



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

# **ANÁLISE CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DA HIDRAZINA: BUSCA DE UM CATALISADOR ÓTIMO**

JORGE EDUARDO DE MEDEIROS

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Campinas - São Paulo

1996



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

# **ANÁLISE CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DA HIDRAZINA: BUSCA DE UM CATALISADOR ÓTIMO**

JORGE EDUARDO DE MEDEIROS

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

1996

|              |                                     |
|--------------|-------------------------------------|
| UNIDADE      | BC                                  |
| N.º CHAMADA: | UNICAMP                             |
|              | M467a                               |
| V.           | EX                                  |
| TOMBO BO     | 36047                               |
| PROD.        | 395/98                              |
| C            | <input type="checkbox"/>            |
| D            | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO        | R\$ 11,00                           |
| DATA         | 18/12/98                            |
| N.º CPO      |                                     |

CM-00119563-6

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

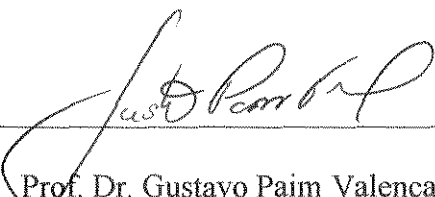
M467a

Medeiros, Jorge Eduardo de  
Análise cinética da decomposição catalítica da  
hidrazina: busca de um catalisador ótimo / Jorge Eduardo  
de Medeiros.--Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: Gustavo Paim Valença.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catálise heterogênea. 2. Cinética química. 3.  
Decomposição química. 4. Hidrazina. I. Valença, Gustavo  
Paim. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade  
de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de mestrado defendida e aprovada em 16/09/1996 pelos professores e doutores:



---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença



---

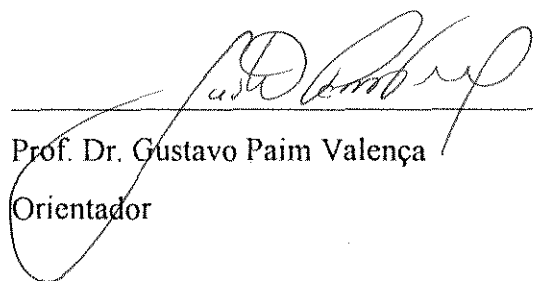
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho



---

Dr. Yiu Lau Lam

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Engenheiro Jorge Eduardo de Medeiros e aprovada pela Comissão Julgadora em 16 de setembro de 1996.



---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença  
Orientador

## AGRADECIMENTOS:

- Aos meus pais, que nunca faltaram com o apoio para a carreira acadêmica.
- Aos meus irmãos, cunhadas e sobrinhos pelo incentivo e alegrias.
- À Luciana, um agradecimento especial, pelo apoio em momentos difíceis, por compartilhar das alegrias e dores e por toda a ajuda que me foi dada sempre.
- À família Garutti Souza pela acolhida.
- Ao Gustavo, pela orientação, incentivo, apoio e amizade durante o cumprimento do trabalho desenvolvido.
- Aos amigos da FEA, FEQ, FEE, Biologia que foram importantes nessa mudança de vida.
- Aos amigos da república P.S., Robinho (que já foi embora), Tchê, Brother, Rubinho, Allon, Turtle e Hosi.
- Ao amigo Hosiberto que esteve presente desde o embarque em Natal, ou melhor desde o primeiro dia de aula em 1989, na graduação e compartilhou os momentos difíceis.
- Ao CNPq pelo incentivo à pesquisa.

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| <b>Índice de Figuras</b>     | i   |
| <b>Índice de Tabelas</b>     | iii |
| <b>Lista de Abreviaturas</b> | v   |
| <b>Resumo</b>                | vii |

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Capítulo 1: Introdução e objetivos</b>                                                             | 1  |
| <b>Capítulo 2: Fundamentação Teórica</b>                                                              | 4  |
| 2.1 - Revisão bibliográfica                                                                           | 5  |
| 2.1.1- Hidrazina                                                                                      | 5  |
| 2.1.2 - Decomposição Catalítica da Hidrazina                                                          | 7  |
| 2.2 - Revisão dos Métodos Teóricos                                                                    | 20 |
| 2.2.1 - Histórico                                                                                     | 20 |
| 2.2.2 - Considerações não-padrões                                                                     | 21 |
| 2.2.3 - Métodos Teóricos                                                                              | 21 |
| 2.2.3.1 - Justificativa da utilização do método BOC-MP<br>(“bond-order conservation-Morse potential”) | 23 |
| 2.3 - Conservação da Ordem de Ligação - Potencial de Morse<br>(BOC-MP)                                | 24 |
| 2.3.1 - Formalismo BOC-MP                                                                             | 24 |
| 2.3.1.1 - Considerações do modelo                                                                     | 24 |
| 2.3.1.2 - Quimissorção atômica                                                                        | 26 |
| 2.3.1.3 - Quimissorção molecular                                                                      | 26 |
| 2.3.1.4 - Quimissorção forte                                                                          | 28 |
| 2.3.1.5 - Quimissorção intermediária                                                                  | 28 |
| 2.3.1.6 - Coordenação paralela a superfície (adsorção<br>bidentada)                                   | 28 |
| 2.3.1.7 - Energia de ativação para reações de dissociação                                             | 29 |

|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.3.1.8 - Energia de ativação para reações de recombinação             | 32        |
| <b>Capítulo 3: Otimização do Processo</b>                              | <b>34</b> |
| 3.1 - Catalisador ótimo                                                | 35        |
| 3.2 - Tratamento genérico usando as equações do BOC-MP                 | 39        |
| 3.2.1 - Entalpias de adsorção                                          | 40        |
| 3.3.2 - Energias de ativação                                           | 41        |
| 3.3 - Etapas para análise cinética                                     | 45        |
| <b>Capítulo 4: Aplicação do mathematica®</b>                           | <b>47</b> |
| <b>Capítulo 5: Resultados e discussão</b>                              | <b>49</b> |
| 5.1 - Condições para a realização do trabalho                          | 51        |
| 5.2 - Avaliação da faixa com menor energia de ativação para cada etapa | 53        |
| 5.2.1 - Conclusões parciais                                            | 62        |
| 5.3 - Análise da variação de $E$ com $Q_N$                             | 63        |
| 5.3.1 - Conclusões parciais                                            | 66        |
| 5.4 - Avaliação cinética das etapas                                    | 67        |
| 5.4.1 - Conclusões parciais                                            | 73        |
| 5.5 - Análise das rotas                                                | 79        |
| <b>Capítulo 6: Conclusões</b>                                          | <b>88</b> |
| <b>Bibliografia</b>                                                    | <b>92</b> |
| <b>Abstract</b>                                                        | <b>99</b> |

## Índice de Figuras

|               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1.1 -  | Perfil de energia, para a fase gasosa, em função da reação superficial [R - reagente TS - estado de transição, P - produto].                                                                                                                                                                                                     | 2  |
| FIGURA 2.1 -  | Sistema de propulsão de satélites                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 6  |
| FIGURA 2.2 -  | Esquema de uma molécula AB perpendicular a superfície                                                                                                                                                                                                                                                                            | 27 |
| FIGURA 2.3 -  | Diagrama do potencial de Lennard-Jones unidimensional para a quimissorção e dissociação da partícula AB                                                                                                                                                                                                                          | 30 |
| FIGURA 2.4 -  | Diagrama convencional de Lennard-Jones em duas dimensões. As coordenadas de reação são: $x$ que corresponde a distância entre as espécies A-B e $y$ que corresponde a distância da espécie AB e a superfície.                                                                                                                    | 30 |
| FIGURA 2.5 -  | Diagrama potencial multidimensional para o BOC, equivalente ao 2.4.                                                                                                                                                                                                                                                              | 31 |
| FIGURA 3.1 -  | Prótipo de um ciclo catalítico. $X$ é o catalisador da reação.                                                                                                                                                                                                                                                                   | 35 |
| FIGURA 5.1 -  | Variação da energia de ativação (em $\text{kJmol}^{-1}$ ) em função da entalpia de adsorção do metal com o nitrogênio ( $Q_N$ em $\text{kJmol}^{-1}$ ) para todas as etapas estudadas da decomposição da hidrazina. A entalpia de adsorção entre o metal e o hidrogênio foi tomada como sendo igual a $243 \text{ kJmol}^{-1}$ . | 52 |
| FIGURA 5.2 -  | Influência do $Q_H$ sobre a etapa: $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}$ .                                                                                                                                                                                                                          | 55 |
| FIGURA 5.3 -  | Influência do $Q_H$ sobre a etapa: $\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{HN}=\text{NH} + \text{H}$                                                                                                                                                                                                                             | 56 |
| FIGURA 5.4 -  | Influência do $Q_H$ sobre a etapa: $\text{HN}=\text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H} + \text{H}$                                                                                                                                                                                                                               | 57 |
| FIGURA 5.5 -  | Influência do $Q_H$ sobre a etapa: $\text{N}_2\text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$                                                                                                                                                                                                                                        | 58 |
| FIGURA 5.6 -  | Influência do $Q_H$ sobre a etapa: $\text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}$                                                                                                                                                                                                                                                   | 59 |
| FIGURA 5.7 -  | Influência do $Q_H$ sobre a etapa: $\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2$                                                                                                                                                                                                                                                | 60 |
| FIGURA 5.8 -  | Influência do $Q_H$ sobre a etapa: $\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3$                                                                                                                                                                                                                                              | 61 |
| FIGURA 5.9 -  | Variação da energia para a etapa de recombinação de hidrogênio como função da entalpia de quimissorção metal-hidrogênio.                                                                                                                                                                                                         | 62 |
| FIGURA 5.10 - | Etapas de dissociação da hidrazina com $Q_H$ igual a $243 \text{ kJmol}^{-1}$ .                                                                                                                                                                                                                                                  | 67 |

|               |                                                                                                                                                                           |    |
|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 5.11 - | Etapas para a dissociação do $\text{N}_2\text{H}_3$ com $Q_{\text{H}}$ igual a $243 \text{ kJmol}^{-1}$ .                                                                 | 69 |
| FIGURA 5.12 - | Dissociação do $\text{HN}=\text{NH}$ com $Q_{\text{H}}$ igual a $243 \text{ kJmol}^{-1}$ .                                                                                | 71 |
| FIGURA 5.13 - | Dissociação do $\text{N}_2\text{H}$ com $Q_{\text{H}}$ igual a $243 \text{ kJmol}^{-1}$ .                                                                                 | 72 |
| FIGURA 5.14 - | Avaliação geral                                                                                                                                                           | 73 |
| FIGURA 5.15 - | Agrupamento das etapas de recombinação e a etapa de decomposição de $\text{NH}$ com $Q_{\text{H}}$ igual a $243 \text{ kJmol}^{-1}$ .                                     | 76 |
| FIGURA 5.16 - | Etapas de recombinação para a formação de $\text{H}_2$ e $\text{N}_2$ .                                                                                                   | 78 |
| FIGURA 5.17 - | Energia versus $Q_{\text{N}}$ para a primeira rota de reações utilizando-se toda a faixa de estudo (Tabela 5.20) e $Q_{\text{H}}$ igual a $243 \text{ kJmol}^{-1}$ .      | 79 |
| FIGURA 5.18 - | Variação da energia como função de $Q_{\text{N}}$ para a faixa onde ocorre preferencialmente a rota 1 (Tabela 5.20) ( $Q_{\text{H}} = 243 \text{ kJmol}^{-1}$ ).          | 80 |
| FIGURA 5.19 - | Segunda rota de reações ( $Q_{\text{H}} = 243 \text{ kJmol}^{-1}$ ).                                                                                                      | 81 |
| FIGURA 5.20 - | Figura para a faixa correspondente a segunda rota de reações ( $Q_{\text{H}} = 243 \text{ kJmol}^{-1}$ ).                                                                 | 82 |
| FIGURA 5.21 - | Reações da terceira rota proposta ( $Q_{\text{H}} = 243 \text{ kJmol}^{-1}$ ).                                                                                            | 83 |
| FIGURA 5.22 - | Variação da energia para as etapas mostradas na rota 3 em uma faixa intermediária onde as reações (1) e (2) são concorrentes ( $Q_{\text{H}} = 243 \text{ kJmol}^{-1}$ ). | 84 |
| FIGURA 5.23 - | Ampliação para a faixa específica das etapas determinantes da rota 3 ( $Q_{\text{H}} = 243 \text{ kJmol}^{-1}$ ).                                                         | 85 |
| FIGURA 5.24 - | Agrupamento das etapas em estudo, dentro de uma faixa de $Q_{\text{N}}$ entre 400 a $600 \text{ kJmol}^{-1}$ ( $Q_{\text{H}} = 243 \text{ kJmol}^{-1}$ ).                 | 86 |

## Índice de Tabelas

|               |                                                                                                                                                                      |    |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 2.1 -  | Mecanismo de decomposição de hidrazina sobre o paládio                                                                                                               | 11 |
| TABELA 2.2 -  | Etapas mais relevantes na decomposição catalítica da hidrazina                                                                                                       | 17 |
| TABELA 2.3 -  | Energias de ativação e calor de dissociação para etapas da decomposição catalítica da hidrazina sobre catalisador de irídio. $\Delta E$ e $D$ em $\text{kJmol}^{-1}$ | 19 |
| TABELA 2.4 -  | Rotas preferenciais para a decomposição sobre o irídio                                                                                                               | 19 |
| TABELA 3.1 -  | Energia de dissociação e classificação dos fragmentos de decomposição catalítica do $\text{N}_2\text{H}_4$ . $D(\text{kJ mol}^{-1})$ .                               | 39 |
| TABELA 5.1 -  | Valores de calor de adsorção de alguns suportes catalíticos com o nitrogênio expressos em $\text{kJmol}^{-1}$ .                                                      | 50 |
| TABELA 5.2 -  | Faixa para os mínimos de energia da etapa: $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_2$                                                              | 54 |
| TABELA 5.3 -  | Faixa para os mínimos de energia da etapa: $\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{NH}_2$                                                                | 54 |
| TABELA 5.4 -  | Faixa para os mínimos de energia da etapa: $\text{HN}=\text{NH} \rightarrow \text{NH} + \text{NH}$                                                                   | 54 |
| TABELA 5.5 -  | Faixa para os mínimos de energia da etapa: $\text{N}_2\text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{N}$                                                                     | 54 |
| TABELA 5.6 -  | Faixa para os mínimos de energia da etapa: $\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2$                                                                              | 54 |
| TABELA 5.7 -  | Faixa para os mínimos de energia da etapa: $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}$                                                        | 55 |
| TABELA 5.8 -  | Faixa para os mínimos de energia da etapa: $\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{HN}=\text{NH} + \text{H}$                                                         | 56 |
| TABELA 5.9 -  | Faixa para os mínimos de energia da etapa: $\text{HN}=\text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H} + \text{H}$                                                           | 57 |
| TABELA 5.10 - | Faixa para os mínimos de energia da etapa: $\text{N}_2\text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$                                                                    | 58 |
| TABELA 5.11 - | Faixa para os mínimos de energia da etapa: $\text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}$                                                                               | 59 |
| TABELA 5.12 - | Faixa para os mínimos de energia da etapa: $\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2$                                                                            | 60 |
| TABELA 5.13 - | Faixa para os mínimos de energia da etapa: $\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3$                                                                          | 61 |
| TABELA 5.14 - | Faixa de $Q_{\text{H}}$ que apresenta os mínimos de energia da etapa: $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$                                                   | 62 |
| TABELA 5.15 - | Avaliação do comportamento de $E$ com $Q_{\text{N}}$                                                                                                                 | 65 |
| TABELA 5.16 - | Avaliação do comportamento de $E$ com $Q_{\text{N}}$ para o caso em que o reagente encontra-se no estado não quimissorvido                                           | 65 |

|               |                                                                                                                            |    |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 5.17 - | Avaliação do comportamento de $E$ com $Q_N$ para as reações de recombinação                                                | 66 |
| TABELA 5.18 - | Valores de $Q_N$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) onde ocorre interseção entre as etapas de dissociação do $\text{N}_2\text{H}_3$ . | 69 |
| TABELA 5.19 - | Valores de $Q_N$ ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) onde ocorre interseção entre as etapas de dissociação do $\text{N}_2\text{H}$ .   | 72 |
| TABELA 5.20 - | Rota 1 cujos produtos formados são $\text{H}_2$ e $\text{N}_2$                                                             | 74 |
| TABELA 5.21 - | Rota 2, formação de amônia                                                                                                 | 74 |
| TABELA 5.22 - | Rota 3, combinação das reações (1) e (2).                                                                                  | 75 |
| TABELA 5.23 - | Ordem de magnitude de fatores pré-exponenciais                                                                             | 77 |
| TABELA 5.24 - | Valor da entalpia de quimissorção $Q_N$ onde ocorre a interseção entre duas etapas.                                        | 81 |
| TABELA 5.25 - | Valores de $Q_N$ no qual ocorre uma interseção entre as etapas determinantes.                                              | 83 |

## Lista de abreviaturas

|                     |                                                                                                     |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $A$                 | - Fator pré-exponencial                                                                             |
| BOC-MP              | - Conservação da ordem de ligação-potencial de Morse                                                |
| $D_{AB}$            | - Energia de dissociação da molécula AB                                                             |
| $D_{Re}$            | - Energia de dissociação da reação, obtida através dos calores de formação dos átomos ou moléculas. |
| $D(X-O)$            | - Energia de dissociação da ligação $X-O$ .                                                         |
| $E$                 | - Energia de ativação                                                                               |
| FCC                 | - Cúbica de face centrada                                                                           |
| HREELS              | - Espectroscopia eletrônica de baixa energia e alta resolução                                       |
| K                   | - Temperatura em kelvin                                                                             |
| $k$                 | - Constante da taxa                                                                                 |
| $\text{kJmol}^{-1}$ | - quilojoule por mol                                                                                |
| LJ                  | - Lennard-Jones                                                                                     |
| [L]                 | - Concentração total de sítios                                                                      |
| ms                  | - milisegundos                                                                                      |
| MO                  | - Orbital molecular                                                                                 |
| MMH                 | - Monometilhidrazina                                                                                |
| $n$                 | - Número de coordenação                                                                             |
| $P_g$               | - Produto na fase gasosa                                                                            |
| $P_s$               | - Produto no estado quimisorvido                                                                    |
| $q$                 | - Calor de uma reação elementar                                                                     |
| $Q$                 | - Entalpia de adsorção                                                                              |
| $Q_A$               | - Entalpia de adsorção da espécie A                                                                 |
| $Q_0$               | - Energia de ligação no equilíbrio (constante de Morse)                                             |
| $Q_{H}$             | - Entalpia de adsorção do hidrogênio com o metal                                                    |
| $Q_N$               | - Entalpia de adsorção do nitrogênio com o metal                                                    |
| $Q_{0N}$            | - Constante de Morse para a entalpia de adsorção do nitrogênio com o metal                          |

|               |                                                            |
|---------------|------------------------------------------------------------|
| $r$           | - Distância entre o adsorbato e a superfície               |
| $r_0$         | - Distância de equilíbrio entre o adsorbato e a superfície |
| $R$           | - Constante dos gases                                      |
| $R_g$         | - Reagente na fase gasosa                                  |
| $R_s$         | - Reagente no estado quimisorvido                          |
| $T$           | - Temperatura                                              |
| TPD           | - Dessorção a temperatura programada                       |
| TS            | - Estado de Transição                                      |
| UDMH          | - Dimetilhidrazina assimétrica                             |
| UPS           | - Espectroscopia fotoeletônica de ultravioleta             |
| $v$           | - Expressão da taxa de reação                              |
| $x$           | - Ordem de ligação                                         |
| $x_A$         | - Ordem de ligação da espécie A                            |
| $[X]$         | - Concentração de sítios vazios                            |
| $[XO]$        | - Concentração de sítios ocupados pelo átomo de oxigênio   |
| XPS           | - Espectroscopia fotoeletônica de raios x                  |
| $Z, X$ ou $*$ | - Sítio ativo                                              |
| $\Delta E$    | - Variação de energia de ativação                          |
| $\Delta H$    | - Variação de entalpia                                     |
| (a)           | - Espécie adsorvida                                        |
| (s)           | - Espécie no estado sólido                                 |
| (g)           | - Espécie no estado gasoso                                 |
| $[N_2H_3]$    | - Concentração da espécie $N_2H_3$ .                       |

**AUTOR: Jorge Eduardo de Medeiros**

**TÍTULO: Análise Cinética da Decomposição Catalítica da Hidrazina: Busca de um Catalisador Ótimo.**

**ORIENTADOR: Dr. Gustavo Paim Valença**

---

## **RESUMO**

Este trabalho apresenta uma metodologia para a obtenção de um catalisador ótimo utilizando-se de um formalismo teórico denominado *BOC-MP* “*bond order conservation-Morse potential*” desenvolvido por Evgeny Shustorovich (1984). Esse método é capaz de prever a entalpia de adsorção entre moléculas e a superfície sólida do catalisador bem como, a energia de ativação para reações catalíticas de dissociação ou recombinação. Os valores obtidos pelo método apresentam ótima correlação quando comparados a valores medidos experimentalmente. A partir da estimativa desses valores é possível o estudo da cinética da reação, através da especificação das etapas determinantes, e por consequência a escolha de um catalisador ótimo.

