAN, K. R.; SUNDARARAMAN, N.; KALPANA, C., Ruthenium-Platinum Bimetallic Catalysts Supported on Silica - Characterization and Study of Benzene Hydrogenation and CO Methanation. **Applied Catalysis**, v.28, n.1-2, p.69-79, 1986.

- CHANG, S. C.; FUNG, S. C.; SINFELT, J.H., Laser Raman Studies of the Preparation of Platinum and Iridium Catalyst Systems. **Journal of Catalysis**, v.113, p.164, 1988.
- CHEN, H.W.; WHILE, J.M., Carbon Monoxide Chemisorption on Ruthenium/Silicon Dioxide: The Influence of Coadsorbates. **Journal of Catalysis**, v.90, p.119, 1984.
- CHEN, M.; WANG, T.; SCHMIDT, L.D., Morphology of Pt-Rh alloy Crystallites on Amorphous SiO₂. **Journal of Catalysis**, v.60, p.356-368, 1979.
- CRUZ, A. M. A., Interação Metal-Metal em Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ Preparados por Impregnações Sucessivas. Rio de Janeiro: Departamento de Química . PUC - Rio de Janeiro. 1992,(Dissertação, Mestrado em Química).
- CRUZ, A. M. A.; SOARES NETO, T. G. ; CUNHA, D. S.; DJEGA-MARIADASSOU, G. ; CRUZ, G. M., Formação de Partículas Bimetálicas em Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ Preparadas por Impregnações Sucessivas. In: **7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Gramado, RS, 1993.
- CRUZ, G.M.; CUNHA, D.S., Diâmetros Médios de Partículas Metálicas em Catalisadores Ir/Al₂O₃.- Estudo Comparativo por Adsorção Volumétrica de H₂ e por Microscopia Eletrônica de Transmissão". in: **IV SIMPÓSIO NACIONAL DE QUÍMICA INORGÂNICA**, Rio de Janeiro, 1988.
- CRUZ, G.M.; CUNHA, D.S.; RODRIGUES, J.A.J.; FREITAS, A.G., Correlação entre o Teor Metálico e Tipos de Sítios Existentes em Catalisadores Ir/Al₂O₃. In: **4º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Canela, 1987.
- CRUZ, G.M.; CUNHA, D.S.; RODRIGUES, J.A.J.; FREITAS, A.G., Correlation Between Metal Content and Types of sites in Ir/Al₂O₃ Catalysts". **Catalysis Today**, n.5, p.473, 1989a.

CRUZ, G.M.; CUNHA, D.S.; SOARES NETO, T.G., Evolução das Características Físico-Químicas de Catalisadores Ir/Al₂O₃, com o Número de Impregnações. in: **5º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Guarujá, 1989b.

CRUZ, G.M.; CUNHA, D.S.; FALCÃO, C.O.B.; SOARES NETO, T.G., Influência do Cloro Residual sobre o Comportamento de Catalisadores de Rh/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃. In: **6º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Salvador, 1991.

CRUZ, G.M. ; PEREIRA, M.A.C.; ROMA, M.N.S.; CUNHA, D. S, Influência dos Tratamentos Térmicos em Presença de Catalisadores Ir/Al₂O₃ e Pt/Al₂O₃. In: **XV SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE**, Córdoba-Argentina, 1996.

CUNHA, D.S., Preparação e Caracterização de Catalisador de Irídio Suportado. IN: **35ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA**, Belém, 1983.

CUNHA, D.S., Catalisadores Ir/γAl₂O₃ - Interação Metal-Suporte. Lorena: Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 1995.(Tese, Doutorado em Materiais).

CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M., Estudos de Caracterização de Catalisadores Ir/Al₂O₃, In: **1º SEMINÁRIO REGIONAL DE CATÁLISE**, Salvador, 1986.

CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M., Definição de um Método de Limpeza de Superfície de Catalisadores Ir/Al₂O₃, com Elevado Teor de Metal. In: **RELATÓRIO INTERNO. PUBLICAÇÃO INPE-4822-RPI/214**, 1989.

CUNHA, D. S.; CRUZ, G. M., Identificação e Quantificação dos Sítios Ativos na Reação de Hidrogenação do Benzeno Sobre Ir/Al₂O₃. In: **7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Gramado, 1993.