O sistema escolhido para a aplicação do método é a decomposição catalítica da hidrazina, reação utilizada em tecnologia espacial no controle de atitude de satélites. Reações catalíticas são responsáveis por cerca de 90% da produção química mundial. Especificamente no caso da decomposição da hidrazina há a necessidade da compreensão das etapas de reação de decomposição, que formam, irreversivelmente, compostos de menor peso molecular. A busca de um catalisador ótimo pode representar uma economia ao sistema, visto que o catalisador utilizado hoje para a decomposição da hidrazina consiste em um catalisador de irídio suportado em alumina com 36% em peso de irídio, o que gera um alto custo, pois o irídio possui um valor cerca de dez vezes o do ouro.

O interesse na pesquisa desenvolvida neste trabalho é obter metodologia que auxilie o estudo de reações catalíticas com conseqüente redução de custos com experimentos. Tal metodologia deverá atender não somente o caso em estudo, mas também deverá ser

extrapolável para outros sistemas pouco conhecidos ou totalmente desconhecidos, ou naqueles em que a realização de experimentos é de difícil execução.

Foi possível avaliar a influência do catalisador na energia de ativação de uma determinada etapa. Bem como, determinar três caminhos possíveis para a decomposição. Um primeiro grupo de catalisadores que favorecem a decomposição da hidrazina em nitrogênio e hidrogênio. O segundo grupo que leva a formação de amônia e nitrogênio e por fim, um que gera uma mistura destes produtos.

---

## Capítulo 1:

### Introdução e objetivos

---

Cerca de 90% da produção química mundial envolve processos catalíticos, razão da intensa pesquisa na área. No entanto, o entendimento dos processos catalíticos permanece discreto, pois, para a compreensão dos mecanismos reacionais faz-se necessário o conhecimento dos perfis de energia. Estes perfis tem sido calculados por técnicas de mecânica quântica, com grande avanço para reações em fase gasosa mas, com restrições para reações em superfícies. Fundamentalmente, o principal problema é a ausência de uma teoria microscópica de quimissorção que possa ser generalizada, resultando em uma variedade de modelos utilizados para tratar aspectos específicos de quimissorção e de reatividade superficial. Na prática o principal problema é a baixa exatidão no cálculo do calor ou entalpia de adsorção  $Q$ . Sem o conhecimento de  $Q$ , qualquer perfil de energia torna-se inútil para a projeção da energia de ativação em uma etapa elementar entre espécies adsorvidas (Figura 1.1). Nesta figura é possível verificar a diferença no perfil de energia (energia de ativação) entre uma reação que ocorre em fase gasosa e a mesma reação ocorrendo na superfície de um catalisador. As energias de ativação  $\Delta E_g^*$  e  $\Delta E_s^*$  são diferentes devido as diferenças de entalpias de adsorção dos reagentes  $Q_R$  e do estado de transição  $Q_{TS}$ .

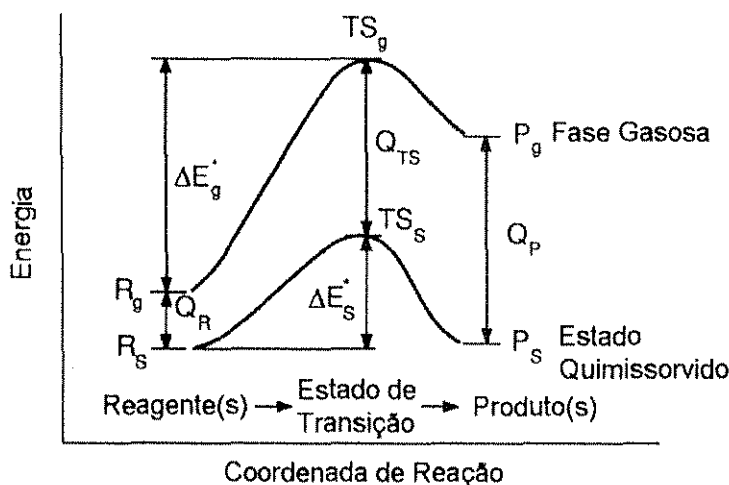


FIGURA 1.1 - Perfil de energia, para a fase gasosa, em função da reação superficial [R - reagente, TS - estado de transição, P - produto].

Enquanto espera-se por uma técnica eficiente de mecânica quântica, deve-se partir para trabalhos alternativos. Como não se dispõe de um modelo microscópico, parte-se para um modelo fenomenológico.

Este trabalho apresenta uma metodologia objetivando a obtenção de um catalisador ótimo. Para tal, utiliza-se de um formalismo teórico denominado *BOC-MP* "*bond order conservation-Morse potential*" desenvolvido por Evgeny Shustorovich (1984). Esse método apresenta uma estrutura matemática rigorosa e usa parâmetros bem definidos, obtidos experimentalmente, para calcular o calor de adsorção de adsorbatos atômicos ou poliatômicos na superfície de metais de transição bem como, a energia de ativação para reações catalíticas de dissociação ou recombinação. Os valores obtidos pelo formalismo BOC-MP apresentam ótima correlação quando comparados a valores medidos experimentalmente. A partir da estimativa desses valores é possível o estudo da cinética da reação, através da especificação de possíveis etapas determinantes, e por consequência a escolha de um catalisador ótimo.

O sistema escolhido para a aplicação do método consiste na decomposição catalítica da hidrazina, reação esta que é utilizada em tecnologia espacial no controle de atitude de satélites. Especificamente no caso da decomposição da hidrazina há a necessidade da compreensão das etapas de reação de decomposição, que formam, irreversivelmente, compostos de menor peso molecular. A busca de um catalisador ótimo pode representar uma economia ao sistema, visto que o catalisador utilizado hoje para a decomposição da hidrazina consiste em um catalisador de irídio suportado em alumina com 36% em peso de irídio, um metal cerca de dez vezes mais caro do que ouro.

O interesse no desenvolvimento desta metodologia de análise de reações catalíticas heterogêneas é planejar e a reduzir custos em experimentos e análises. A partir da determinação do catalisador ótimo ou da faixa de catalisadores que tornam o sistema otimizado, pode-se direcionar as experiências realizadas em laboratório. A metodologia aqui desenvolvida deverá atender não somente o caso em estudo, mas também outros sistemas pouco conhecidos ou totalmente desconhecidos, ou ainda, aqueles onde a realização de experimentos é de difícil execução, tais como reações com energia de ativação menos do que  $70 \text{ kJmol}^{-1}$ .

---

## Capítulo 2:

### Fundamentação Teórica

---

## 2.1 Revisão bibliográfica

### 2.1.1 Hidrazina

A hidrazina e compostos orgânicos dela derivados, tais como monometilhidrazina (MMH) e dimetilhidrazina assimétrica (UDMH), possuem propriedades físicas e termoquímicas semelhantes. A hidrazina é um líquido tóxico, sem cor e com um elevado ponto de congelamento (274 K). Os três compostos são facilmente solúveis em água (formando hidratos de hidrazina), em álcool e outros compostos orgânicos polares sendo, no entanto, insolúveis em clorofórmio e éter (HAWLEY, 1971).

Hidrazina ignitza-se espontaneamente com ácido nítrico, tetróxido de nitrogênio e peróxido de hidrogênio concentrado. Por ser muito inflamável, seus vapores podem formar misturas explosivas com o ar. A sua auto-ignição ocorre a 543 K. Todos os combustíveis de hidrazina são fortes agentes redutores, fracamente alcalinos e higroscópicos. Hidrazina é caracterizada por um calor de formação positivo e, por essa razão, geralmente apresenta uma boa performance quando comparado com alguns combustíveis comuns. A entalpia de combustão é exotérmica ( $621,8 \text{ kJmol}^{-1}$ ).

A hidrazina é, também, um excelente monopropelente quando decomposto por um catalisador adequado, sólido ou líquido. Iridio é um dos melhores catalisadores à temperatura ambiente devido ao seu desempenho catalítico bem como devido à sua elevada resistência mecânica. Acima de 450 K vários materiais decompõem a hidrazina, incluindo ferro, cobalto e níquel. Diferentes catalisadores fazem com que a reação de decomposição gere diferentes produtos, resultando em gases com temperatura e composição variadas.

A hidrazina, como monopropelente, é usada como gerador de gás em controle de atitude para satélites pois, um sistema de alimentação simples pode ser projetado (Figura 2.1.). Neste sistema a hidrazina é dispersada sobre o leito catalítico, onde ocorre

a reação de decomposição formando os gases hidrogênio, nitrogênio e amônia que expandem em função da elevação brusca da temperatura (o sistema varia em 1000 K em menos de 50 milissegundos). A Figura 2.1 também mostra alguns tipos de dispersores utilizados. A hidrazina, misturada a dimetilhidrazina assimétrica juntamente com óxido nítrico é usada como combustível em propulsores bi-propelentes (SUTTON e ROSS, 1976).

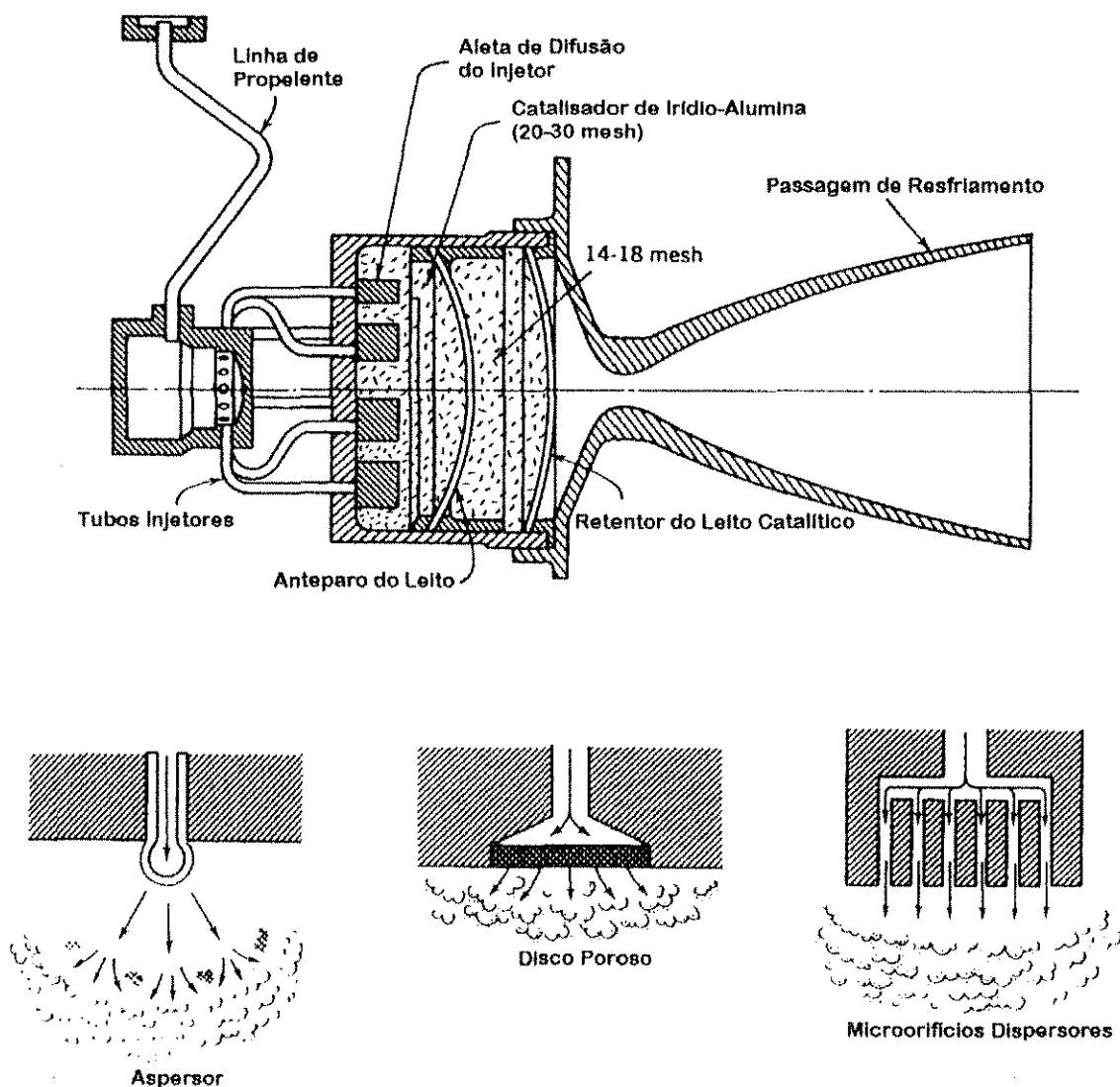


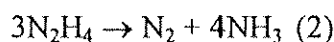
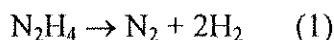
FIGURA 2.1 - Sistema de propulsão de satélites

Hidrazina anidra pura é um líquido estável, podendo ser aquecido com segurança até 530 K. Na presença de impurezas ou em altas temperaturas decompõe-se liberando energia. Sob pressão de choque e a temperatura abaixo de 366 K ocorre a decomposição. Sob algumas condições esta decomposição pode ocorrer com uma violenta detonação e essa causa problemas em passagem de resfriamento de injetores experimentais e câmaras de empuxo. (SUTTON e ROSS, 1976; HAWLEY, 1971).

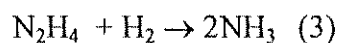
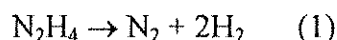
### 2.1.2 Decomposição Catalítica da Hidrazina

Duas hipóteses para o mecanismo de decomposição catalítica da hidrazina tem sido mais comumente citadas na literatura.

1. A superposição das reações (1) e (2):



2. A existência de uma reação de hidrogenólise na qual o hidrogênio produzido na reação (1) é consumido na reação (3)



nas quais os produtos decomposição de hidrazina na superfície do metal sempre conduz a nitrogênio, hidrogênio e amônia.

Essas hipóteses podem ocorrer segundo várias rotas de reação, que tem sido estudadas e propostas pela literatura, dentre elas pode-se destacar:

- Aquelas onde numa primeira etapa ocorre a quebra da ligação N–N, formando-se a espécie  $\text{NH}_2$  adsorvida. Essa decompõe-se em N e H, que sob ativação térmica recombina-se para formar  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ . Um caminho alternativo propõe a hidrogenação do  $\text{NH}_2$  formado, gerando  $\text{NH}_3$ .
- Outra rota propõe sucessivas quebras da ligação N–H, com formação de espécies  $\text{N}_2\text{H}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}$  e  $\text{N}_2$ . Neste caso  $\text{N}_2$  é formado intramolecularmente e não por meio da recombinação de átomos de N.
- Finalmente propõe-se a hidrogenação da hidrazina seguido da quebra da ligação N–N e subsequente formação de amônia.

Diferentes combinações destas rotas tem sido relacionadas a superfícies diferentes (ALBERAS *et al.*, 1992). Por exemplo, para o  $\text{Fe}(111)$ <sup>1</sup> ou para folha de Al, somente a primeira rota é relatada. Para o  $\text{Rh}(111)$ , todas as rotas são relatadas dependendo do grau de cobertura<sup>2</sup>. Em folha de Rh, a baixas coberturas, a primeira rota é descrita, ao passo que a altas coberturas, todas as rotas são mencionadas. Já com a  $\text{Pt}(111)$  a decomposição ocorre via quebra de ligação N–H e não N–N, com formação intramolecular de  $\text{N}_2$ .

Poder-se-ia pensar, inicialmente, na quebra da ligação N–N uma vez que a energia de ligação N–N, para a hidrazina em fase gasosa, é de  $160,7 \text{ kJmol}^{-1}$ , enquanto que a energia de ligação de N–H é de  $390,8 \text{ kJmol}^{-1}$ . Contudo, o fator determinante para a ocorrência da quebra de ligação entre N–N ou N–H é a energia de ligação entre o nitrogênio e o catalisador. Esta força de ligação pode ser relacionada, indiretamente, com a temperatura de dessorção recombinativa, como no trabalho de ALBERAS *et al.*, 1992, onde pode-se verificar que para a Pt a recombinação de átomos de nitrogênio ocorre entre 450 e 650 K. Comparando-se este resultado com outros metais como:

---

<sup>1</sup> Os números entre parênteses (*hkl*) são denominados índices de Miller e representam o plano da superfície exposta. Os valores correspondem aos inversos das distâncias das interseções do plano com os eixos à origem.

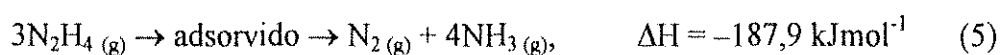
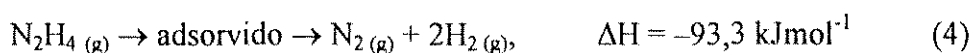
<sup>2</sup> Grau de cobertura é definido como sendo a fração de sítios ocupados em relação ao número total de sítios.

Rh(111) - 670 K, Rh(110) - 775 K, Fe - 800 K é possível afirmar que a energia de ligação do átomo de nitrogênio é menor na superfície da Pt do que na superfície do Rh, que é menor do que na superfície do ferro,  $N-Pt < N-Rh < N-Fe$ . Assim na decomposição da hidrazina sobre Pt prevalece a dissociação N-H, já para o Rh, ambas as quebras das ligações N-H e N-N são significantes, e no Fe a dissociação da ligação N-N é dominante. A partir dessas afirmações relaciona-se a ruptura da ligação N-N com o aumento da força de ligação N-metal.

A grande maioria dos artigos encontrados na literatura estudaram as características de decomposição da hidrazina em diferentes catalisadores metálicos, como Ir, Pt, Pd, Rh. A seguir será feito um breve resumo das informações encontradas para alguns desses catalisadores.

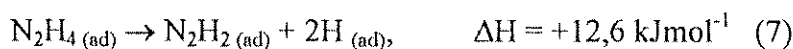
O estudo da decomposição catalítica sobre Pt, foi realizado por ALBERAS *et al.* em 1992, onde foi possível concluir que para hidrazina adsorvida a 60 K, a decomposição inicia-se entre 150 e 200 K, ocorrendo preferencialmente a quebra da ligação N-H à quebra da ligação N-N, formando  $N_2$  através de um processo intramolecular que, decompõe em torno de 310 K. A formação da amônia é atribuída à hidrogenação das espécies  $N_2H_4$  ou  $N_2H_3$ , utilizando-se hidrogênio produzido pela decomposição da hidrazina.

DOPHEIDE *et al.* em 1991, realizam um trabalho objetivando determinar a cinética de decomposição de  $N_2H_4$  em catalisadores de Pd(100). Os autores concluíram que a formação das espécies  $N_2$ ,  $H_2$  e  $NH_3$ , originam-se via radicais  $NH_x$  e as reações primárias (reações (4), (5) e (6)) tem entalpias de reação muito diferentes das etapas ocorrendo na superfície de Pd (reações (7), (8) e (9)). A energia total liberada pode ser calculada a partir das tabelas termodinâmicas, como mostrado abaixo, dependendo dos produtos formados na reação específica.