CUNHA, D. S; CRUZ, G.M, Interação Metal-Suporte em Catalisadores Ir/Al₂O₃. in: **8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Nova Friburgo, RJ, 1995.

CUNHA, D.S.; FREITAS, A.G.; RODRIGUES, J.A.J.; CRUZ, G.M., Ácido Hexacloroirídico - Preparação e Análise" - **RELATÓRIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE-4053-RPI/164**, 1986a..

CUNHA, D.S.; RODRIGUES, J.A.J.; CRUZ, G.M., Estudo Comparativo de Catalisadores de Irídio Suportado sobre Alumina, com Altos Teores Metálicos. In: **38ª REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA**, Curitiba, 1986b.

CUNHA, D.S.; RODRIGUES, J.A.J.; FREITAS, A.G.; CRUZ, G.M., Atividades em Catálise Heterogênea na DCP/INPE, no período 1982 - 1985. **RELATÓRIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE-3913-RPI/159**, 1986c.

CUNHA, D.S.; CRUZ, G. M. ; RODRIGUES, J.A.J.; FREITAS, A. G., Catalisador de Irídio Suportado Sobre Alumina- Preparação. São José dos Campos, INPE,. 8p (**INPE-4398-RPI/184**), 1987.

CUNHA, D.S.; SOARES NETO, T.G.; CRUZ, G. M.; FREITAS, A. G., Preparação e Caracterização do Catalisador Ir/Al₂O₃- Lote 20/SJ/04. 11p., (**INPE-4780-RPI/213**), 1988a.

CUNHA, D.S.; SOARES NETO, T.G.; FREITAS, A. G., Procedimento dos Testes de Avaliação dos Catalisadores de Ir/Al₂O₃, preparados no LCP, em Micropropulsor. **RELATÓRIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE-5007-RPI/226**, 1989b.

Da SILVA, P.N., Étude de la Résistance à l'Empoisonnement par le Soufre de Catalyseur à Base d'Iridium Supporté. Lyon: Université Claude Bernard, 1986.(Thèse de Doctorat d'État.).

DALLA BETTA, R.A., Measurement of Ruthenium Metal Surface Area by Chemisorption. **Journal of Catalysis**, v.34, p.57-60, 1974.

DJÉGA-MARIADASSOU, G; RODRIGUES, J.A.J.; CRUZ, G.M., Catalytic Decomposition of Hydrazine Over Oxynitrides and Oxycarbides of Early Transition Metals for Satellite

- Propulsion. In: **INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES**, Honolulu - Hawai(USA), 1995.
- FALCÃO, C.O.B., Catalisadores de Ir/Al₂O₃: Influência da Descloração. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 1989.(Dissertação, Mestrado em Química).
- FALCÃO, C.O.B.; CRUZ, G.M. ; CUNHA, D.S., Evidência de Quimissorção Intersticial de Hidrogênio em Catalisadores de Ir/Al₂O₃, in: **XXX CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**, 1990a.
- FALCÃO, C.O.B.; CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M., Influências da Presença de Ir(III) na Solução de H₂IrCl₆, Quando da Preparação por Impregnação de Catalisadores Ir/Al₂O₃.In: **13ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA**, Caxambu, 1990b.
- FARO, A. C.; COOPER, M. E.; GARDEN, D.; KEMBALL, C., **J. Chem. Res.**, (M), p.1114-1139, 1983.
- FERREIRA, J. G.; RODRIGUES, J.A.J.; CRUZ, G.M; MIGUEIS, C.E., Hydrazine Decomposition Using Carbides as Catalysts. In: **33RD AIAA /ASME/ SAE/ ASEEJOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT**, Seattle-WA, 1997.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., Catálise Heterogênea. Lisboa:Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- FOGER, K.,. Dispersed Metal catalysts". In: ANDERSON, J. R.; BOUDART, M., ed. **CATALYSIS, SCIENCE AND TECHNOLOGY**. New York, NY, Springer-Verlag, v.6, p.252, 1984.
- FONSECA, N. M., Hidrogenação do Benzeno como Técnica de Caracterização de Catalisadores Bimetálicos Rh-Pt/Al₂O₃. Rio de janeiro, PUC-RJ, 1997.(Tese, Doutorado em Química).

FONSECA, N.M.; FELCMAN, J.; MANOLI, J.M.; DJÉGA-MARIADASSOU, G; CUNHA, D. S.; CRUZ, G.M., Dispersão e Distribuição de Tamanhos das Partículas Metálicas em Catalisadores Pt-Rh/Al₂O₃, In: **9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Águas de Lindóis-SP, 1997a.

FONSECA, N.M.; FELCMAN, J.; SOARES NETO, T.G.; ROMA, M.N.S.; CUNHA, D. S.; CRUZ, G.M., Ródio como Agente Redutor da Platina em Catalisadores Pt-Rh/Al₂O₃, In: **9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Águas de Lindóis-SP, 1997b.

GARTEN, R. L.; SINFELT, J. H., Structure of Pt-Ir Catalysts: Mossbauer Spectroscopy Studies Employing ⁵⁷Fe as a probe. **Journal of Catalysis**, n. 62, p.127, 1980.

GOMEZ, R.; CORRO, G.; DIAZ, G.; MAUBERT, A. FGNERAS, F., **Nouv. J. Chim.**, v.4, p.677, 1980.

GOODWING Jr., J.A., **Journal of Catalysis**, n.68, p.227, 1981.

GRAHAM, A. G.; WANKE, S. E., The Sintering of Supported Metal Catalysts - III -The Thermal Stability of Bimetallic Pt-Ir Catalysts Supported on Alumina. **Journal of Catalysis**, v.68, p.108, 1981.

HAMADA, H., Hydrogenolysis of n-butane on Silica-Supported Ru-Ir Bimetallic Catalysts. **Applied Catalysis**, v.27, p.265, 1986.

HAMADA, H.; KUWAHARA, Y.; KINTAICHI, Y.; ITO, T.; WAKABAYASHI, K.; IJIMA, H.; SANO, K., Selective Synthesis of C₂-oxygenated Compounds from Synthesis Gas over Ir-Ru Bimetallic Catalysts. **Chemistry Letters**, p.1611, 1984.

HAMADA, H.; SAMANT, M. G.; BOUDART, M., X-ray Absorption Spectroscopy of Silica-Supported Ir-Ru Bimetallic Clusters. **Chemistry Letters**, p.885, 1986.

HARTUNG, W., Evaluation Tests of New German Catalysts for the Spontaneous Decomposition of Hydrazine. In; **INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PROPERTIES OF HYDRAZINE AND ITS POTENCIAL APPLICATIONS AS AN ENERGY SOURCE**, CNES/Univ. Poitiers, pp 109-126, 1974.

HARTUNG, W.; WEIDENBACH, G.; TIEDTKE, P., A New Catalysts for Monopropellant Hydrazine Thrusters. In: **PROCEEDINGS OF AOCS CONFERENCE**, Noordwijk, 1977.

HINCKEL, J.N., Relatórios Preliminares,. 1992.

HUANG, Y. J.; FUNG, S. C., The Effect of Chloride and Water Vapor on the Pt-Ir Interaction and IrO₂ Agglomeration in Bimetallic Pt-Ir Reforming Catalysts. **Journal of Catalysis**, n.131, p.378, 1991.

HUANG, Y. J.; FUNG, S. C.; GATES, W. E.; McVICKER, G. B., Pt-Ir/Al₂O₃ Catalysts - The effect of Pt-Ir Interaction on Ir Agglomeration and Catalytic Performance. **Journal of Catalysis**, v.118, p.192, 1989.

HUGUIER, P., Introduction Générale à la Stabilisation et Propulsion". La Technologie Spatiale Française, p.281-290, IFP Éditeur, 1971.

KAMPERS, F. W.; KONINGSBERGER, D.C., EXAFS Study of the Influence of Hydrogen Desorption and Oxygen Adsorption on the Structural Properties of Small Iridium Particles Supported on Al₂O₃. **Faraday Discuss. Chem. Soc.**, v.89, p.137-141, 1990.

KIM, K. L., Hydrogenation du Cyclohexene sur des Catalyseurs de Desulfuration au Co-Mo et Ru supportes - Etude de la Desactivation Separation du Ru D'Autres Metaux. Paris: Université Paris VI , 1984.(Thèse Docteur D'Etat, en Sciences Chimiques de l'Université Paris VI).