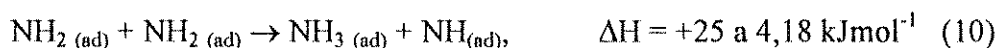




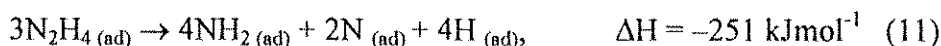
Comportamento energético diferente, apresentado por DOPHEIDE *et al.*:



A reação (7) poderá produzir, predominantemente, nitrogênio e hidrogênio molecular; correspondendo, dessa forma, à reação em fase gasosa (1). DOPHEIDE *et al.* (1991), afirmam que o simples fato da reação (7) ser endotérmica torna-a menos favorável frente à competição das reações exotérmicas (8) e (9). Assim, não é esperado a ocorrência dessa etapa na decomposição da hidrazina em catalisadores de Pd(100). Também não é observado a existência da etapa (6). Dependendo do valor da energia de ligação entre o Pd e os intermediários, NH e NH<sub>2</sub>, a reação (9) poderá ser mais ou menos favorecida que a etapa (8). A etapa subsequente à etapa (9) é a etapa bimolecular:



que produz, então, os mesmos produtos da etapa (8). Alternativamente, após a formação de radicais NH<sub>2</sub>, a reação superficial deve proceder segundo etapas envolvendo NH<sub>2</sub>, N e H de acordo com:



Observa-se nas reações (11) e (12) um ganho de energia, em torno de 205 kJmol<sup>-1</sup>, sendo ligeiramente maior que a energia ganha nas reações (8) ou (9). Ao mesmo tempo, as reações (11) e (12) requerem a mobilidade de 10 espécies atômicas e moleculares na superfície. Pode-se imaginar então, que a decomposição unimolecular (8) ou a reação

bimolecular (10) ocorrerá com maior probabilidade apesar de ser energeticamente menos favorável que a reação (11) e (12).

Em outro trabalho sobre a decomposição da hidrazina sobre paládio (na forma de folha e de membranas) KHOMENKO e APEL'BAUM (1976), utilizaram um sistema de fluxo-circulante, na faixa de 413 a 493 K e com pressão parcial de hidrazina ( $P_{N_2H_4}$ ), variando entre 0,014-0,13 bar e concluíram que a decomposição da hidrazina ocorre segundo as etapas (1) e (2), onde a razão das taxas dessas etapas depende da natureza do metal. Em alguns metais ocorre a dependência da quantidade de hidrogênio contido na mistura reacional e da temperatura, como no caso do Pd, que apresenta, para uma temperatura em torno de 413 K, o  $N_2$  e  $H_2$  como produtos predominantes. A medida em que eleva-se a temperatura há um crescimento da quantidade de amônia formada.

Como em muitos casos a formação de  $N_2$  na decomposição de hidrazina sobre Ir, Rh, ou Fe depositado em  $MgO$  e  $SiO_2$ , ocorre sem a ruptura da ligação N-N. KHOMENKO e APEL'BAUM (1976), assumiram que o mesma situação seja válida para o Pd. Já a formação de  $NH_3$  envolve a ruptura dessa ligação. Assim, propuseram o seguinte mecanismo para decomposição de  $N_2H_4$  em paládio:

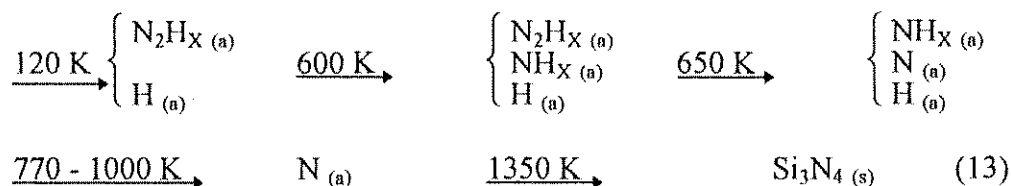
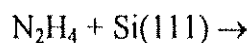
TABELA 2.1 - Mecanismo de decomposição de hidrazina sobre o paládio

|                                       |                   |                                      | $N^{(1)}$ | $N^{(2)}$ |
|---------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-----------|-----------|
| 1)                                    | $N_2H_4 + Z_2$    | $\rightleftharpoons Z_2N_2H_3 + (H)$ | 1         | 3         |
| 2)                                    | $Z_2N_2H_3$       | $\rightleftharpoons Z_2N_2H_2 + (H)$ | 1         | 1         |
| 3)                                    | $Z_2N_2H_2$       | $\rightleftharpoons Z_2N_2H + (H)$   | 1         | 1         |
| 4)                                    | $Z_2N_2H$         | $\rightleftharpoons Z_2 + N_2 + (H)$ | 1         | 1         |
| 5)                                    | $2 (H)$           | $\rightleftharpoons H_2$             | 2         | 0         |
| 6)                                    | $Z_2N_2H_3 + (H)$ | $\rightleftharpoons 2ZNH_2$          | 0         | 2         |
| 7)                                    | $ZNH_2 + (H)$     | $\rightleftharpoons Z + NH_3$        | 0         | 4         |
| $N^{(1)} \quad N_2H_4 = N_2 + H_2$    |                   |                                      |           |           |
| $N^{(2)} \quad 3N_2H_4 = N_2 + 4NH_3$ |                   |                                      |           |           |

Segundo os autores o sítio Z representa o centro de adsorção da superfície de paládio e contém dois centros ativos. No esquema acima,  $Z_2N_2H_3$  e  $Z_2N_2H_2$  denotam as espécies  $N_2H_3$ ,  $N_2H_2$ , etc., adsorvidas. (H) é um átomo de hidrogênio dissolvido em paládio. Os

números estequiométricos são mostrados à direita das etapas. A coluna com os números estequiométricos definem as rotas de reação  $N^{(1)}$  e  $N^{(2)}$ . O somatório das etapas da rota  $N^{(1)}$  coincide com a reação (1) e similarmente o somatório da rota  $N^{(2)}$  com a reação (2).

As seqüências de etapas de adsorção e de decomposição para o  $N_2H_4$  na nitretação de Si(111) 7x7 foram estudados por BU *et al.* (1992), utilizando-se das técnicas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-x (XPS), espectroscopia fotoeletrônica de ultravioleta (UPS) e espectroscopia eletrônica de baixa energia de alta resolução (HREELS). Demonstrou-se que quando a ligação N–N encontra-se paralela à superfície ocorre alguma dissociação N–H, a 120 K, e que a quebra da ligação N–N ocorre à temperatura próxima a 650 K. As reações envolvendo esse processo são apresentadas abaixo:

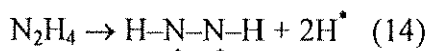


No estudo realizado por FALCONER e WISE (1976), para a decomposição de hidrazina sobre a superfície de irídio, encontram-se picos de dessorção de  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$  e  $H_2O$ , onde a dessorção de água não é gerada pela decomposição da hidrazina, mas sim pela reação de hidrogênio adsorvido com grupos OH da alumina. O valor da energia de ativação para a formação de  $N_2$  está compreendida entre 114,7 e 109,6  $\text{kJmol}^{-1}$ . Nota-se, ainda, que abaixo de 573 K a hidrazina decompõe-se formando  $N_2$  e  $NH_3$  (reação (2)) e, que em torno de 873 K ocorre a formação de  $N_2$  e  $H_2$  (reação (1)). Para uma temperatura intermediária ambas as reações ocorrem com obtenção dos produtos  $N_2$ ,  $H_2$  e  $NH_3$ .

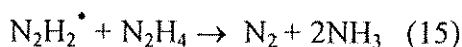
Visando a elucidação do mecanismo de decomposição de hidrazina examinou-se as condições de ruptura da ligação, isto é, se a adsorção de hidrazina é dissociativa ou não dissociativa em relação a ligação N–N, a partir de ensaios de decomposição de amônia e verificou-se que abaixo de 573 K a amônia pouco se decompõe. Entretanto, em torno de 873 K toda a amônia se decompõe em  $N_2$  e  $H_2$ . Através da comparação com o experimento executado para a amônia, constata-se a semelhança entre o  $N_2/N_2H_4$  e o  $N_2/NH_3$ , sugerindo-se que a decomposição da hidrazina ocorra com a ruptura da ligação N–N e, subsequente formação da amônia intermediária que decompõe-se em  $H_2$  e  $N_2$ .

A partir da comparação com os trabalhos de BLOCK e SCHULZ-EKLOFF (1973) e KANT e McMAHON (1960), onde são utilizados isótopos de nitrogênio ( $^{15}N$ ), para a marcação da hidrazina na reação de decomposição e é comprovado que o  $N_2$  formado não apresenta uma mistura de isótopos, é possível afirmar que na temperatura onde predomina a reação (2) os produtos formam-se sem a quebra da ligação N–N. No entanto, a altas temperaturas  $N_2$  e  $H_2$  tornam-se produtos predominantes, prevalecendo a quebra da ligação N–N.

O mecanismo reacional para o sistema  $Al_2O_3$  suportado em Ir é parecido ao proposto para folha de irídio policristalina, mas com algumas diferenças significativas. Abaixo de 473 K é proposto por FALCONER e WISE que a adsorção, na folha de irídio, ocorra de acordo com:

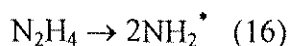


onde o asterisco indica espécie adsorvida. A molécula de  $N_2H_4$  em fase gasosa reage com  $N_2H_2^*$  para formar  $NH_3$  e  $N_2$ .



Esta reação resulta na formação de  $N_2$  sem a ruptura da ligação N–N da molécula da  $N_2H_4$ . Se as reações (14) e (15) são o caminho da decomposição de hidrazina para o catalisador de folha de irídio policristalino, as reações subsequentes diferem para o

catalisador suportado, na decomposição no estado estacionário. Na folha de Ir, segundo FALCONER e WISE, hidrogênio adsorvido recombina-se e dessorve, enquanto que no catalisador suportado, a temperaturas inferiores a 473 K, quase não é formado  $H_2$  gasoso. Contudo, detecta-se, por análise de TPD (Dessorção a Temperatura Programada), a presença de hidrogênio adsorvido na superfície. Então, a estequiometria na equação (14) será satisfeita com a reação:



Sugerindo-se que a temperaturas abaixo de 473 K, em pequenos cristais de irídio, no catalisador suportado, a reação (17) ocorre preferencialmente à recombinação de átomos de hidrogênio. Essa reação é favorecida devido a maior força de ligação do hidrogênio ao metal no catalisador suportado.

A soma das etapas (14)-(17) corresponde à equação (2), onde ocorre a dessorção da amônia formada. Uma vez que o experimento realizado para a dissociação da amônia apresenta características semelhantes ao da decomposição da hidrazina, e nesse experimento não há a presença do hidrogênio adsorvido ( $H^*$ ), a etapa determinante deve ser uma etapa que precede a formação da amônia intermediária e compreende a dessorção anterior à equação (17).

Verifica-se também, que uma exposição prolongada da hidrazina junto ao catalisador e subsequente TPD não gera os produtos na mesma proporção como observado durante a exposição no estado estacionário de decomposição. Na temperatura ambiente, os produtos são somente  $N_2$  e  $NH_3$ . Mas durante a análise de TPD um pico substancial de  $H_2/N_2H_4$ , foi observado além dos  $N_2$ ,  $H_2$  e  $NH_3$ . Aparentemente,  $NH_3$  e algum  $H_2$ , formado durante a decomposição em estado estacionário, permanecem no irídio superficial da alumina com uma energia de ligação suficientemente alta de forma que não haja a dessorção dessas espécies à temperatura ambiente. Visto que irídio não

quimissorve nitrogênio na forma molecular, o  $N_2$  observado não surge da readsorção da molécula de nitrogênio na superfície do catalisador (FALCONER e WISE, 1976).

Outra comprovação realizada no trabalho de FALCONER e WISE, é que a diminuição da área superficial do catalisador de Ir, reduz a concentração ou “população superficial” das espécies  $N_2$ ,  $H_2$  e  $NH_3$ . Assumindo-se, assim, que os produtos originam-se dos sítios metálicos. Os resultados obtidos por FALCONER e WISE (1976) são similares aos obtidos por CONTOUR e PANNETIER (1972).

Experimentos realizados por BROOKS (1970), com hidrazina adsorvida em fios de Pd, exibe diferenças interessantes quando comparadas ao catalisador de irídio. Sobre o Pd, os produtos  $N_2/N_2H_4$  e  $H_2/N_2H_4$  desorvem à mesma temperatura, 373 K, não sendo possível observar a desorção do  $NH_3$ . ERTL e TORNAU (1974) postulam a etapa determinante da taxa como sendo a abstração sucessiva de átomos de hidrogênio para formar  $H_2$  e  $N_2$  a partir de  $N_2H_4$ , sem a ruptura da ligação N–N. Experimentos de decomposição em estado estacionário com catalisadores de Pd mostram reação completa a 453 K. Porém, similar a folha de irídio, não há uma temperatura na qual a decomposição em estado estacionário apresenta o  $NH_3$  e o  $N_2$  como únicos produtos.

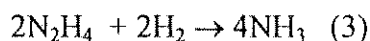
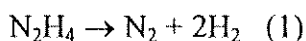
GEORGE *et al.* (1993), estudaram a decomposição da hidrazina sobre irídio, e afirmaram que a reação de decomposição é muito rápida quando comparada com outras reações unimoleculares. Confirmaram que os produtos da decomposição são  $H_2$ ,  $N_2$  e  $NH_3$  e que a taxa de formação de amônia é igual à da formação de nitrogênio em uma faixa de temperatura de 700-800 K, dependendo da pressão mas, a taxa de formação de amônia rapidamente decresce acima dessa temperatura.

A decomposição da hidrazina ocorre segundo as equações (1) e (3). A hidrogenação de radicais da hidrazina quimissorvida ou, de espécies com nitrogênio parcialmente hidrogenado envolve hidrogênio quimissorvido proveniente da reação (1). Concluindo-se que  $N_2$  e  $NH_3$  deverão ser produzidos a partir de sucessivas desidrogenações das espécies adsorvidas  $N_2H_x$  e  $NH_x$  e da hidrogenação da espécie adsorvida  $NH_x$ ,

respectivamente. Verifica-se que o rápido decréscimo na taxa de formação de  $\text{NH}_3$ , com o aumento da temperatura, não ocorre devido à decomposição do  $\text{NH}_3$ , dado que o aumento dessa decomposição, em catalisadores de Pt e Rh, ocorre muito lentamente acima de 800 K. Esse decréscimo provavelmente ocorrerá devido ao processo ser bimolecular. A altas temperaturas as taxas de dessorção de  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$  são rápidas e a estabilidade da espécie  $\text{NH}_x$  deverá ser baixa, levando, assim, ao decréscimo da cobertura superficial pelas espécies  $\text{NH}_x$  e  $\text{H}_s$  e subsequentemente ao decréscimo da taxa de formação de  $\text{NH}_3$ . A desidrogenação de hidrazina adsorvida para a formação de  $\text{N}_2$  deverá ser um processo energeticamente favorável apenas a altas temperaturas.

CONTOUR e PANNETIER (1972) comprovaram que após a adsorção e decomposição da hidrazina a 300 K, em um catalisador de irídio, o nitrogênio encontra-se adsorvido sob a forma atômica na superfície do irídio com uma forte ligação entre o N e o Ir. Os autores sugerem que o primeiro passo da decomposição catalítica é a formação da ligação coordenada entre átomos de nitrogênio da molécula de hidrazina e átomos de irídio da superfície.

A ausência de um pico de dessorção para o hidrogênio adsorvido está de acordo com o que já havia sido proposto pela literatura (SAYER, 1969; KEN-ICHI AIKA *et al.*, 1970). Há a confirmação de que os produtos da decomposição da hidrazina sobre o irídio são em sua essência nitrogênio e amônia. KEN-ICHI AIKA *et al.* (1970) indicam que a reação deve ocorrer via hidrogenólise da hidrazina, consumindo-se o hidrogênio produzido pela decomposição.



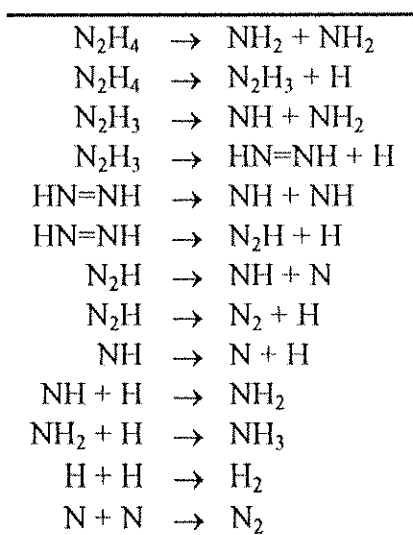
Conclusões similares foram obtidas por VOLTER e LIETZ (1969) usando catalisadores de cromo, manganês, ferro, tungstênio, rênio e ósmio.

A revisão bibliográfica mostra que ainda há muita especulação sobre a rota ou as rotas reacionais possíveis. A afirmação unânime é que os produtos formados na decomposição da hidrazina são: hidrogênio, nitrogênio e amônia.

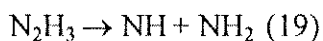
O último trabalho que gostaríamos de ressaltar é o desenvolvido por VALENÇA em 1993, onde foi estudada a decomposição catalítica da hidrazina, utilizando-se do modelo BOC-MP (bond-order conservation-Morse potential). Este modelo, desenvolvido por SHUSTOROVICH em 1984, será posteriormente explicado. Este trabalho avaliou a cinética de decomposição da hidrazina em catalisadores de Iridio, Níquel e Platina.

A primeira verificação é que as rotas podem ocorrer através de vários caminhos possíveis, originados pela quebras das ligações N–N e/ou N–H, seguido pela recombinação das espécies intermediárias  $N_2H_3$ ,  $N_2H_2$ ,  $N_2H$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2$ ,  $NH$ ,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $N$  e  $H$ , o que torna possível a existência de 74 etapas elementares para a decomposição da hidrazina. A segunda verificação é que analisando estas etapas foi possível identificar as 13 etapas mais relevantes, conforme apresentado na Tabela 2.2.

TABELA 2.2 - Etapas mais relevantes na decomposição catalítica da hidrazina.

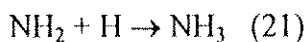
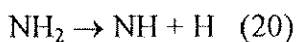


A avaliação para o catalisador de irídio mostrou a existência de duas possíveis etapas determinantes,



Essa conclusão deve-se ao fato que as etapas são praticamente equivalentes, possuindo as mais altas energias de ativação (Tabela 2.3), cujos valores encontram-se em torno de  $71,1 \text{ kJmol}^{-1}$ . As rotas possíveis serão dependentes dessas etapas determinantes.

Segundo as reações mostradas na Tabela 2.3, o  $\text{NH}_2$  formado na decomposição do  $\text{N}_2\text{H}_3$  pode decompor-se ou recombinar-se, segundo:



ao passo que o  $\text{NH}$  se decompõe conforme:

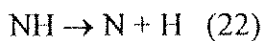


TABELA 2.3 - Energias de ativação e calor de dissociação para etapas da decomposição catalítica da hidrazina sobre catalisador de irídio.  $\Delta E$  e  $D$  em  $\text{kJmol}^{-1}$ .

| <i>Reação</i>                                                      | <i>D</i> | <i><math>\Delta E</math></i> |
|--------------------------------------------------------------------|----------|------------------------------|
| $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}$ | 322,0    | 31,5                         |
| $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH}_2$       | 301,0    | 54,5                         |
| $\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{HN}=\text{NH} + \text{H}$  | 230,0    | 71,0                         |
| $\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{NH}_2$         | 351,5    | 67,0                         |
| $\text{HN}=\text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H} + \text{H}$    | 251,0    | 0,0                          |
| $\text{HN}=\text{NH} \rightarrow \text{NH} + \text{NH}$            | 490,0    | 33,5                         |
| $\text{N}_2\text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$             | 29,0     | 0,0                          |
| $\text{N}_2\text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{N}$              | 577,5    | 54,5                         |
| $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$                       | 435,0    | 25,0                         |
| $\text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N}$                       | 946,0    | 46,0                         |
| $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$                     | 389,0    | 58,5                         |
| $\text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}$                        | 322,0    | 21,0                         |
| $\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2$                     | 389,0    | 79,5                         |
| $\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3$                   | 460,0    | 0,0                          |
| $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$                       | 435,0    | 75,0                         |
| $\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2$                       | 945,5    | 163,0                        |

A reação de recombinação para nitrogênio possui uma energia elevada e desta forma a tendência da reação é o acúmulo de N na superfície do irídio, o que é observado na prática (CONTOUR e PANNETIER, 1972). Assim sendo gera-se as seguintes rotas preferenciais:

TABELA 2.4 - Rotas preferenciais para a decomposição sobre o irídio.

| <i>Rota 1</i>                                                      | <i>Rota 2</i>                                                      |
|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}$ | $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}$ |
| $\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{HN}=\text{NH} + \text{H}$  | $\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{NH}_2$         |
| $\text{HN}=\text{NH} \rightarrow \text{N}_2\text{H} + \text{H}$    | $\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3$                   |
| $\text{N}_2\text{H} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$             | $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$                     |
|                                                                    | $\text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}$                        |

Neste trabalho procuramos verificar a cinética da decomposição catalítica da hidrazina para qualquer catalisador metálico e ver se é possível obter um catalisador que possa ser

considerado ótimo para esta reação, isto é, cuja taxa de reação por sítio catalítico seja máxima. Para tal, faremos uso de métodos teóricos de pesquisa.