- KIP, B.J.; VAN TRONDELLE, J.; MARTENS, J.H.A.; PRINS, R., Preparation and Characterization of very Dispersed Iridium on Al_2O_3 and SiO_2 . **Applied Catalysis**, v.26, p.353-373, 1986.
- KRAVTSOVA, S.B.; ÉRENBURG, S.B.; MAZALOV, L.N.; KOCHUBEI, D.I., BABUSHOK, O.P.; ZAMARAEV, K.I., X-ray Spectral Study of Metallic Ruthenium Supported on Alumina. **Kinetika i Kataliz**, v.24, n.4, p.969-971, 1983.
- KUBICKA, H., The Specific Activity of Technetium, Rhenium, Ruthenium, Platinum, and Palladium in Catalytic Reactions of Benzene with Hydrogen. **Journal of Catalysis**, v.12, p.223-237, 1968.
- KUBICKA, H., **React. Kinet. Catal. Lett.**, v.5, p.223, 1974.
- KUBICKA, H.; OKAL, J., Specific Activity of Ruthenium for Hydrogenation and Hydrogenolysis of Benzene in Relation to Metal Dispersivity. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v.18, n.1-2, p.111-115, 1981.
- LAM, Y.L.; SINFELT, J.H., Cyclohexane Conversion on Ruthenium Catalysts of Widely Varying Dispersion. **Journal of Catalysis**, v.42, p.319-322, 1976.
- LECLERCQ, G.; CHARCOSSET, H.; MAUREL, R.; BERTIZEAU, C.; FRET, R.; JAUNAY, D.; TOURNAYAN, L., Properties of Bimetallic Catalysts with Pt, Re, Ir, and Os. **Bull. Soc. Chim. Belg.**, v.88, n.7-8, p.567, 1979.
- LECOP, M.; LECLÈRE, C.; MICHEL, J.M., "Le Catalyseur CNESRO: Industrialisation et Performances", documento reservado.
- LIMA, W.P., Preparação e Caracterização de Irídio e de Outros Metais Dispersos em Aluminas como Catalisadores da Decomposição da Hidrazina. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 1978. (Dissertação, Mestrado em Química).
- LOBÃO, V. B., Catalisadores Ir-Pt/ Al_2O_3 Preparados por Impregnações Sucessivas e por Coimpregnação. Lorena: FAENQUIL, 1995. (Dissertação, Mestrado em Materiais).

LOBÃO, V. B.; CRUZ, G.M.; ROMA, M. N. S. C.; CUNHA, D. S.; SOARES NETO, T. G., Efeito da Interação Metal-Suporte em Catalisadores Ir-Pt/ Al_2O_3 .In: **3º ENCONTRO REGIONAL DE CATÁLISE DO ESTADO DE SÃO PAULO**, Campinas, março, 1995a.

LOBÃO, V. B.; CRUZ, G.M.; ROMA, M. N. S. C.; CUNHA, D. S.; SOARES NETO, T. G., Interação Pt-Ir em Catalisadores Bimetálicos Suportados por Al_2O_3 .In: **8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Nova Friburgo, RJ, 1995b.

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.

LU,K.;TATARCHUK, B.J., Activated Chemisorption of Hydrogen on Supported Ruthenium - II. Effects of Crystallite Size and Adsorbed Chlorine on Accurate Surface Area Measurements. **Journal of Catalysis**, v.106, p.176-187, 1987b.

MARTENEY, P. J.; KESTEN, A. S., Catalyst Particle Wetting and Breakup in Hydrazine Systems. **J. Spacecraft**, v.13,n.7, p.430, 1976.

MAUREL,R.; MENEZO, J.C.; BARRAULT, J., Decomposition of Hydrazine on Group VIII and Group Ib Metals, **J. Chim Phys.**, v.70, p.1221, 1973.

MAUREL,R.; MENEZO, J.C.; BARRAULT, J., Kinetics of Hydrazine Decomposition on Pt/ Al_2O_3 and Ir/ Al_2O_3 Catalysts, ,v.278C, p.105, 1974.

McVICKER, G. B.; BAKER, R. T. K.; GARTEN, R. L.; KUGLER, E. L., **Journal of Catalysis**,v.65, p.207, 1980.

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.

MIETH, J.A.; SCHWARZ, J.A., The Effect of Catalysts Preparation on the Performance of Alumina-supported Ruthenium Catalysts. II. The Impact of Residual Chloride. **Journal of Catalysis**, v.118, p.218-226, 1989b.