## 2.2 Revisão dos Métodos Teóricos

### 2.2.1 Histórico

Um maior interesse pelas taxas das reações químicas coincidem com o desenvolvimento da físico-química após 1850. Antes disso, os fenômenos catalíticos tinham sido qualitativamente descritos por meio de observações. O termo **catálise** foi sugerido em 1835 por BERZELIUS que reconheceu a natureza comum desses fenômenos.

Estudos quantitativos das taxas de reações homogêneas iniciaram-se com WILHELMY, que em 1850 mediu a taxa de inversão da cana de açúcar, catalisada com ácido. HACOURT (um químico) e ESSON (um matemático), estudaram algumas reações e publicaram uma série de artigos nos quais desenvolvem expressões da taxa para reações de primeira e de segunda ordem. O passo seguinte para o desenvolvimento da catálise foi o artigo publicado por LANGMUIR cujas isotermas derivariam de considerações cinéticas de adsorção-dessorção para monocamadas.

HINSHELWOOD mostrou uma extensa aplicação sistemática das isotermas para a interpretação de dados cinéticos catalíticos, levando, na década de 20, ao uso do termo cinética de LANGMUIR-HINSHELWOOD. Durante esse mesmo período TAYLOR enfatizou os centros ativos, afirmando que a superfície catalítica não deveria ser homogênea e que nem todos os sítios da superfície seriam cataliticamente ativos.

Na engenharia química, o artigo mais influente foi publicado por HOUGEN e WATSON em 1943. A discussão nele presente gira em torno do controle da taxa de

adsorção, do envenenamento, das limitações de transferência de massa nos poros dos catalisadores e da formulação de equações da taxa para reações catalíticas superficiais controladas. Essas equações são equivalentes ao tratamento de LANGMUIR-HINSHAW, exceto à incorporação explícita de um termo para a reação reversa.

Uma extensão bastante útil da consideração de HOUGEN e WATSON, foi feita em 1950 por YANG e HOUGEN, onde é estabelecido um método para escrever a expressão da taxa, com a utilização do conceito de etapa determinante. BOUDART enfatizou o risco de se afirmar que se a conversão é mantida relativamente baixa (5-10%), a operação diferencial é alcançada. A retenção por meio de um produto pode ocorrer em conversões muito baixas. (WELLER, 1992).

### 2.2.2 Considerações não-padrões

Por grande parte desse século os interessados na cinética de reações catalíticas heterogêneas mediram as taxas de reações com dois objetivos: desenvolver as equações das taxas e estabelecer um mecanismo reacional em escala molecular. A introdução de considerações mais sofisticadas, tais como inserção de isótopos, desempenharam um importante papel na revelação dos mecanismos. Durante a década passada tais considerações proliferaram graças, em parte, à melhoria da instrumentação, ao desenvolvimento da ciência da superfície e à compreensão teórica das interações moleculares, incluindo o progresso na química computacional. Por esses motivos o campo da cinética encontra-se ampliado, mas não fragmentado.

### 2.2.3 Métodos Teóricos

Em 1987 DUMESIC *et al.* propõem o projeto de catalisadores através da modelagem cinética. Observa-se uma interessante consideração para aproximar a predição de taxas e seletividade de produto em processo de muitos passos. O método consiste na

estimativa de fatores pré-exponenciais e de energias de ativação, a taxa constante. Essa estimativa é realizada por meio de calibração, utilizando-se atividade e seletividade, informações da literatura para o processo em estudo, e ajuste de parâmetros dentro de limites físicos.

Outra consideração para a predição da constante da taxa para reações elementares em superfícies metálicas, comparável a DUMESIC, mas diferindo bastante em detalhes foi proposta por SHUSTOROVICH em 1984. A construção fenomenológica usada por SHUSTOROVICH é denominada BOC-MP, como sendo, conservação da ordem da ligação - potencial de Morse.

SHUSTOROVICH comenta: “Enquanto espera-se pelo advento de técnicas eficientes de mecânica quântica, o bom senso requer que sejam procuradas alternativas de trabalho. Se não é permitida uma modelagem microscópica, então que seja fenomenológica. Porque nós estamos interessados nas energias de reação, o modelo fenomenológico deveria ser baseado na termodinâmica. Para ter uma chance de sucesso tal modelo deveria ter uma estrutura matemática rigorosa e fazer uso de parâmetros bem definidos, preferivelmente aqueles observáveis. E, com o objetivo de ter um olho experimentalista, os modelos teóricos deveriam ser simples o suficiente, de forma ideal em um único nível de estrutura bem fundamentada”. Ele conclui: “os teóricos são incuráveis otimistas em suas crenças nas quais existe uma ordem compreensível de coisas. O único problema é achar a estrutura na qual os detalhes dos fenômenos reais estão coerentemente relacionadas. Para os fenômenos de quimissorção nas superfícies de metais de transição, incluindo a reatividade da superfície, o modelo BOC-MP aparece para fornecer tal estrutura”. A revisão dos métodos teóricos apresentada aqui, encontra-se descrita no artigo de WELLER (1992).

### 2.2.3.1 Justificativa da utilização do método BOC-MP (“bond-order conservation-Morse potential”)

Enquanto outros modelos teóricos necessitam construir, através da mecânica quântica, as espécies a serem adsorvidas bem como, a superfície de adsorção, a partir das equações de onda, para só então modelar-se a adsorção, o que torna os resultados menos exatos e consome um tempo computacional elevado, o modelo BOC-MP parte de valores experimentais para adsorção de átomos sobre a superfície, reduzindo-se o erro e tornando o sistema mais rápido. Além da vantagem de não possuir parâmetros ajustáveis, ou seja, não é necessária a realização de modelagem matemática para a obtenção dos parâmetros do modelo.

A desvantagem do modelo está na inexistência de valores da entalpia de adsorção para todas as espécies atômicas, bem como para os casos em que existem vários tipos de sítios ativos no catalisador, como no caso dos óxidos por exemplo.

O modelo BOC-MP propõe-se ser:

- Um modelo analítico capaz de ser eficiente para o tratamento energético de adsorbatos atômicos e diatômicos na transição em superfícies metálicas, particularmente para a entalpia de quimissorção ( $Q$ ) e para energias de ativação ( $\Delta E$ ) na dissociação e na recombinação .
- Exatidão nos resultados quando comparados com resultados obtidos por intermédio de experimentos frente a outros métodos.
- Mistura de dados simples com algebrismo.

## 2.3 Conservação da Ordem de Ligação - Potencial de Morse (BOC-MP)

### 2.3.1 Formalismo BOC-MP

#### 2.3.1.1 Considerações do modelo

O tratamento para a quimissorção em superfícies, de espécies atômicas A, ou diatômicas AB, envolvem algumas considerações.

A adsorção ocorre em metais de superfície de transição, onde as forças das ligações M-M e M-A são consideradas semi-esféricas, de forma a energia total  $E$  depende, sobretudo, da distância  $r$  (relação entre  $E$  e  $r$ ). A migração e dissociação do adsorbato X envolvem trocas no modo de coordenação  $M_n-X$  ( $n$  sendo o número de coordenação) e na distância ( $r$ ) M-X, que é acompanhada pela troca na energia total  $E$ .

Segundo as interações quase esféricas, a descrição desse processo parte de um modelo potencial relacionando  $E$  como uma função de  $r$ . Por exemplo, para 2 centros (M e A) a ordem de ligação  $x$ , é definida como

$$x = \exp [-(r - r_o)/a] \quad (23)$$

e é exponencial em relação a  $r$  (distância M-A), sendo  $r_o$  e  $a$  constantes. O modelo deve incluir forças atrativas e repulsivas para que se reproduza a energia mínima total. O significado físico da ordem de ligação pode ser explicado a partir dos seguintes exemplos: Quando  $r = r_o$ , a ordem de ligação  $x = 1$ , indicando que o átomo A está ligado à superfície (ou sítio  $M_n$ ). Ao contrário, quando  $r = \infty$ ,  $x = 0$ , e não há ligação entre A e a superfície (A está infinitivamente afastado da superfície). Portanto,  $x$  varia entre 0 e 1 indicando a razão da ligação devido a interação entre A e o centro  $M_n$ .

Para interação entre dois centros é utilizado o modelo geral simplificado do potencial de Morse, fazendo parte apenas os termos quadráticos e lineares para  $x$ , segundo:

$$E(x) = -Q(x) = -Q_0 (2x - x^2) \quad (24)$$

onde,  $Q_0$  é a energia de ligação de M–A no equilíbrio. A energia total  $E(x)$  tem somente um mínimo na distância de equilíbrio  $r_0$  quando a ordem de ligação ( $x$ ) é igual a 1, por definição.

A justificativa da utilização do potencial de Morse contendo apenas os termos lineares e quadráticos, deve-se ao fato que na região de quimissorção (região próxima ao equilíbrio) a forma da curva potencial é semelhante a uma parábola.

Para descrever interações de vários centros  $M_n-A$  (onde  $n$  é o número de coordenação), o potencial de Morse utiliza-se da aditividade das contribuições de  $Q$  e  $x$  para os centros M–A:

$$Q(n) = \sum_{i=1}^n Q_i \quad (25)$$

$$x(n) = \sum_{i=1}^n x_i \quad (26)$$

ou seja, para efetuar-se os cálculos para  $M_n-A$  centros faz-se a retenção dos parâmetros ( $Q_0, r_0, a$ ) e adiciona-se a contribuição de cada M–A, podendo esta ser diferente para cada ordem de ligação. Experimentalmente, verifica-se que o aumento de  $Q(n)$  ocorre de forma não linear ( $Q_0 < Q(n) < nQ_0$ ), confirmando assim que a contribuição das espécies M–A são diferentes. Dessa forma deve-se pensar que os valores de  $x_i$  possam assumir valores menores que 1. (se  $x_i = 1$ , então  $Q(n) = nQ_0$ ).

Uma consideração simples é que a ordem de ligação total não varia com  $n$ , assim  $x$  é conservado e normalizado para 1.

$$x = \sum_{i=1}^n x_i = x_0 = 1 \quad (27)$$

Ao final, é necessário escolher o valor de  $n$  para  $M_n-A$ . Assume-se para  $n$  o valor do número de átomos vizinhos. Por exemplo, em uma estrutura A/fcc(100), o número de coordenação máximo alcançado por um sítio vazio é 4. Em resumo, as regras vistas são:

1. Cada 2 centros (por exemplo M e A) são descritos pelo potencial de Morse.
2. Para um dado  $M_n-A$ , as interações para os  $n$  pares de centros são aditivas.
3. A ordem de ligação é conservada e normalizada.
4. Para um dado  $M_n-A$ ,  $n$  é limitado pelo número de vizinhos próximos.

Na utilização do método para reação catalisadas por metais, a forma de Arrhenius, é assumida para a constante da taxa de cada etapa elementar da reação na superfície. As quantidades calculadas pelo método BOC-MP são: a entalpia de adsorção de cada espécie envolvida e a energia de ativação para a etapa elementar em questão.

### 2.3.1.2 Quimissorção atômica

Seguindo as inter-relações do formalismo BOC-MP, o parâmetro energético básico na constante de Morse ( $Q_0$ ) corresponde a um máximo ou um mínimo de energia de ligação entre dois centros (M-A)  $Q_{0A}$ . O valor de  $Q_{0A}$  não é diretamente observado mas, pode ser determinado a partir do valor experimental do calor de quimissorção atômico  $Q_A$  (definido abaixo) o qual aumenta monotonicamente com  $n$ .

$$Q_A = Q(n) = Q_{0A}(2 - 1/n) \quad (28)$$

### 2.3.1.3 Quimissorção molecular

Para a aplicação do método na quimissorção da molécula AB, os calores de adsorção de A e B separadamente, juntamente com a energia de ligação de AB, são tomadas do experimento. O objetivo é calcular o calor de adsorção de AB. A comparação do valor

calculado pelo método BOC-MP com valores experimentais, em geral, está dentro de uma faixa de 10-15%, acontecendo o mesmo para moléculas poliatômicas.

Para quimissorção molecular o método BOC-MP para  $M_n$ -AB é descrito como:

$$\sum_{i=1}^n (x_{Ai} + x_{Bi}) + x_{AB} = 1 \quad (29)$$

onde o calor de quimissorção molecular relaciona o calor de quimissorção dos átomos coordenados  $Q_A$ ,  $Q_B$  e, também, a energia de dissociação  $D_{AB}$  da molécula A-B na fase gasosa.

O caso mais simples de quimissorção para  $M_n$ -AB, corresponde a AB perpendicular à superfície (Figura 2.2), com A mais próximo à superfície. Nesse caso a ordem de ligação de  $M_n$ -B pode ser desprezada devido à orientação geométrica ( $\eta^1\mu_1$ , onde o subscrito de  $\mu$  refere-se ao números de átomos metálicos envolvidos),

$$Q_{AB} \leq \left( \frac{Q_{0A}^2}{Q_{0A} + D_{AB}} \right) \quad (30)$$

onde o sinal de inequação refere-se a não existência da contribuição ou à contribuição pequena e negativa da interação M-B.

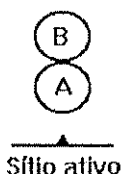


FIGURA 2.2 - Esquema de uma molécula AB perpendicular a superfície

Utilizando-se a mesma aproximação para o sítio  $n$ ,  $M_n$ -AB ( $\eta^1\mu_n$ ), tem-se

$$Q_{AB,n} \leq \left( \frac{Q_{0A}^2}{\frac{Q_{0A}}{n} + D_{AB}} \right) \quad (31)$$

#### 2.3.1.4 Quimissorção forte

Usando-se termos de grupos efetivos (interações fortes ou quimissorção forte) a equação (29) pode ser reescrita como:

$$x_A + x_B + x_{AB} = 1 \quad (32)$$

A diferença prática em se usar uma das duas equações acima é que serão introduzidas diferentes constantes de Morse.

Para a mesma situação de quimissorção para  $M_n-AB$ , utilizando-se a equação (32).

$$Q_{AB} = \left( \frac{Q_A^2}{Q_A + D_{AB}} \right) \quad (33)$$

#### 2.3.1.5 Quimissorção intermediária

As expressões (31) e (33) representam valores extremos de entalpia de adsorção devido a uma quimissorção fraca e forte respectivamente. Na prática observam-se valores intermediários de entalpia de quimissorção que podem ser estimadas como sendo a interpolação entre os dois extremos.

$$Q_{AB} = \frac{1}{2} \left( \frac{Q_{0A}^2}{\frac{Q_{0A}}{n} + D_{AB}} + \frac{Q_A^2}{Q_A + D_{AB}} \right) \quad (34)$$

#### 2.3.1.6 Coordenação paralela a superfície (adsorção bidentada)

Se a molécula AB encontra-se coordenada paralela à superfície, ou seja, via A e B (protótipo  $\eta^2\mu_2$ ), a energia de ligação é dada por:

$$Q_{AB} = \frac{ab(a+b) + D_{AB}(a-b)^2}{ab + D_{AB}(a+b)} \quad (35)$$

onde

$$a = \frac{Q_{0A}^2 (Q_{0A} + 2Q_{0B})}{(Q_{0A} + Q_{0B})^2}$$

e

$$b = \frac{Q_{0B}^2 (Q_{0B} + 2Q_{0A})}{(Q_{0A} + Q_{0B})^2}$$

Para uma molécula homonuclear  $A_2$  a equação (35) se reduz a:

$$a = b = a_o = (3/4) Q_{0A}$$

e a equação da entalpia torna-se:

$$Q_{A_2} = \frac{(9/2)Q_{0A}^2}{3Q_{0A} + 8D_{A_2}} \quad (36)$$

### 2.3.1.7 Energia de ativação para reações de dissociação

O uso da equação (32) é também peculiar para o tratamento da dissociação AB. Considerando-se a Energia de Ativação ( $\Delta E_{AB,g}^*$ ) para a dissociação  $AB_g \rightarrow A_s + B_s$  quando AB aproxima-se da superfície na fase gasosa.

O diagrama tradicional unidimensional para o potencial de Lennard-Jones refere-se a  $\Delta E_{AB,g}^*$  para o ponto de intersecção das curvas da aproximação molecular AB e atômica  $A+B$  com a superfície, conforme Figura 2.3. O estado de transição (TS) onde ocorre a mudança de configuração corresponde a  $x_{AB}^{TS} = 0$ , reduzindo a equação (32) a

$$x_A + x_B = 1 \quad (37)$$

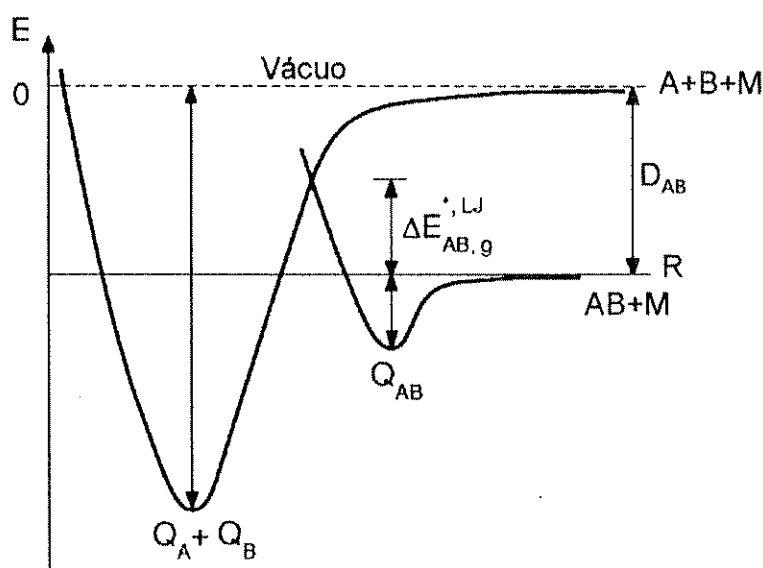


FIGURA 2.3 - Diagrama do potencial de Lennard-Jones unidimensional para a quimissorção e dissociação da partícula AB

O procedimento variacional dado para a energia de ativação  $\Delta E_{AB,g}^{*,LJ}$  do método BOC corresponde ao da Figura 2.4.

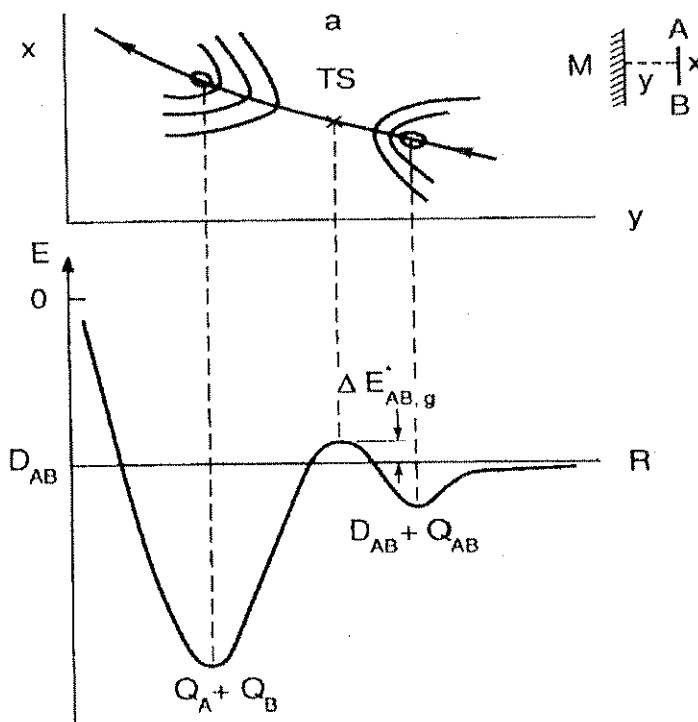


FIGURA 2.4 - Diagrama convencional de Lennard-Jones em duas dimensões. As coordenadas de reação são:  $x$  que corresponde a distância entre as espécies A-B e  $y$  que corresponde a distância da espécie AB e a superfície.