MIURA, H. HONDOU, H.; SUGIYAMA, K.; MATSUDA, T.; GONZALEZ, R.D., The Effect of Residual Chlorine on the Adsorptive and Catalytic Properties of Supported Noble Metal Catalysts. In: **INT. CONGR. CATAL., 9TH**, v.3, p.1307-1313, 1988.

MIZUSHIMA, T.; TOHJI, K.; UDAGAWA, Y., EXAFS Study of the CO-Adsorption-Induced Morphology Change Ruthenium Clusters Supported on Alumina. **J. Phys. Chem.**, v.94, p.4980-4985, 1990.

NAKANO, K.; FUEDA, Y.; UCHINO, T.; KUSUNOKI, K., Kinetics of Benzene Hydrogenation on Supported Platinum, Palladium, Rhodium and Ruthenium Catalysts. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v.15, n.5, p.397-399, 1982.

NARITA, T.; MIURA, H.; OHIRA, M.; HONDOU, 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.

NARITA, T.; MIURA, H.; SUGIYAMA, K.; MATSUDA, T.; GONZALEZ, R.D., The Effect of Reduction Temperature on the Chemisorptive Properties of Ru/SiO₂: Effect of Chlorine. **Journal of Catalysis**, v.103, p.492-495, 1987.

NEWTON, N.C.; RICE, P.R.; NUXTABLE, D. D., Shell 405 Catalyst Improvement Substrate Evaluation ". Technical Report Air Force Rocket Propulsion Laboratory (AFRPL - TR - 71 - 81), 1971.

OKUHARA, T.; KIMURA, T.; KOBAYASHI, K.; MISONO, M.; YONEDA, Y., Effects of Dispersion in Carbon Monoxide Adsorption and Carbon Monoxide Hydrogenation over Alumina-supported Ruthenium Catalysts. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v.57, p.938-943, 1984.

- OKUHARA, T.; KYOMASU, A.; MISONO, M., Factors Controlling the Activity and Selectivity of Conversion of Cyclohexane in the Presence of Hydrogen over Ruthenium Supported on Alumina. **J. Chem. Soc. Faraday Trans**, v.87, n.11, p.1801-1805, 1991.
- PALAZZO, M., Produção de Aluminas. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 1976(Dissertação, Mestrado em Química).
- PANNETIER, G., Comunicação Pessoal, 1983.
- PASTURA, N. M. R.; SILVA, S. J. A.; SOARES NETO, T. G.; SACHETT, C.M.M.; GONZALEZ, W.A., Obtenção de Alcanos a partir da Degradação do Ácido Oleico. In: **8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Nova Friburgo, RJ, 1995.
- PEREIRA, M. A. C., Influência de Diferentes Tratamentos Térmicos sobre as Propriedades de Catalisadores Ir/ γ -Al₂O₃ Pt/ γ -Al₂O₃ e Ir-Pt/ γ -Al₂O₃. Lorena-SP: FAENQUIL, 1996 (Dissertação, Mestrado em Materiais).
- PEREIRA, M.A.C.; CUNHA, D. S; CRUZ, G.M., Estudo Comparativo de Catalisadores Ir-Pt/Al₂O₃ em Função de Diferentes Tratamentos Térmicos. In: **9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Águas de Lindóis-SP, 1997.
- PFEFFER, H. A., Esa Activities in the Field of Hydrazine Monopropellant Technology for Satellite Auxiliary Propulsion". ESA Scientific & Technical Review 2, p.43, 1976.
- PRICE,T.W.; EVANS,D.D., The Status of Monopropellant Hydrazine Technology, Pasadena, CA, JPL,. (JPL-32-1227), 1968.
- RAMAMOORTHY, P.; GONZALEZ, R. D., Surface Characterization of Supported Pt-Ru Bimetallic Clusters Using Infrared Spectroscopy. **Journal of Catalysis**, v.58, p.188-197, 1979.
- REJAI, B.; GONZALEZ, R.D., **Journal of Catalysis**, v.123, p.113-129, 1990.
- RODRIGUES, J.A.J., Alumina Macroporosa - Influência do Teor de Bicarbonato de Amônio. **RELATORIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE-4451-RPI/193**, 1987.