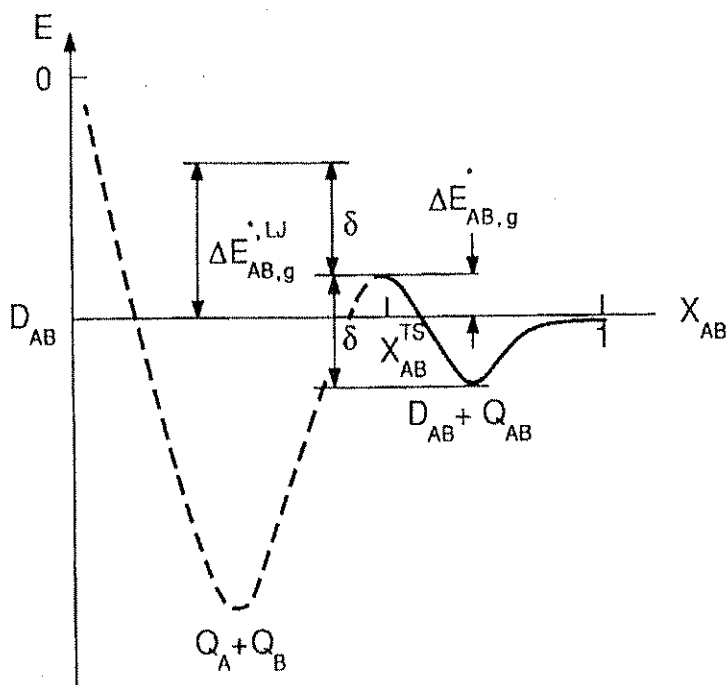


FIGURA 2.5 - Diagrama potencial multidimensional para o BOC, equivalente ao 2.4.

$$\Delta E_{AB,g}^{*,LJ} = D_{AB} - (Q_A + Q_B) + \frac{Q_A Q_B}{(Q_A + Q_B)} \quad (38)$$

Para uma dissociação homonuclear  $A_2 \rightarrow A + A$ , a equação torna-se:

$$\Delta E_{AB,g}^{*,LJ} = D_{AB} - (3/2)Q_A \quad (39)$$

Na realidade, não há como pensar em uma intersecção de Lennard-Jones visto que os perfis de energias para AB e A+B são superfícies multidimensionais. A representação mínima adequada é mostrada em duas dimensões, conforme Figura 2.4. É possível encontrar um outro caminho paralelo. Para a exatidão do cálculo de  $\Delta E_{AB,g}^*$  é preciso conhecer detalhes dos perfis de energia multidimensionais  $AB_s$  e  $A_s + B_s$ , os quais, em geral, são desconhecidos. A dissociação de AB deverá ocorrer quando a energia total de AB for um intermediário entre o estado quimissorvido e o ponto de dissociação de Lennard-Jones. A simples interpolação põe o ponto de dissociação no meio do intervalo de energia,  $Q_{AB} + \Delta E_{AB,g}^{*,LJ}$  (conforme Figura 2.3). Então tem-se:

$$\Delta E_{AB,g}^* = (1/2)(\Delta E_{AB,g}^{*,LJ} - Q_{AB}) \quad (40)$$

$$\Delta E_{AB,g}^* = (1/2) \left( D_{AB} - (Q_{AB} + Q_A + Q_B) + \frac{Q_A Q_B}{(Q_A + Q_B)} \right) \quad (41)$$

Essa expressão demonstra como a energia de quimissorção molecular  $Q_{AB}$  pode afetar a dissociação AB, o efeito totalizado que falta na figura unidimensional para Lennard-Jones descrito pela Eq. (38).

Em um estado quimissorvido, a barreira de dissociação  $\Delta E_{AB,s}^*$  será maior que  $\Delta E_{AB,g}^*$  pela quantidade de calor da quimissorção  $Q_{AB}$ .

$$\Delta E_{AB,s}^* = \Delta E_{AB,g}^* + Q_{AB} \quad (42)$$

recombinando-se a equação (41) com a (42),

$$\Delta E_{AB,s}^* = (1/2) \left( D_{AB} - (Q_A + Q_B) + Q_{AB} + \frac{Q_A Q_B}{(Q_A + Q_B)} \right) \quad (43)$$

### 2.3.1.8 Energia de ativação para reações de recombinação

A energia de ativação em um diagrama de Lennard-Jones para a reação reversa de recombinação de A e B,

$$\Delta E_{A-B}^{*,LJ} = \frac{Q_A Q_B}{(Q_A + Q_B)} \quad (44)$$

Verifica-se que  $\Delta E_{A-B}^{*,LJ}$  não poderá ser menor que  $\Delta H = \Delta H_{AB} - \Delta H_{A-B}$ , as diferenças entre as entalpias dos reagentes  $AB_s$  ( $-\Delta H_{AB} = D_{AB} + Q_{AB}$ ) e os produtos  $A_s$  e  $B_s$  ( $-\Delta H_{A+B} = Q_A + Q_B$ ). Então, a energia de ativação (BOC) será somente, a mínima energia necessária para recombinação, ou seja:

$$\frac{Q_A Q_B}{(Q_A + Q_B)} \geq \Delta H = Q_A + Q_B - D_{AB} - Q_{AB} \quad (45)$$

mas, não suficiente se a entalpia for maior que a relação  $Q_A Q_B / (Q_A + Q_B)$ .

Em alguns casos, a barreira de recombinação pode ser assumida como a diferença de entalpia,  $\Delta E_{AB,g}^{*,I,J} = \Delta H$ . Ressaltando-se que para a recombinação de átomos adsorvidos  $A_s$  e  $B_s$ , formando  $AB_s$  quimissorvido, ou formando  $AB_g$  em fase gasosa, a energia de ativação  $\Delta E_{A-B,s}^*$  pode ser a mesma ou diferente de  $\Delta E_{A-B,g}^*$ , a depender do sinal da dissociação na fase gasosa. Assim a energia de ativação será:

$$\Delta E_{A-B,s}^* = \Delta E_{A-B,g}^* \text{ se } \Delta E_{AB,g}^* > 0 \quad \text{e} \quad \Delta E_{A-B,s}^* < \Delta E_{A-B,g}^* \text{ se } \Delta E_{AB,g}^* < 0 \quad (46)$$

mas, especificamente a expressão pode ser reescrita como:

$$\Delta E_{A-B,s}^* = \Delta E_{A-B,g}^* = Q_A + Q_B - D_{AB} + \Delta E_{AB,g}^* \quad (47)$$

$$\Delta E_{A-B,s}^* = \Delta E_{A-B,g}^* - \Delta E_{AB,g}^* = Q_A + Q_B - D_{AB} \quad (48)$$

---

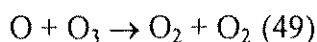
## Capítulo 3:

### Otimização do processo

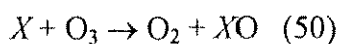
---

### 3.1 Catalisador ótimo

O análise da cinética de uma reação buscando o catalisador ótimo é descrito por BOUDART (1987). A ilustração utiliza o caso no qual o catalisador é um átomo  $X$  (como o cloro, por exemplo) e, a reação catalisada consiste na destruição do ozônio que ocorre na estratosfera. O mecanismo da reação não catalisada consiste na colisão entre o ozônio,  $O_3$ , e átomos de oxigênio,  $O$ , produzindo duas moléculas de oxigênio molecular  $O_2$ , segundo,



As etapas elementares da reação catalisada por um sítio catalítico  $X$  é mostrado como segue:



A soma dos passos (50) e (51), resulta na reação total (49). O ciclo catalítico para a destruição da camada de ozônio a partir do cloro ou flúor, pode ser representado pelo esquema (3.1).

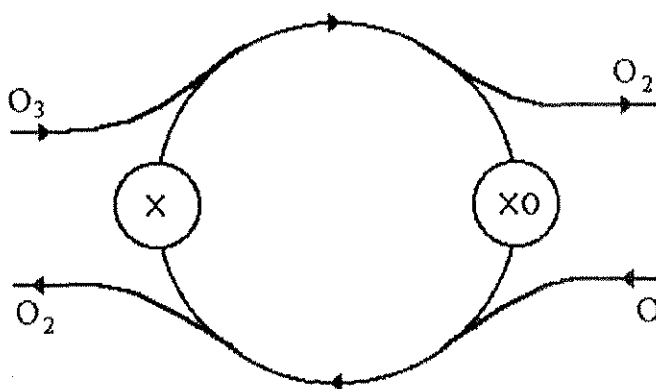


FIGURA 3.1 - Protótipo de um ciclo catalítico.  $X$  é o catalisador da reação.

A taxa de reação por sítio ativo ou taxa de giro  $v_i$  pode facilmente ser obtida desde que sejam feitas as seguintes observações: no estado estacionário, as taxas  $v_1$  e  $v_2$  dos passos (50) e (51) e a taxa  $v_o$  da reação total (49) devem ser iguais. A expressão da taxa de cada etapa é dada por:

$$v_o = v_1 = k_1[X][O_3] = k_2[XO][O] = v_2 \quad (52)$$

Como a concentração total dos centros ativos,  $[L]$ , permanece constante, tem-se:

$$[X] + [XO] = [L] \quad (53)$$

Agrupando-se as expressões (52) e (53) obtêm-se:

$$v_o = [L] \frac{k_1 k_2 [O_3][O]}{k_1 [O_3] + k_2 [O]} \quad (54)$$

Mas, a taxa por sítio  $v_i$ , isto é, o número de períodos que o ciclo gira de um lado a outro por segundo, é dado por:

$$v_i = \frac{v_o}{[L]} \quad (55)$$

Como esta frequência é o número de todos os atos da reação que ocorrem por segundo, por sítio catalítico, a combinação das duas últimas expressões leva a:

$$v_i = \frac{k_1 k_2 [O_3][O]}{k_1 [O_3] + k_2 [O]} \quad (56)$$

A taxa máxima por sítio para uma determinada temperatura, é obtida diretamente a partir da equação da taxa. Para o caso do ciclo descrito na Figura 3.1, um número de hipóteses não essenciais são assumidas para ilustrar os principais conceitos e os caminhos simples.

Há a necessidade de fornecer informações sobre a constante da taxa, geralmente, na forma de Arrhenius:

$$k_1 = A \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (57)$$

$$k_2 = A \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \quad (58)$$

onde, os fatores pré-exponenciais são tomados como sendo iguais (BOUDART, 1984). As energias de ativação  $E_1$  e  $E_2$  podem ser expressas em termos da relação proposta por SEMENOV (1954) para reações entre radicais livres e moléculas, como nos passos (50) e (51).

$$E = \text{constante} - q/4 \quad (59)$$

onde  $q$ , uma quantidade positiva, é o calor de uma reação elementar na direção exotérmica. Se a reação elementar é endotérmica, a energia de ativação  $E'$  poderá ser dada pela equação (59) adicionado o valor de  $q$ . Então,  $E'$  (etapa endotérmica)  $> E$  (etapa exotérmica), desse modo, conclui-se que para maximizar  $k_1$  e  $k_2$ , e conseqüentemente a taxa por sítio, os dois passos do ciclo deveriam ser exotérmicos.

Os valores de  $q$  são obtidos a partir de valores de energia de dissociação  $D$ , que são freqüentemente acessíveis no caso de moléculas simples. A energia de dissociação da ligação A-B é denotada por  $D(A-B)$ . Aplicando-se aos passos (50) e (51), verifica-se:

$$q_1 = D(X-O) - D(O-O_2) \quad (60)$$

$$q_2 = D(O-O) - D(X-O) \quad (61)$$

a partir de tabelas termoquímicas, têm-se:

$$D(O-O_2) = 105 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$D(O-O) = 494 \text{ kJmol}^{-1}$$

As menores energias serão obtidas para valores positivos de  $q$ , dessa forma observa-se que:

$$D(\text{O}-\text{O}_2) < D(\text{X}-\text{O}) < D(\text{O}-\text{O}) \quad (62)$$

Como uma simplificação não essencial para a obtenção do valor ótimo de  $D(\text{X}-\text{O})$ , que corresponde a um máximo da taxa por sítio., assume-se que  $[\text{O}] = [\text{O}_3]$ .

$$v_i = A[\text{O}_3] \frac{\exp(-E_1 / RT) \exp(-E_2 / RT)}{\exp(-E_1 / RT) + \exp(-E_2 / RT)} \quad (63)$$

Substituindo-se na expressão (63) os valores das energias apresentadas na equação (59) e essas pelos valores de  $q_1$  e  $q_2$  dados como função das energias de dissociação (60) e (61), é obtida uma função da expressão de  $v_i$  como função da variável  $D(\text{X}-\text{O})$ .

$$v_i = v_i[D(\text{X}-\text{O})] \quad (64)$$

Derivando-se a expressão de  $v_i$  (64) em função da variável  $D(\text{X}-\text{O})$  e tornando-a igual a zero, encontra-se o máximo da expressão, que para o caso específico da decomposição do ozônio corresponde a:

$$(v_i)_{\max} = D(\text{X}-\text{O}) = \frac{1}{2} [D(\text{O}-\text{O}_2) + D(\text{O}-\text{O})] \quad (65)$$

### 3.2 Tratamento genérico usando as equações do BOC-MP

As equações geradas pelo modelo BOC-MP, para a decomposição da hidrazina, são apresentadas neste capítulo. Inicialmente, serão expostas as equações das entalpias de adsorção para cada espécie envolvida no processo de decomposição em estudo. Para o desenvolvimento destas equações utilizou-se a classificação realizada por VALENÇA (1993), (Tabela 3.1).

TABELA 3.1- Energia de dissociação e classificação dos fragmentos de decomposição catalítica do  $N_2H_4$ ,  $D$  em  $kJmol^{-1}$ .

| <i>Molécula</i>               | <i>D<sub>total</sub></i> | <i>D</i> | <i>Adsorção</i> |
|-------------------------------|--------------------------|----------|-----------------|
| H                             | -                        | -        | Forte           |
| N                             | -                        | -        | Forte           |
| H <sub>2</sub>                | 435                      | 435      | Bidentado       |
| N <sub>2</sub>                | 946                      | 946      | Bidentado       |
| NH                            | 339                      | 339      | Forte           |
| NH <sub>2</sub>               | 711                      | 711      | Intermediário   |
| NH <sub>3</sub>               | 1172                     | 1172     | Fraco           |
| N <sub>2</sub> H              | 916                      | 512      | Intermediário   |
| HN=NH                         | 1167                     | 829      | Bidentado       |
| N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> | 1398                     | 690      | Intermediário   |
| N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 1720                     | 1013     | Bidentado       |

A classificação quanto a força de adsorção é realizada a partir do números de pares de elétrons disponíveis para a ligação de cada espécie com a superfície. Quando a espécie apresenta um ou mais pares de elétrons disponíveis a adsorção é considerada forte. Para espécies com apenas um elétron disponível a adsorção é intermediária e quando o octeto encontra-se completo a adsorção é classificada como fraca. No caso do irídio, por exemplo, a adsorção fraca corresponde a uma energia em torno de  $40 kJmol^{-1}$ , já a adsorção intermediária possui uma energia de  $188 kJmol^{-1}$  e a forte da ordem de  $335 kJmol^{-1}$ , mostrando-se, assim, a ordem de grandeza dessas forças.

### 3.2.1 - Entalpias de Adsorção

A seguir, apresentaremos as equações obtidas pelo método BOC-MP, para a entalpia de adsorção das espécies mostradas na Tabela 3.1, classificadas de acordo com a força de adsorção.

- Adsorção forte, conforme equação (33)

$$Q_{NH} = \left( \frac{Q_N^2}{Q_N + D_{NH}} \right) \quad (66)$$

- Adsorção fraca, conforme equação (31)

$$Q_{NH_3} = \left( \frac{\frac{Q_{ON}^2}{n} + D_{NH_3}}{\frac{Q_{ON}}{n} + D_{NH_3}} \right) \quad (67)$$

- Adsorção intermediária, conforme equação (34)

$$Q_{N_2H_3} = \frac{1}{2} \left( \frac{\frac{Q_{ON}^2}{n} + D_{N_2H_3}}{\frac{Q_{ON}}{n} + D_{N_2H_3}} + \frac{Q_N^2}{Q_N + D_{N_2H_3}} \right) \quad (68)$$

$$Q_{N_2H} = \frac{1}{2} \left( \frac{\frac{Q_{ON}^2}{n} + D_{N_2H}}{\frac{Q_{ON}}{n} + D_{N_2H}} + \frac{Q_N^2}{Q_N + D_{N_2H}} \right) \quad (69)$$

$$Q_{NH_2} = \frac{1}{2} \left( \frac{\frac{Q_{ON}^2}{n} + D_{NH_2}}{\frac{Q_{ON}}{n} + D_{NH_2}} + \frac{Q_N^2}{Q_N + D_{NH_2}} \right) \quad (70)$$

- Adsorção bidentada, conforme (36)

$$Q_{N_2H_4} = \frac{9}{2} \left( \frac{Q_{ON}^2}{3Q_{ON} + 8D_{N_2H_4}} \right) \quad (71)$$

$$Q_{N_2H_2} = \frac{9}{2} \left( \frac{Q_{ON}^2}{3Q_{ON} + 8D_{N_2H_2}} \right) \quad (72)$$

$$Q_{N_2} = \frac{9}{2} \left( \frac{Q_{ON}^2}{3Q_{ON} + 8D_{N_2}} \right) \quad (73)$$

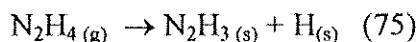
e a entalpia de adsorção do metal com o nitrogênio ( $Q_N$ ), relaciona-se com a constante de Morse da seguinte forma:

$$Q_N = Q_{ON} \left( 2 - \frac{1}{n} \right) \quad (74)$$

### 3.2.2 - Energia de ativação

As equações da energia de ativação para as etapas mais relevantes da decomposição de hidrazina, são mostradas abaixo. As expressões para as reações de dissociação, são baseadas nas equações (41) e (43) para os casos onde a espécie reagente encontra-se no estado gasoso e quimissorvido respectivamente e, na equação (47) para as reações de recombinação.

Por exemplo, para a etapa de adsorção dissociativa



a energia de ativação é dada por

$$E = \frac{1}{2} \left( D_{Re} + \frac{Q_{N_2H_3} Q_{H}}{Q_{N_2H_3} + Q_{H}} - Q_{N_2H_3} - Q_{H} - Q_{N_2H_4} \right) \quad (76)$$

Combinando-se as equações de energia de ativação com as equações das entalpias de adsorção para a reação (75) obtém-se a expressão:

$$E = \frac{1}{2} \left[ D_{\text{Re}} + \frac{\frac{1}{2} \left( \frac{Q_{\text{ON}}^2}{n} + D_{\text{N}_2\text{H}_3} \right) + \frac{\left( Q_{\text{ON}} \left( 2 - \frac{1}{n} \right) \right)^2}{Q_{\text{ON}} \left( 2 - \frac{1}{n} \right) + D_{\text{N}_2\text{H}_3}}}{\frac{1}{2} \left( \frac{Q_{\text{ON}}^2}{n} + D_{\text{N}_2\text{H}_3} \right) + \frac{\left( Q_{\text{ON}} \left( 2 - \frac{1}{n} \right) \right)^2}{Q_{\text{ON}} \left( 2 - \frac{1}{n} \right) + D_{\text{N}_2\text{H}_3}} + Q_H} - \frac{1}{2} \left( \frac{Q_{\text{ON}}^2}{n} + D_{\text{N}_2\text{H}_3} \right) + \frac{\left( Q_{\text{ON}} \left( 2 - \frac{1}{n} \right) \right)^2}{Q_{\text{ON}} \left( 2 - \frac{1}{n} \right) + D_{\text{N}_2\text{H}_3}} - Q_H - \frac{9}{2} \left( \frac{Q_{\text{ON}}^2}{3Q_{\text{ON}} + 8D_{\text{N}_2\text{H}_3}} \right) \right] \quad (77)$$

Os dados de calor de dissociação necessários a expressão (77) são encontrados nas Tabelas 2.3 e 3.1. Como por exemplo:

$\text{N}_2\text{H}_4$  - Bidentado

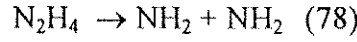
$$D_{\text{N}_2\text{H}_4} = 1013 \text{ kJmol}^{-1}$$

$\text{N}_2\text{H}_3$  - Intermediário

$$D_{\text{N}_2\text{H}_3} = 690 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$D_{\text{Reação}} = 322 \text{ kJmol}^{-1}$$

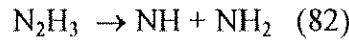
As expressões utilizadas para o cálculo da energia de ativação das demais etapas analisadas neste trabalho são dadas por



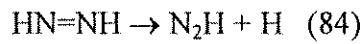
$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} + \frac{Q_{\text{NH}_2} Q_{\text{NH}_2}}{Q_{\text{NH}_2} + Q_{\text{NH}_2}} - Q_{\text{NH}_2} - Q_{\text{NH}_2} - Q_{\text{N}_2\text{H}_4} \right) \quad (79)$$



$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} + \frac{Q_{\text{N}_2\text{H}_2} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{N}_2\text{H}_2} + Q_{\text{H}}} + Q_{\text{N}_2\text{H}_3} - Q_{\text{H}} - Q_{\text{N}_2\text{H}_2} \right) \quad (81)$$



$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} + \frac{Q_{\text{NH}_2} Q_{\text{NH}}}{Q_{\text{NH}_2} + Q_{\text{NH}}} + Q_{\text{N}_2\text{H}_3} - Q_{\text{NH}} - Q_{\text{NH}_2} \right) \quad (83)$$



$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} + \frac{Q_{\text{N}_2\text{H}} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{N}_2\text{H}} + Q_{\text{H}}} - Q_{\text{N}_2\text{H}} - Q_{\text{H}} + Q_{\text{N}_2\text{H}_2} \right) \quad (85)$$

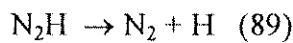


$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} + \frac{Q_{\text{NH}} Q_{\text{NH}}}{Q_{\text{NH}} + Q_{\text{NH}}} - Q_{\text{NH}} - Q_{\text{NH}} + Q_{\text{N}_2\text{H}_2} \right) \quad (87)$$

que pode ser simplificada a

$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} - \frac{3}{2} Q_{\text{NH}} + Q_{\text{N}_2\text{H}_2} \right) \quad (88)$$


---



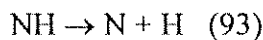
$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} + \frac{Q_{\text{N}_2} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{N}_2} + Q_{\text{H}}} - Q_{\text{N}_2} - Q_{\text{H}} + Q_{\text{N}_2\text{H}} \right) \quad (90)$$


---



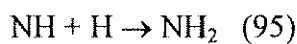
$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} + \frac{Q_{\text{NH}} Q_{\text{N}}}{Q_{\text{NH}} + Q_{\text{N}}} - Q_{\text{NH}} - Q_{\text{N}} + Q_{\text{N}_2\text{H}} \right) \quad (92)$$


---



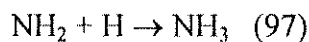
$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} + \frac{Q_{\text{N}} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{N}} + Q_{\text{H}}} - Q_{\text{N}} - Q_{\text{H}} + Q_{\text{NH}} \right) \quad (94)$$


---



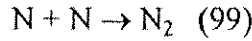
$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} + \frac{Q_{\text{NH}} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{NH}} + Q_{\text{H}}} - Q_{\text{NH}} - Q_{\text{H}} - Q_{\text{NH}_2} \right) + Q_{\text{NH}} + Q_{\text{H}} - D_{\text{Re}} \quad (96)$$


---



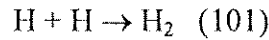
$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} + \frac{Q_{\text{NH}_2} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{NH}_2} + Q_{\text{H}}} - Q_{\text{NH}_3} - Q_{\text{H}} - Q_{\text{NH}_2} \right) + Q_{\text{NH}_2} + Q_{\text{H}} - D_{\text{Re}} \quad (98)$$


---



$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} + \frac{Q_{\text{N}} Q_{\text{N}}}{Q_{\text{N}} + Q_{\text{N}}} - Q_{\text{N}_2} - Q_{\text{N}} - Q_{\text{N}} \right) + Q_{\text{N}} + Q_{\text{N}} - D_{\text{Re}} \quad (100)$$

Um caso especial é a recombinação do hidrogênio, em que as equações compreendem as equações modificadas para  $Q_{\text{N}}$ :



$$E = \frac{1}{2} \left( D_{\text{Re}} + \frac{Q_{\text{H}} Q_{\text{H}}}{Q_{\text{H}} + Q_{\text{H}}} - Q_{\text{H}_2} - Q_{\text{H}} - Q_{\text{H}} \right) + Q_{\text{H}} + Q_{\text{H}} - D_{\text{Re}} \quad (102)$$

$$Q_{\text{H}_2} = \frac{9}{2} \left( \frac{Q_{\text{OH}}^2}{3Q_{\text{OH}} + 8D_{\text{H}_2}} \right) \quad (103)$$

$$Q_{\text{H}} = Q_{\text{OH}} \left( 2 - \frac{1}{n} \right) \quad (104)$$

### 3.3 - Etapas para a análise cinética

Após apresentadas as equações geradas pelo modelo BOC-MP, mostraremos como pretendemos avaliar a cinética da decomposição catalítica da hidrazina.

Em primeiro lugar, gera-se a equação da taxa para cada uma das etapas em estudo. A equação da taxa será dada, na forma abaixo, em função da espécie adsorvida, aqui representada por  $A^*$ , de cada etapa.

$$v_o = k [A^*] \quad (105)$$

onde,

$$[*] + [A^*] = [L] \quad (106)$$

e a taxa por sítio formulada da seguinte maneira:

$$v_t = v_o/[L] \quad (107)$$

Na expressão (105) a constante da taxa é substituída por sua equivalente na equação de Arrhenius:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (108)$$

Nesta, a expressão da energia de ativação corresponderá à formulada pelo método BOC-MP, de forma que podemos relacionar a expressão da taxa com a entalpia de adsorção  $Q_{0N}$  ou  $Q_N$ .

Os zeros para a derivada da função acima, corresponderão aos pontos de máximo ou de mínimo da taxa. Esta derivação será efetuada em relação a entalpia de adsorção do átomo de nitrogênio com o metal  $Q_N$ .

Como etapa seguinte, a avaliação dos resultados deve ser realizada de forma a obter-se os pontos de máxima taxa, que correspondem a um mínimo de energia para a reação.

A seqüência para obtenção dos máximos da taxa, baseia-se no modelo apresentado no capítulo 3, fazendo uso do método BOC-MP.

---

Capítulo 4:

Aplicação do mathematica<sup>®</sup>

---

Realizou-se a aplicação da metodologia descrita acima para as equações geradas pelo modelo BOC-MP a partir de softwares computacionais. Inicialmente tentou-se utilizar o software *Derive*, porém esse software demonstrou não possuir suporte matemático e de memória para o agrupamento e resolução das equações. Posteriormente testou-se, com sucesso, a utilização do software *Mathematica*, desenvolvido por WOLFRAN (1991). Mesmo com elevada capacidade computacional, foi apresentado por esse software, um tempo computacional considerável, para a realização dos cálculos, principalmente quando exigia-se que fosse encontradas raízes para o sistema. Os resultados obtidos a partir da utilização do *Mathematica* são apresentados no capítulo resultados e discussões.

---

## Capítulo 5:

### Resultados e discussão

---

A partir do tratamento genérico usando as equações do formalismo BOC-MP pôde ser gerada a Figura 5.1 para as etapas de decomposição da hidrazina. Esta mostra a variação da energia de ativação ( $E$ ) como função da entalpia de adsorção metal-nitrogênio ( $Q_N$ ). Relaciona-se, dessa forma, a energia de ativação de cada etapa com um catalisador pois, cada valor de entalpia de adsorção metal-nitrogênio corresponde a um metal diferente conforme os exemplos mostrados na Tabela 5.1.

TABELA 5.1 - Valores de calor de adsorção de alguns suportes catalíticos com o nitrogênio expressos em  $\text{kJmol}^{-1}$ .

| Elemento | $Q_N$ | Ref. |
|----------|-------|------|
| Fe (110) | 585,8 | a    |
| Ni (111) | 565   | a    |
| Pd (111) | 544   | a    |
| W (110)  | 648,6 | a    |
| Ir (111) | 531,4 | a    |
| Ru(001)  | 565   | b    |
| Re(001)  | 594   | b    |
| Pt (111) | 485   | c    |

a Rhodin, T. N. & Ertl, G. - *The Nature of the Surface Chemical Bond*

b Shustorovich - *Surf. Sci.*, 259 (1991) L791-L796.

c Shustorovich - *Adv. Cat.*, 37 (1990) 101-163.

O estudo realizado pelo presente trabalho buscou encontrar pontos de mínimos para a energia de ativação como função de  $Q_N$ , de forma a se determinar o catalisador ótimo. As condições de trabalho adotadas para se encontrar esses mínimos são apresentadas e justificadas abaixo.

## 5.1 Condições para a realização do trabalho

A partir dos valores tabelados para a entalpia de adsorção, entre o metal e o nitrogênio (Tabela 5.1), estipulou-se uma faixa de estudo correspondente a cerca do dobro da maior entalpia de adsorção encontrada na literatura. Por conseguinte, essa faixa compreende uma entalpia entre 0 e 1250 kJmol<sup>-1</sup>. Essa superestimação garante a inclusão de todos os metais existentes.

Para a variação da entalpia de adsorção do metal com o hidrogênio ( $Q_H$ ), estabeleceu-se uma pequena variação do valor médio encontrado na literatura. Essa variação foi suficiente para que fosse mostrada a influência do  $Q_H$  no comportamento das curvas, que será descrito mais adiante.

Tomou-se o número de coordenação igual a 3 e para o cálculo da função  $-E/RT$  estipulou-se uma temperatura de 300 K, já que acima de 410 K a hidrazina decompõe-se termicamente sem necessidade de um catalisador. (MAUREL *et al.*, 1973).

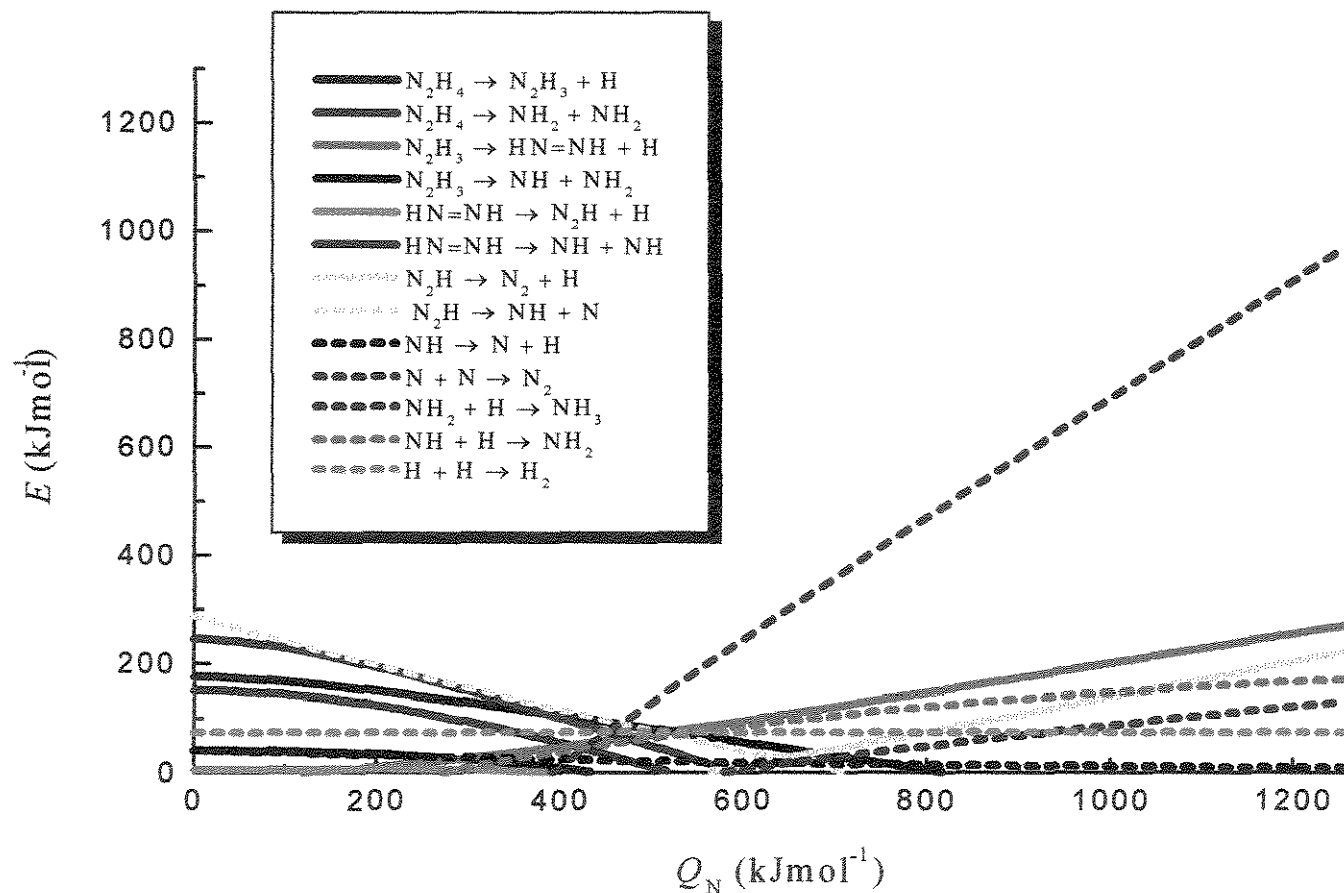


FIGURA 5.1 - Variação da energia de ativação (em  $\text{kJmol}^{-1}$ ) em função da entalpia de adsorção do metal com o nitrogênio ( $Q_N$  em  $\text{kJmol}^{-1}$ ) para todas as etapas estudadas da decomposição da hidrazina. A entalpia de adsorção entre o metal e o hidrogênio foi tomada como sendo igual a  $243 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Após a aplicação da metodologia, descrita no capítulo anterior, a primeira verificação que se pode fazer é que a maioria das etapas em estudo não apresentam zero, ou zeros, para a sua derivada (conforme Tabelas abaixo), ou seja, não apresentam um ponto de máximo ou mínimo para a expressão da taxa. Tal verificação pode ser confirmada visualizando-se a Figura 5.1, onde é possível observar que a energia de ativação, em função de  $Q_N$ , é estritamente crescente ou decrescente. Assim sendo decidiu-se analisar o intervalo de entalpia de adsorção metal-nitrogênio, para cada etapa, na qual encontravam-se os menores valores da energia de ativação. Pois as reações são favorecidas a medida que possuírem mínima energia. Deve-se ressaltar a consideração física de que a energia de ativação não assume valores negativos de forma que quando as expressões do BOC-MP fornecem valores de energia negativos estes são substituídos por zero.

## 5.2 - Avaliação da faixa com menor energia de ativação para cada etapa

Para a realização desta avaliação as etapas foram divididas em dois grupos, o primeiro constituídos de reações onde ocorre a quebra da ligação N–N e o segundo onde estão presentes as reações com quebra das ligações N–H. Essa divisão se faz necessária pois, para o segundo grupo a energia de ativação é função tanto de  $Q_N$  quanto de  $Q_H$  sendo portando necessário avaliar a influência das duas variáveis.

As Tabelas abaixo descrevem a faixa de valores de  $Q_N$  que apresentam a mínima energia de ativação como também, os valores  $Q_N$  que fornecem os zeros da derivada de  $-E/RT$  em relação a  $Q_N$ . Os dados fornecidos nas Tabelas encontram-se em  $\text{kJmol}^{-1}$ . Por exemplo, para a etapa elementar de dissociação da hidrazina onde o produto gerado é unicamente o intermediário  $\text{NH}_2$ , a energia de ativação assume o valor zero para qualquer valor de  $Q_N$  superior a  $518,6 \text{ kJmol}^{-1}$ . No entanto não é verificada zero para derivada da função.

TABELA 5.2 - Faixa para os mínimos de energia da etapa:  $N_2H_4 \rightarrow NH_2 + NH_2$ 

| mínimo de $E$    | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|------------------|---------------------------------|
| $Q_N \geq 518,6$ | -----                           |

TABELA 5.3 - Faixa para os mínimos de energia da etapa:  $N_2H_3 \rightarrow NH + NH_2$ 

| mínimo de $E$    | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|------------------|---------------------------------|
| $Q_N \geq 818,1$ | -----                           |

TABELA 5.4 - Faixa para os mínimos de energia da etapa:  $HN=NH \rightarrow NH + NH$ 

| mínimo de $E$    | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|------------------|---------------------------------|
| $Q_N \geq 590,8$ | -----                           |

TABELA 5.5 - Faixa para os mínimos de energia da etapa:  $N_2H \rightarrow NH + N$ 

| mínimo de $E$    | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|------------------|---------------------------------|
| $Q_N \geq 715,6$ | -----                           |

TABELA 5.6 - Faixa para os mínimos de energia da etapa:  $N + N \rightarrow N_2$ 

| mínimo de $E$           | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|-------------------------|---------------------------------|
| $0 \leq Q_N \leq 390,2$ | -----                           |

O segundo caso são envolvidas as reações em que há quebra da ligação N–H. Neste caso,  $E$  é função de  $Q_N$  e  $Q_{IH}$ . No entanto, a variação de  $Q_{IH}$  entre diversos metais é pelo menos quatro vezes menor que a variação de  $Q_N$ . Resultados preliminares indicaram que a variação em  $Q_{IH}$  de  $25 \text{ kJmol}^{-1}$  (variação em  $Q_N$  de  $100 \text{ kJmol}^{-1}$ ) resulta em uma variação em  $E$  inferior a  $10 \text{ kJmol}^{-1}$ , isto é, dentro do limite de precisão do método BOC-MP. De forma que poder-se-ia considerar  $Q_{IH}$  constante e igual ao valor médio encontrado na literatura, mas decidiu-se investigar a variação de  $Q_{IH}$  entre 243 e  $263 \text{ kJmol}^{-1}$  de forma a avaliar a sua influência sobre a variação da faixa de catalisadores que fornecem o mínimo de energia.

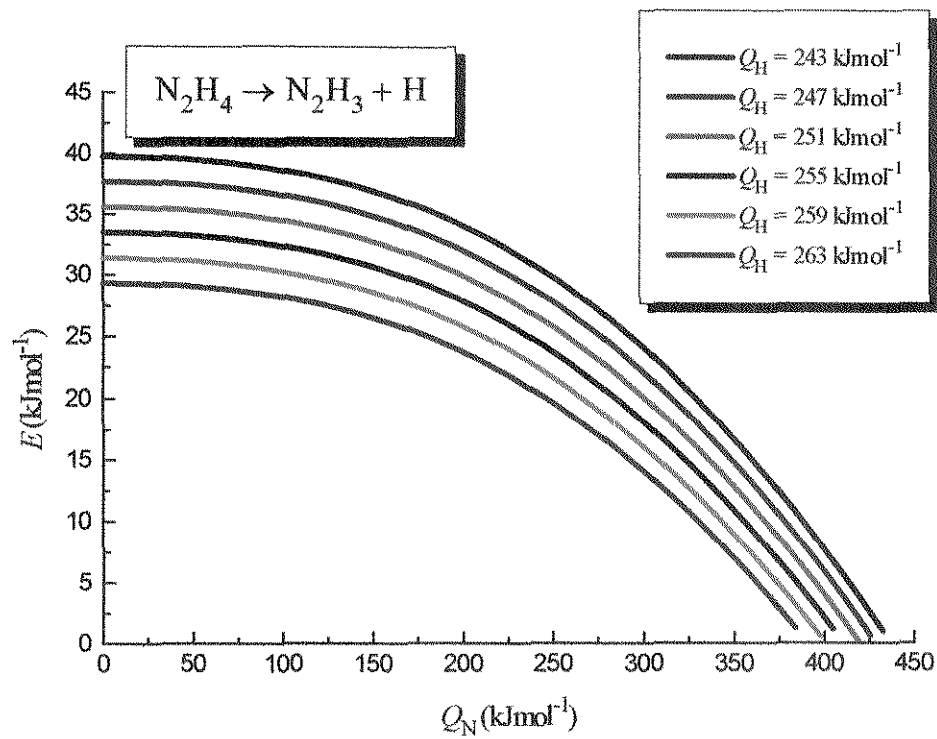


FIGURA 5.2 - Influência do  $Q_H$  sobre a etapa:  $N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + H$ .