RODRIGUES, J.A.J.; MOURE, G.T., Método de Preparação de Aluminas Bimodais Utilizando Polímeros. **RELATÓRIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE-4835-RPI/215**, 1989.

RODRIGUES, J.A.J.; ZACHARIAS, M.A., Controle Mecânico de Catalisadores. **RELATÓRIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE-4854-NTI/293**, 1989a.

RODRIGUES, J.A.J.; ZACHARIAS, M.A., Preparação de Microesferas de Aluminas. **RELATÓRIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE-4853-RPI/217**, 1989b.

RODRIGUES, J.A.J.; CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M., Preparação de Aluminas Macroporosas. In: **38ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA**, Curitiba, 1986a.

RODRIGUES, J.A.J.; CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M.; FIGUEIREDO, C.M.C., Moldagem de Aluminas por Fluidização. **RELATÓRIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE-4020-RPI/161**, 1986b.

RODRIGUES, J.A.J.; CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M.; FIGUEIREDO, C.M.C., Alumina Macroporosa - Preparação. **RELATÓRIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE-4054-RPI/165**, 1986c.

RODRIGUES, J.A.J.; MOURE, G.T.; CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M., Desenvolvimento do Suporte Alumina para Fins Aeroespaciais. **RELATÓRIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE- 4360-RPI/183**, 1987.

RODRIGUES, J.A.J.; ZACHARIAS, M.A.; AQUINO, A.R.; ROCHA, S.M.R., Preparação de Aluminas Esféricas pelo Processo Sol-Gel - Relação entre o Teor dos Reagentes e suas Propriedades. **Eclética Química**, v.15, p.41, 1990a.

RODRIGUES, J.A.J.; ZACHARIAS, M.A.; AQUINO, A.R.; ROCHA, S.M.R., Preparação de Microesferas de Alumina. In: **XXX CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**, Rio de Janeiro, 1990b.

RODRIGUES, J.A.J.; ZACHARIAS, M.A.; OLGUIM, C.J.M.; BRUNS, R.E., Utilização de Quimiometria na Preparação de Aluminas - Avaliação da Influência de Alguns Parâmetros Reacionais na Estrutura de Poros. In: **XXXI CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA**, Recife, 1991.

RODRIGUES, J.A.J.; ZACHARIAS, M.A.; FIGUEIREDO, C.M.C., A Influência do Teor de Bicarbonato de Amônio na Estrutura Porosa das Aluminas. **Química Nova**, v.16, n.1, 1993.

RODRIGUES, J.A.J.; CRUZ, G.M; DJÉGA-MARIADASSOU, G.;BUGLI, G., Carbides and Nitrides of Transition Elements with Controlled Porosity. International Publication Number: WO 96/35510, 1995a.

RODRIGUES, J.A.J; CRUZ, G.M; HINKEL, J.N.; DJÉGA-MARIADASSOU, G., Carbides and Nitrides of Transition Elements Applied on the Catalytic Decomposition of Hydrazine. International Publication Number: WO 96/33803, PI950169, 1995b.

RODRIGUES, J.A.J.; CRUZ, G.M.; BUGLI, G.; DJÉGA-MARIADASSOU, G., Geração de Macroporos em Extrudados de Carbetos e Nitretos de Molibdênio e Tungstênio por Adição de Celulose. In: **8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Nova Friburgo-RJ, 1995c.

RODRIGUES, J.A.J; FERREIRA, J. G.; CRUZ, G.M.; DJÉGA-MARIADASSOU, G., Aplicações de Novos Catalisadores à Propulsão de Satélites. In: **11º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA**, Rio de Janeiro - RJ, 1996.

RODRIGUES, J.A.J; CRUZ, G.M; BUGLI, G.; BOUDART, M.; DJÉGA-MARIADASSOU, G., Nitride and Carbide of Molybdenum and Tungsten as Substitutes of Iridium for the Catalysts Used for Space Communication. **Catalysis Letters**,n.45, p.1-3, 1997.

ROSA, M.H.; SOARES NETO, T.G., Caracterização de Catalisadores Através de Porosimetria de Nitrogênio. In: **I SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA FTI/FAENQUIL**, Lorena, 1991.

SANTOS, J.B.O.; FREITAS, A.; SILVA, D.J.A.; RODRIGUES, J.A.J., Estudo Quimiométrico Aplicado na Obtenção de Óxidos de Tungstênio com Estrutura Macroporosa. In: **3º ENCONTRO REGIONAL DE CATÁLISE DO ESTADO DE SÃO PAULO**, Campinas, SP, 1995.

SAVARGAONKAR, N.; KHANRA, B. C.; PRUSKI, M.; KING, T.S., Influence of Hydrogen Chemisorption on the Surface Composition of Pt-Rh/Al₂O₃ Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.162, p.277-283, 1996.

SAYMEH, R. A., Catalytic reactions of Carbon Monoxide (CO) over Silica-Supported Iridium and Iridium-Ruthenium Bimetallic catalysts. University of Rhode Island, 1986.(Doctor of Philosophy Dissertation).

SCHMIDT, E.W., Hydrazine and Its Derivatives- Preparation, Properties, Applications. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.

SCHOENMAKER-STOLK, M.C.; VERWIJS, J.W.; DON, J.A.; SCHOLTEN, J.J.F., The Catalytic Hydrogenation of Benzene over Supported Metal Catalysts - I. Gas-phase Hydrogenation of Benzene over Ruthenium-on-silica. **Applied Catalysis**, v.29, p.73-90, 1987.

SCHWANK, J.; LEE, J.Y., Structure Sensitivity of Reactions between Cyclopropane and Hydrogen on Supported Ruthenium Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.108, p.495-500, 1987.

SINFELT, J. H.; VIA, G. H., Structure of Bimetallic Clusters. Extended X-Ray Absorption Fine Structure(EXAFS) Studies of Pt-Ir Clusters. **J. Chem. Phys.**, v.76, n.6, p.2779, 1982.

SOARES NETO, T.G., Atividades em Catálise Heterogênea Desenvolvidas no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE. In: **3º ENCONTRO REGIONAL DE CATÁLISE DO ESTADO DE SÃO PAULO**, Campinas, março, 1995.

SOARES NETO, T. G.; CUNHA, D. S., Programas Computacionais para Caracterização de Propriedades Texturais de Catalisadores. **RELATÓRIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE-5508-NTC/308**, São José dos Campos, 1993.

SOARES NETO, T.G.; CUNHA, D.S.; FREITAS, A.G.; CRUZ, G.M., Cloreto de Rutênio - Preparação e Análise. **RELATÓRIO INTERNO, PUBLICAÇÃO INPE-4957-RPI/223**, 1989.

SOARES NETO, T.G.; CUNHA, D.S.; FREITAS, A.G.; CRUZ, G.M., Cloreto de Rutênio: Preparação e Análise. In: **XI SEMINÁRIO ANUAL DA ADUNESP**, Guaratinguetá, SP, 1990a.

SOARES NETO, T.G.; ROMA, M.N.S.C.; CRUZ, G.M., Comparação de Catalisadores de Ir, Ru ou Pt/Al₂O₃ na Reação de Decomposição de Hidrazina. In: **XXX CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA & III JORNADA BRASILEIRA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA EM QUÍMICA**, Rio de Janeiro, 1990b.

SOARES NETO, T.G.; CRUZ, G.M.; FALCÃO, O.B.F.; CUNHA, D.S., Decomposição da Hidrazina em Catalisadores de Ir/Al₂O₃ -Influência do Cloro Residual. In: **SBQ - 14ª REUNIÃO ANUAL**, Caxambu, 1991.

SOARES NETO, T.G.; CRUZ, A.M.A.; DJEGA-MARIADASSOU, G.; CRUAZ, G.M., Comparação de Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ Preparados por Impregnações Sucessivas e por Coimpregnação. In: **7º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Gramado, 1993.

SOARES NETO, T.G.; CRUZ, G. M.; ZACHARIAS, M.A.; RODRIGUES, J.A.J.; HINCKEL, J. N.; COBO, A. J. G., Influência da Porosidade do Suporte e das Características das Partículas Metálicas sobre o Comportamento de Catalisadores 30%

Ir/A₂O₃, durante a Reação de Decomposição de Hidrazina em Micropropulsor. In: 8º

SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, Nova Friburgo, RJ, 1995a.