TABELA 5.7 - Faixa para os mínimos de energia da etapa:  $N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + H$ .

| $Q_H$ | mínimo de $E$    | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|-------|------------------|---------------------------------|
| 243   | $Q_N \geq 437,0$ | ---                             |
| 247   | $Q_N \geq 428,5$ | ---                             |
| 251   | $Q_N \geq 419,6$ | ---                             |
| 255   | $Q_N \geq 410,3$ | ---                             |
| 259   | $Q_N \geq 400,7$ | ---                             |
| 263   | $Q_N \geq 390,5$ | ---                             |
| Média | $Q_N \geq 414,5$ |                                 |

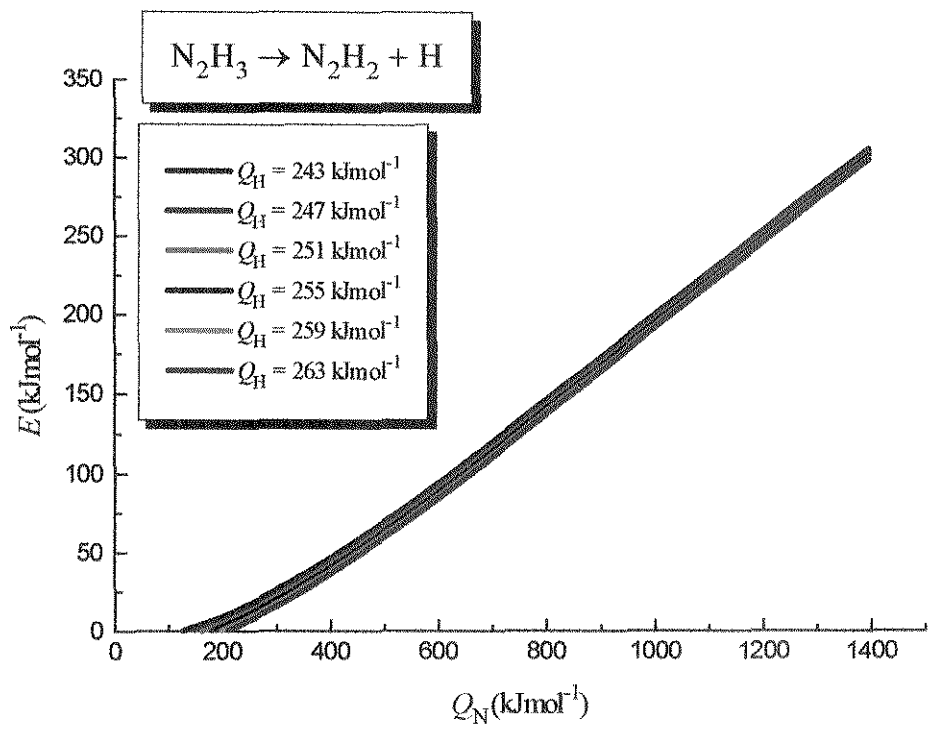


FIGURA 5.3 - Influência do  $Q_H$  sobre a etapa:  $N_2H_3 \rightarrow HN=NH + H$

TABELA 5.8 - Faixa para os mínimos de energia da etapa:  $N_2H_3 \rightarrow HN=NH + H$

| $Q_H$ | mínimo de $E$           | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|-------|-------------------------|---------------------------------|
| 243   | $0 \leq Q_N \leq 120,5$ | —                               |
| 247   | $0 \leq Q_N \leq 140,5$ | —                               |
| 251   | $0 \leq Q_N \leq 158,5$ | —                               |
| 255   | $0 \leq Q_N \leq 175,0$ | —                               |
| 259   | $0 \leq Q_N \leq 190,5$ | —                               |
| 263   | $0 \leq Q_N \leq 205,0$ | —                               |
| Média | $0 \leq Q_N \leq 165,0$ |                                 |

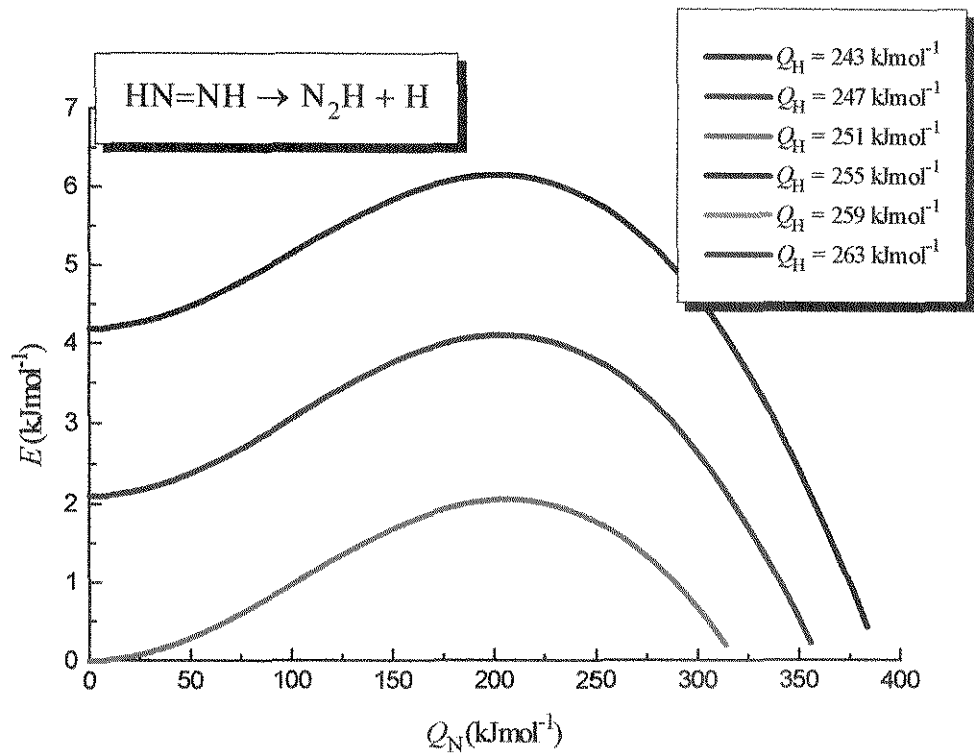


FIGURA 5.4 - Influência do  $Q_H$  sobre a etapa: HN=NH → N<sub>2</sub>H + H

TABELA 5.9 - Faixa para os mínimos de energia da etapa: HN=NH → N<sub>2</sub>H + H

| $Q_H$ | mínimo de $E$                       | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|-------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 243   | $Q_N \geq 389,8$                    | 202,1                           |
| 247   | $Q_N \geq 359,7$                    | 204,4                           |
| 251   | $Q_N \geq 318,9$                    | 206,6                           |
| 255   | $Q_N \leq 204,6$ e $Q_N \geq 213,1$ | 208,9                           |
| 259   | *                                   | 211,1                           |
| 263   | *                                   | 213,4                           |

\* toda a faixa é possível  
valor médio ~ 319, 3 kJmol<sup>-1</sup>.

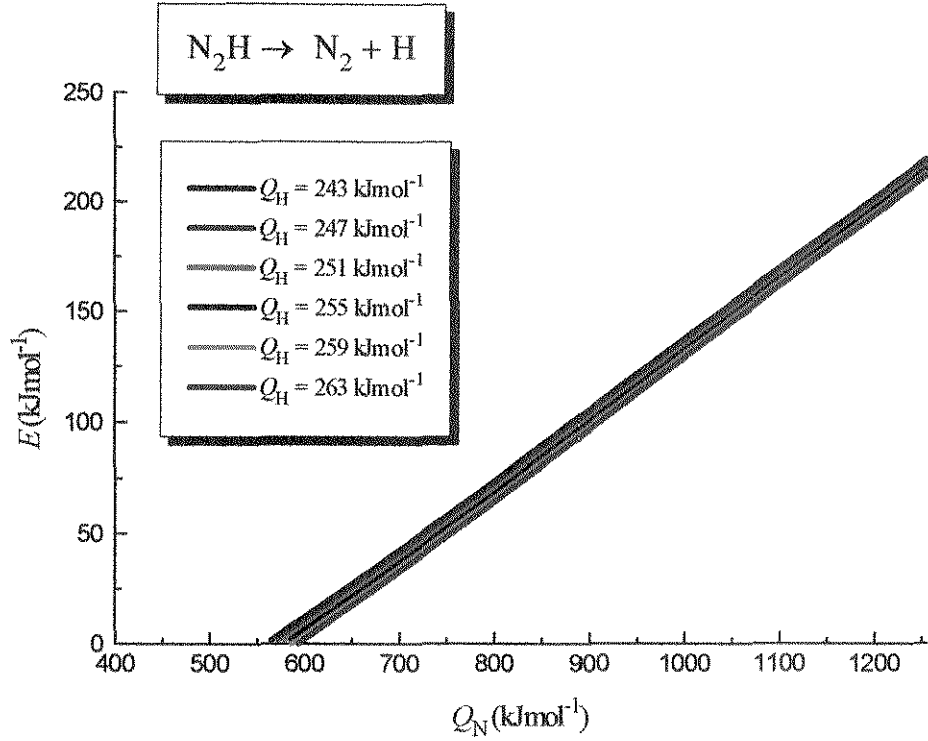


FIGURA 5.5 - Influência do  $Q_H$  sobre a etapa:  $N_2H \rightarrow N_2 + H$

TABELA 5.10 - Faixa para os mínimos de energia da etapa:  $N_2H \rightarrow N_2 + H$

| $Q_H$ | mínimo de $E$           | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|-------|-------------------------|---------------------------------|
| 243   | $0 \leq Q_N \leq 558,5$ | ---                             |
| 247   | $0 \leq Q_N \leq 565,4$ | ---                             |
| 251   | $0 \leq Q_N \leq 572,2$ | ---                             |
| 255   | $0 \leq Q_N \leq 579,0$ | ---                             |
| 259   | $0 \leq Q_N \leq 585,8$ | ---                             |
| 263   | $0 \leq Q_N \leq 592,5$ | ---                             |
| Média | $0 \leq Q_N \leq 575,5$ | ---                             |

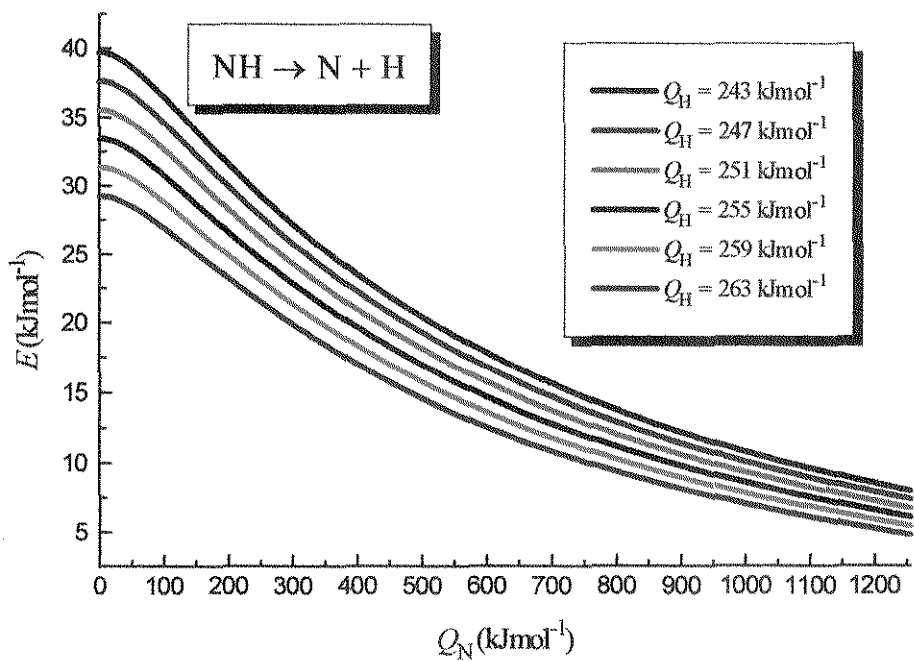
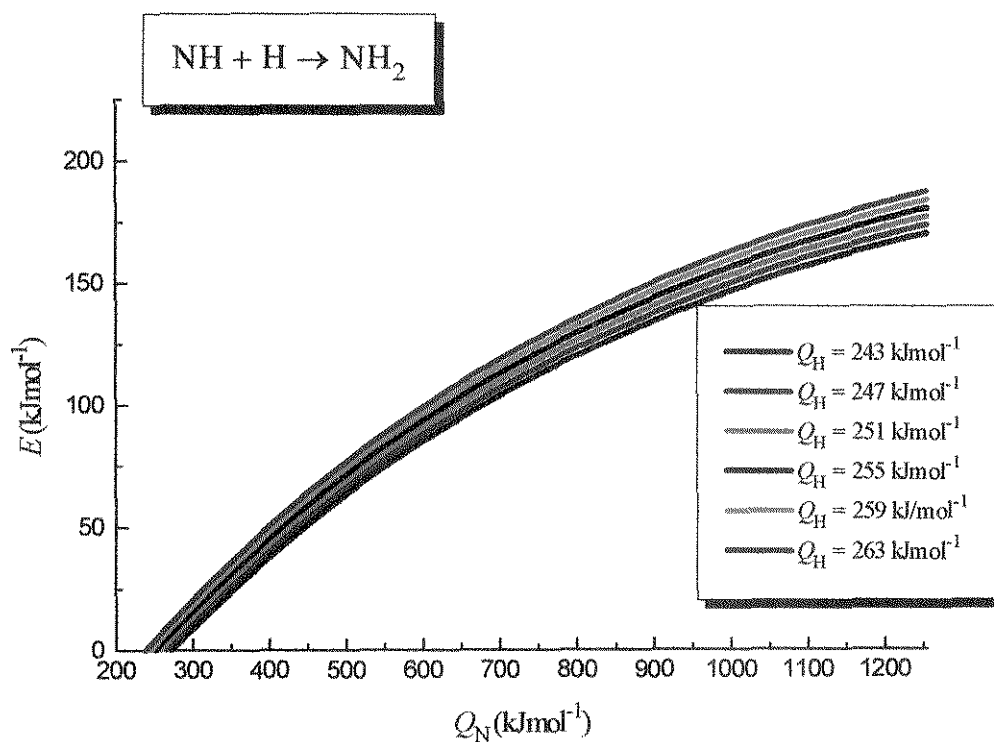


FIGURA 5.6 - Influência do  $Q_H$  sobre a etapa:  $\text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}$

TABELA 5.11 - Faixa para os mínimos de energia da etapa:  $\text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}$

| $Q_H$ | mínimo de $E$     | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|-------|-------------------|---------------------------------|
| 243   | $Q_N \geq 2897,7$ | —                               |
| 247   | $Q_N \geq 2772,1$ | —                               |
| 251   | $Q_N \geq 2644,3$ | —                               |
| 255   | $Q_N \geq 2514,4$ | —                               |
| 259   | $Q_N \geq 2382,4$ | —                               |
| 263   | $Q_N \geq 2248,1$ | —                               |

FIGURA 5.7 - Influência do  $Q_H$  sobre a etapa:  $\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2$ TABELA 5.12 - Faixa para os mínimos de energia da etapa:  $\text{NH} + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2$ 

| $Q_H$ | mínimo de $E$           | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|-------|-------------------------|---------------------------------|
| 243   | $0 \leq Q_N \leq 186,9$ | —                               |
| 247   | $0 \leq Q_N \leq 183,3$ | —                               |
| 251   | $0 \leq Q_N \leq 179,7$ | —                               |
| 255   | $0 \leq Q_N \leq 176,1$ | —                               |
| 259   | $0 \leq Q_N \leq 172,5$ | —                               |
| 263   | $0 \leq Q_N \leq 168,9$ | —                               |
| Média | $0 \leq Q_N \leq 178,0$ | —                               |

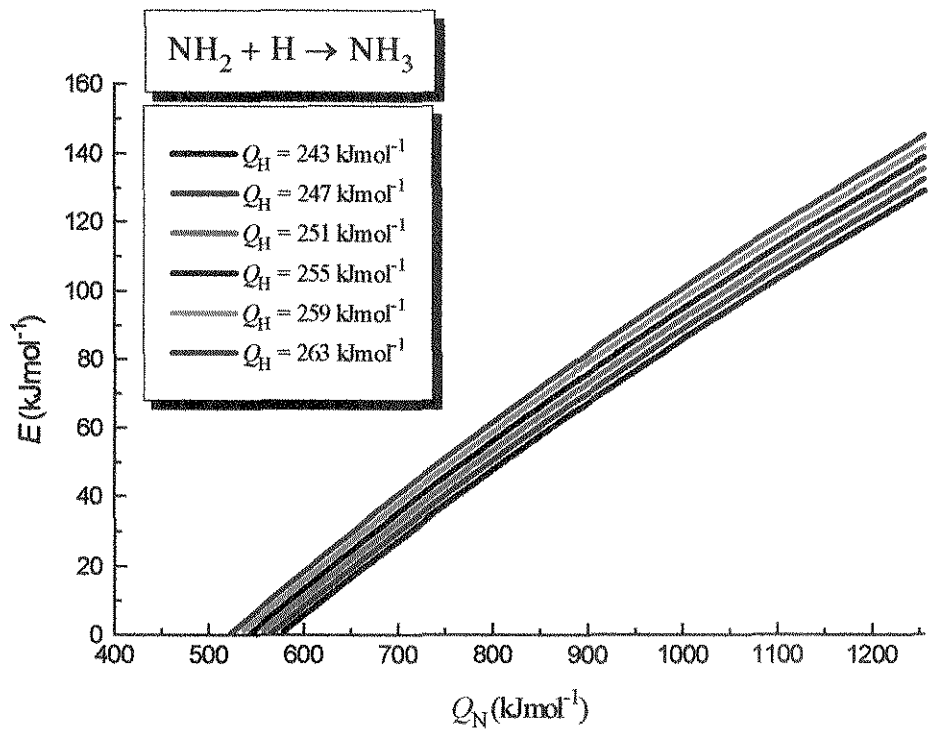


FIGURA 5.8 - Influência do  $Q_H$  sobre a etapa:  $\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3$

TABELA 5.13 - Faixa para os mínimos de energia da etapa:  $\text{NH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_3$

| $Q_H$ | mínimo de $E$           | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|-------|-------------------------|---------------------------------|
| 243   | $0 \leq Q_N \leq 574,5$ | 4419,6                          |
| 247   | $0 \leq Q_N \leq 563,3$ | 4421,4                          |
| 251   | $0 \leq Q_N \leq 552,4$ | 4423,3                          |
| 255   | $0 \leq Q_N \leq 541,6$ | 4425,2                          |
| 259   | $0 \leq Q_N \leq 531,1$ | 4427,1                          |
| 263   | $0 \leq Q_N \leq 520,7$ | 4429,1                          |
| Média | $0 \leq Q_N \leq 574,3$ |                                 |

Um tratamento diferente é dado a reação de recombinação do hidrogênio, cujas equações são descritas no capítulo otimização do processo, gerando-se para esse caso a seguinte Figura:

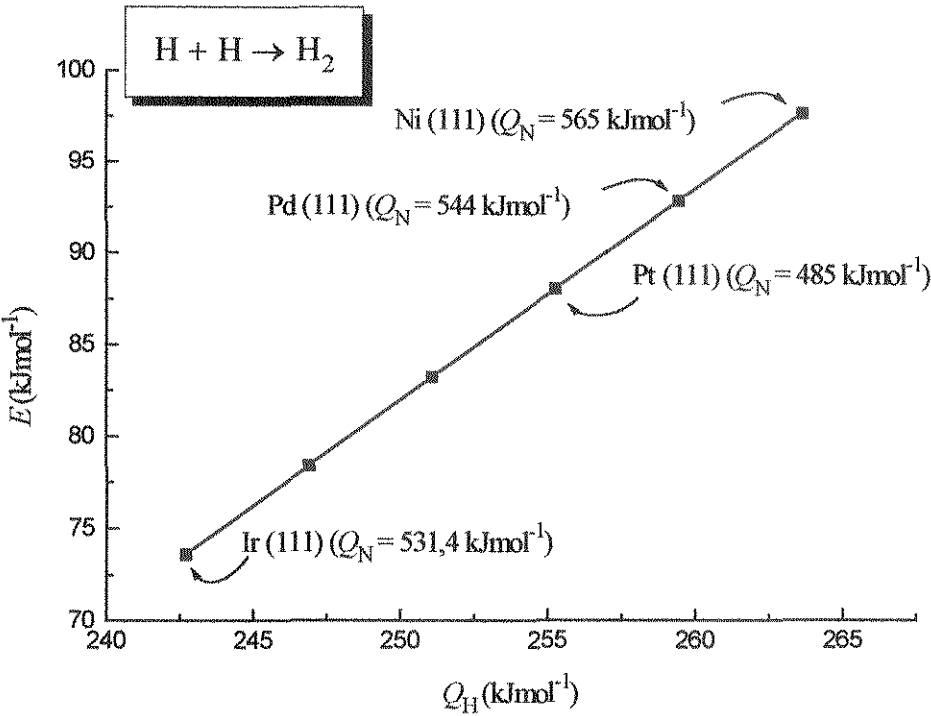


FIGURA 5.9 - Variação da energia para a etapa de recombinação de hidrogênio como função da entalpia de quimissorção metal-hidrogênio.