SOARES NETO, T.G.; CRUZ, G.M.; DJEGA-MARIADASSOU, G., Interação Metal

Suporte em Catalisadores Ru-Ir/Al₂O₃. In: 8º **SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Nova Friburgo, RJ, 1995b.

SOARES NETO, T.G.; COBO, A.J.G.; HINKEL, J.N.; CRUZ, G.M., Comportamento de

Catalisadores Bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃ na Decomposição de Hidrazina em Propulsor de Satélite. In: 9º **CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE**, Águas de Lindóis-SP, 1997.

STOOP, F.; VERBIEST, A.M.G.; VAN DER WIELE, K., The Influence of the Support on the

Catalytic Properties of Ru Catalysts in the CO Hydrogenation. **Applied Catalysis**, v.25, p.51-57, 1986.

SUBRAMANIAN, S.; SCHWARZ, J. A., Structure and Activity of Composite Oxide

Supported Platinum-Iridium Catalysts. **Applied Catalysis**, v.42, p.61, 1988.

SUGI, Y.; TAKEUCHI, K.; ARAKAWA, H.; KUWAHARA, Y.; HAMADA, H.;

MATSUZAKI, T.; KINTAICHI, Y.; ITO, T.; WAKABAYASHI, K.; FUKUSHIMA, T.; ICHICAWA, M., In: **PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON C₁ CHEMISTRY**, Tokyo, v.5, 1984.

SUZUKI, H.; USHIKUBO, Y.; SUGYAMA, K.; MATSUDA, T.; GONZALEZ, R. D., The

Surface Composition and Structure of Supported Pt-Ru Bimetallic Clusters. **Journal of Catalysis**, v.85, p.331-338, 1984.

TOURNAYAN, L.; BLANCHARD, G.; CHARCOSSET, H., "Différenciation par

Chimisorptions Selectives et Titrages (oxygène, Hydrogène) entre les Etats Alliages et Mélanges de Métaux Purs de Catalyseurs Bimétalliques Pt-Ru/Al₂O₃". In: Adsorption at

the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface, p. 353-360, Editado por J. Rouquerol e K. S. W. King, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1982.

VALENTINI, R., Hydrazine Thrusters for Space Applications. ESA Attitude and Orbit Control Systems, ESA-SP-128, 435-444, 1977.

VAN DER STEEN, P.J.; SCHOLTEN, J.J.F., Selectivity to Cyclohexene in the Gas Phase Hydrogenation of Benzene over Ruthenium, as Influenced by Reaction Modifiers. **Applied Catalysis**, v.58, p.291-304, 1990.

VIEIRA, R.; RODRIGUES, J.A.J.; CRUZ, G.M., Otimização das Propriedades do Óxido precursor do Carbeto de Tungstênio Utilizado na Reação de decomposição de Hidrazina. In: 9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, Águas de Lindóis-SP, 1997.

WAGSTAFF, N.; PRINS, R., **Journal of Catalysis**, v.59, p.446-447, 1979.

WONG, T.C.; CHANG, L.C.; HALLER, G. L.; OLIVER, J.A.; SCAIFE, N. R.; KEMBALL, C., Reactions of n-butane and 2,2-Dimethylpropane on Silica-Supported Rh-Pt Bimetallic Catalysts. **Journal of Catalysis**, v.87, p.389-397, 1984.

WU, X.; GERSTEIN, B.C.; KING, T.S., Characterization of Silica-Supported Ruthenium Catalysts by Hydrogen Chemisorption and Nuclear Magnetic Resonance of Adsorbed Hydrogen. **Journal of Catalysis**, v.118, p.238-254, 1989.

WU, X.; GERSTEIN, B.C.; KING, T.S., The Effect of Chlorine on Hydrogen Chemisorption by Silica-Supported Ru Catalysts: A proton NMR Study. **Journal of Catalysis**, v.135, p.68-80, 1992.

XUE, J.; HUANG, Y. J.; SCHWARZ, J. A., Interaction Between Iridium and Platinum Precursors in the Preparation of Iridium-Platinum Catalysts. **Applied Catalysis**, v.42, p.61, 1988.

YANG, O.B.; WOO, S. I.; KIM, Y. G., Comparison of Platinum-Iridium Bimetallic Catalysts
Supported on γ -Alumina and HY-Zeolite in n-Hexane Reforming Reaction. **Applied
Catalysis**, v.115, p.229, 1994.