TABELA 5.14 - Faixa de Q<sub>H</sub> que apresenta os mínimos de energia da etapa:  
H + H → H<sub>2</sub>

| mínimo de E             | $\partial (-E/RT)/\partial Q_N$ |
|-------------------------|---------------------------------|
| $0 \leq Q_N \leq 179,6$ | ---                             |

5.2.1 Conclusões parciais

Após apresentação destes resultados é possível realizar as seguintes avaliações:

— Elevados valores de Q<sub>N</sub> resultam em reações em que há a quebra da ligação N–N com baixa energia de ativação. Essa afirmação concorda com o trabalho de ALBERAS *et al.* (1992), onde o favorecimento à ruptura da ligação N–N está relacionada ao aumento da força de ligação N–metal.

— Para o caso das reações em que o hidrogênio encontra-se adsorvido, verifica-se que para as reações de dissociação um acréscimo no valor de  $Q_H$  resulta em um decréscimo no valor da energia de ativação. Enquanto que, para as reações de recombinação, um acréscimo na entalpia de quimissorção metal-hidrogênio leva a um acréscimo da energia de ativação. No entanto, o comportamento da variação de  $E$  com  $Q_N$  parece não obedecer a nenhum critério. De forma que, para poder justificar esses comportamentos precisamos avaliar as equações de energia de ativação.

### 5.3 Análise da variação de $E$ com $Q_N$ .

Considerando-se o caso da reação química na superfície sólida,  $AB_{(s)} \rightarrow A_{(s)} + B_{(s)}$  a equação da energia é dada por:

$$E = \frac{1}{2} \left( D_{Re} + Q_{AB} + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} - (Q_A + Q_B) \right) \quad (109)$$

e agrupando-se os dois últimos termos da equação, encontra-se:

$$E = \frac{1}{2} \left( D_{Re} + Q_{AB} - \frac{Q_A^2 + Q_A Q_B + Q_B^2}{Q_A + Q_B} \right) \quad (110)$$

Se,

$$f = \frac{Q_A^2 + Q_A Q_B + Q_B^2}{Q_A + Q_B} \therefore f < Q_A + Q_B \quad (111)$$

a expressão da energia pode ser aproximada a:

$$E = \frac{1}{2} (D_{Re} + Q_{AB} - (Q_A + Q_B)) \quad (112)$$

Com essa expressão é possível justificar o comportamento das curvas de energia. Como  $Q_A$ ,  $Q_B$ ,  $Q_{AB}$  são sempre maiores que zero, é necessário avaliar a influência de cada termo na expressão (112) e como eles variam com  $Q_N$ . Por exemplo, para o caso da reação  $N_2H_3 \rightarrow NH + NH_2$  sabemos que os intermediários  $N_2H_3$  e  $NH_2$  possuem uma força de adsorção intermediária, enquanto que o  $NH$  adsorve fortemente. A expressão (112) poderia ser escrita da seguinte forma:

$$E = \frac{1}{2} (D_{Re} + Q_{INTERMEDIARIA} - (Q_{INTERMEDIARIA} + Q_{FORTE})) \quad (113)$$

As forças intermediárias se anulariam, pois possuem a mesma ordem de grandeza, e a equação sofreria sempre uma influência negativa do termo relativo à quimissorção forte. Um acréscimo no valor de  $Q_N$  leva a um incremento nos valores das entalpias de adsorção fraca, forte e intermediária. Mesmo que a proporção não seja a mesma, em valores absolutos, o crescimento da entalpia forte será sempre maior que a intermediária que por sua vez, será maior que a fraca. De forma que, com o aumento de  $Q_N$  haverá um acréscimo no valor de  $Q_{FORTE}$  gerando uma redução na energia. Pode-se, então, afirmar que a medida que  $Q_N$  cresce haverá um decréscimo no valor da energia para o exemplo acima. De maneira análoga, verifica-se o comportamento para todas as outras reações.

TABELA 5.15 - Avaliação do comportamento de  $E$  com  $Q_N$ .

| <i>Reação / classificação da adsorção</i> |                  |   |                 | <i>Energia</i> |
|-------------------------------------------|------------------|---|-----------------|----------------|
| $N_2H_3 \rightarrow$                      | NH               | + | NH <sub>2</sub> |                |
| intermed                                  | forte            |   | intermed        | decrece        |
| $N_2H_3 \rightarrow$                      | HN=NH            | + | H               |                |
| intermed                                  | fraco bid        |   | constante       | cresce         |
| $HN=NH \rightarrow$                       | NH               | + | NH              |                |
| fraco bid                                 | forte            |   | forte           | decrece        |
| $HN=NH \rightarrow$                       | N <sub>2</sub> H | + | H               |                |
| fraco bid                                 | intermed         |   | constante       | decrece        |
| $N_2H \rightarrow$                        | NH               | + | N               |                |
| intermed                                  | forte            |   | forte           | decrece        |
| $N_2H \rightarrow$                        | N <sub>2</sub>   | + | H               |                |
| intermed                                  | fraco bid        |   | constante       | decrece        |
| $NH \rightarrow$                          | N                | + | H               |                |
| forte                                     | forte            |   | constante       | decrece        |

Para as reações em que o reagente encontra-se no estado não adsorvido, o termo de  $Q_{AB}$ , na equação (112) recebe sinal negativo, de forma que sempre haverá um decréscimo da energia.

TABELA 5.16 - Avaliação do comportamento de  $E$  com  $Q_N$  para o caso em que o reagente encontra-se no estado não quimissorvido.

| <i>Reação / classificação da adsorção</i> |                               |   |                 | <i>Energia</i> |
|-------------------------------------------|-------------------------------|---|-----------------|----------------|
| $N_2H_4 \rightarrow$                      | NH <sub>2</sub>               | + | NH <sub>2</sub> |                |
| fraco bid                                 | intermed                      |   | intermed        | decrece        |
| $N_2H_4 \rightarrow$                      | N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> | + | H               |                |
| fraco bid                                 | intermed                      |   | constante       | decrece        |

Para o caso das reações de recombinação, do tipo  $A + B \rightarrow AB$ , a expressão da energia é dada por:

$$E = \frac{1}{2} \left( D_{Re} - Q_{AB} + \frac{Q_A Q_B}{Q_A + Q_B} - (Q_A + Q_B) \right) + Q_A + Q_B - D_{Re} \quad (114)$$

e reagrupando-se os termos de maneira similar ao caso anterior, chega-se a:

$$E = \frac{1}{2}(-D_{\text{Re}} - Q_{\text{AB}} + Q_{\text{A}} + Q_{\text{B}}) \quad (115)$$

TABELA 5.17 - Avaliação do comportamento de  $E$  com  $Q_{\text{N}}$  para as reações de recombinação

| <i>Reação / classificação da adsorção</i> |   |                |                               | <i>Energia</i> |
|-------------------------------------------|---|----------------|-------------------------------|----------------|
| NH<br>forte                               | + | H<br>constante | → NH <sub>2</sub><br>intermed | cresce         |
| NH <sub>2</sub><br>intermed               | + | H<br>constante | → NH <sub>3</sub><br>fraco    | cresce         |

### 5.3.1 - Conclusões parciais

É possível concluir que:

— Para as reações de dissociação, com o reagente adsorvido

- Se um dos produtos possui calor de adsorção com a mesma ordem de grandeza que o reagente, a energia sempre decrescerá. Ex.:  $\text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{NH}_2$
- Quando os produtos apresentam maior calor de adsorção que o reagente a energia de ativação também sofrerá um decréscimo, e esse decréscimo será tão acentuado, quanto maior for essa diferença entre o calor de adsorção de produtos e reagentes. Principalmente se levarmos em consideração que a contribuição dos calores de adsorção dos produtos são somados.
- Se o reagente apresenta um calor de adsorção maior que os produtos, haverá um acréscimo na energia de ativação.
- Nos casos onde o hidrogênio participa da reação sua influência é pequena pois praticamente não varia com  $Q_{\text{N}}$ .
- Já quando o nitrogênio participa da reação a influência é bastante grande, sendo seu calor de adsorção maior que a entalpia de adsorção forte.

— Para as reações de dissociação, com o reagente não adsorvido, a energia sempre decrescerá com o aumento de  $Q_{\text{N}}$ .

Com esta análise, realizada até o momento, é possível avaliar se a troca de um catalisador favorecerá a uma determinada etapa, pois saberemos se a energia de ativação diminuirá. No entanto, a maneira como as avaliações foram realizadas até agora, não nos permite conclusões mais detalhadas a respeito dos caminhos que devem ser seguidos, no caso da substituição de um catalisador por um outro com uma entalpia de adsorção metal-nitrogênio diferente. Para tal, faremos uma avaliação de cada caminho possível, para cada uma das espécies. Só dessa maneira, poderemos avaliar em que situação, ou situações, as etapas ocorrem de maneira preferencial e dessa forma traçar a cinética da reação.

#### 5.4 - Avaliação cinética das etapas

Como primeira etapa, no processo de decomposição, a dissociação do  $N_2H_4$  pode ocorrer segundo duas etapas:

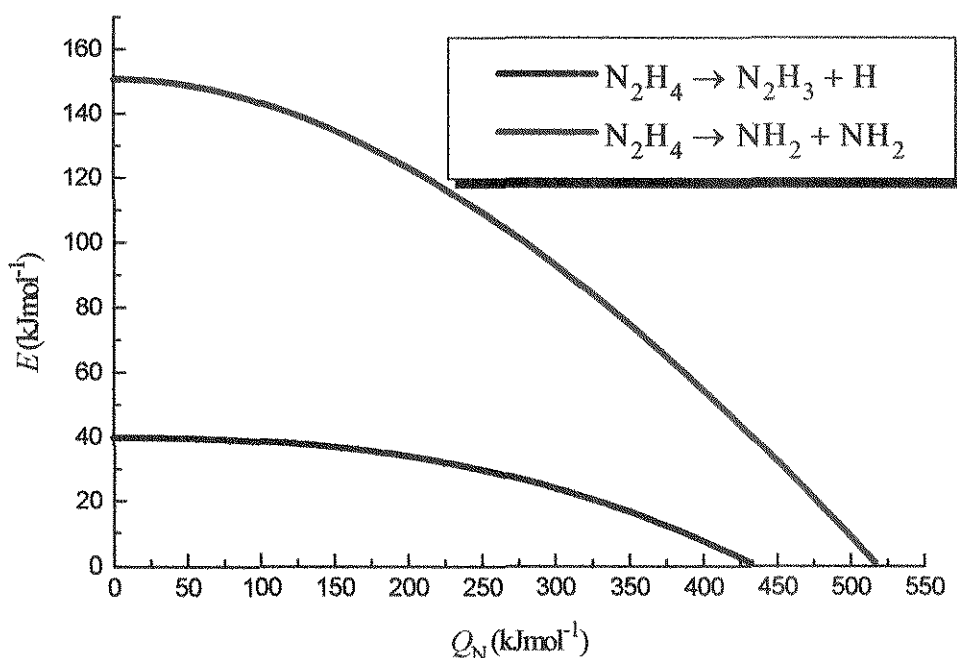
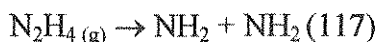
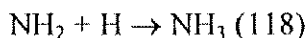


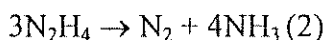
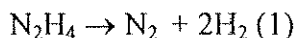
FIGURA 5.10 - Etapas de dissociação da hidrazina com  $Q_H$  igual a  $243 \text{ kJmol}^{-1}$ .

A Figura 5.10 mostra que as etapas de dissociação exibem uma grande diferença de energia para catalisadores que possuem uma entalpia de quimissorção metal-nitrogênio ( $Q_N$ ) até um valor em torno de  $518,6 \text{ kJmol}^{-1}$  (conforme Tabela 5.2). Assim os catalisadores que apresentam uma entalpia de quimissorção ( $Q_N$ ) até esse valor terão como etapa preferencial a reação (116). Os metais em que  $Q_N$  é maior que  $518,6 \text{ kJmol}^{-1}$  não possuirão preferência por nenhuma das duas etapas citadas, havendo dessa forma uma concorrência entre elas.

Vale ressaltar que quando há a possibilidade de uma etapa cujos produtos são  $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}$ , como a etapa (117), um dos produtos encontrados na decomposição da hidrazina será a amônia, pois, segundo a literatura, o intermediário  $\text{NH}_2$  é hidrogenado segundo a reação:



É o que ocorre com o irídio (111), por exemplo, para o qual  $Q_N$  é igual a  $531,4 \text{ kJmol}^{-1}$ , que apresenta uma seletividade similar entre as reações (1) e (2).



Por outro lado a decomposição da hidrazina sobre catalisadores de Pt, com  $Q_N$  igual a  $485 \text{ kJmol}^{-1}$ , forma essencialmente os produtos da reação (1). No entanto não se pode afirmar que todos os catalisadores com  $Q_N$  inferior a  $518,6 \text{ kJmol}^{-1}$  apresentem unicamente  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$  como produtos. É necessário analisar-se o comportamento da dissociação do  $\text{N}_2\text{H}_3$  que constitui o produto formado na etapa preferencial nestes catalisadores.

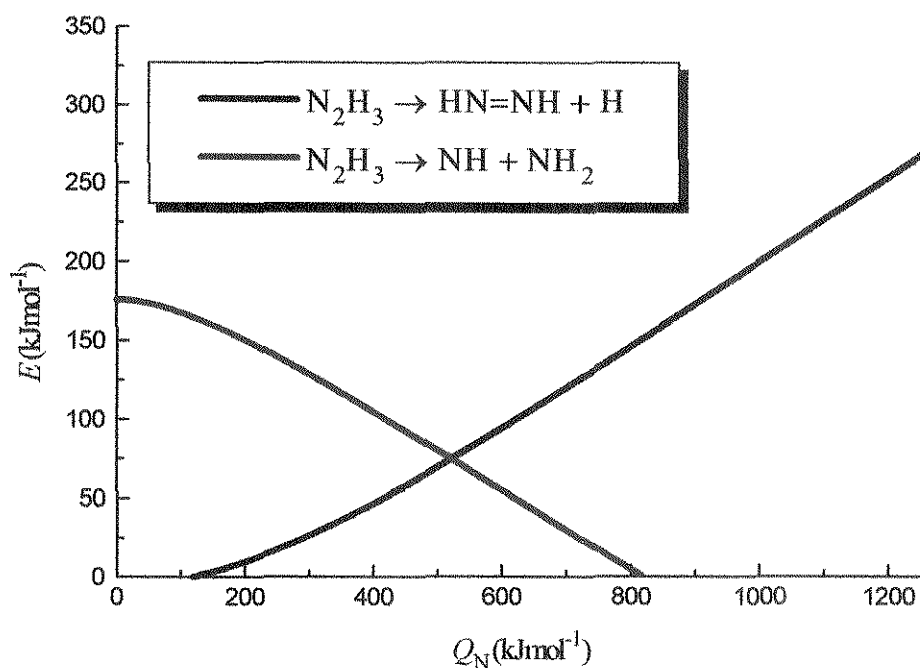


FIGURA 5.11 - Etapas para a dissociação do  $N_2H_3$  com  $Q_H$  igual a 243 kJmol<sup>-1</sup>.

Analisando-se os caminhos possíveis para a dissociação do intermediário,  $N_2H_3$ , formado na reação (116), verifica-se a existência de um ponto de interseção onde há a mudança da etapa preferencial (Figura 5.11). A Tabela 5.18 exibe a variação desse ponto para os diferentes valores de  $Q_H$ .

TABELA 5.18 - Valores de  $Q_N$  (kJmol<sup>-1</sup>) onde ocorre interseção entre as etapas de dissociação do  $N_2H_3$ .

| $Q_H$ | $Q_N$ |
|-------|-------|
| 243   | 521,1 |
| 247   | 525,2 |
| 251   | 529,3 |
| 255   | 533,3 |
| 259   | 537,4 |
| 263   | 541,4 |
| Média | 531,3 |

A etapa preferencial para catalisadores com  $Q_N$  superior a esses valores é a dissociação em  $NH_2$  e  $NH$ . Já para o caso dos catalisadores com  $Q_N$  inferior a  $531,3 \text{ kJmol}^{-1}$ , a etapa de desidrogenação do  $N_2H_3$  torna-se preferencial.

Associando-se esses resultados com os obtidos para a dissociação da hidrazina verifica-se que os catalisadores com  $Q_N$  inferior a  $518,6 \text{ kJmol}^{-1}$  exibem como etapas preferenciais as desidrogenações sucessivas do  $N_2H_4$  formando  $N_2H_3$  e  $N_2H_2$ . Já um catalisador com um valor de  $Q_N$  acima de  $531,3$  (tomando-se esse valor como uma média), embora apresente as duas etapas possíveis para a dissociação da hidrazina, mostra um favorecimento a formação do  $NH_2$  e  $NH$  para a etapa de dissociação do  $N_2H_3$ , o que por consequência, leva a formação de amônia. Os catalisadores de  $Ni$ , por exemplo, com  $Q_N$  igual a  $565 \text{ kJmol}^{-1}$ , mostram essa característica. Ressalta-se aqui que esses valores citados são os valores onde ocorre a mudança da influência de uma etapa sobre outra, em valores muito próximos a esses pode-se pensar em uma coexistência entre as etapas possíveis e, a medida em que há um distanciamento desses valores essas afirmações tornam-se mais evidentes. Para uma melhor ilustração será realizado uma análise simplificada para as equações da taxa.

Considerando-se a reação (a) como sendo a dissociação em  $N_2H_3$  em  $N_2H_2$  e  $H$  e a reação (b) como a dissociação em  $NH$  e  $NH_2$ . A equação da taxa para ambas as reações será uma função do tipo:

$$v = k \exp(-E/RT) [N_2H_3] \quad (119)$$

Sendo:  $v_a$  a taxa para a reação (a) com energia de ativação  $E_a$ .

$v_b$  a taxa para a reação (b) com energia de ativação  $E_b$ .

Para que a taxa da reação (b) seja cerca de 10 vezes maior que a taxa da reação (a), tomando-se a constante dos gases como sendo  $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  e a temperatura igual a  $300 \text{ K}$ , a diferença entre as energias de ativação entre as etapas (a) e (b) deve ser de  $5,7 \text{ kJmol}^{-1}$ , o que é atingido, para a Figura 5.11, à um  $Q_N$  em torno de  $565 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Dando-se continuidade a avaliação das outras etapas poder-se-a fazer afirmações mais concretas.

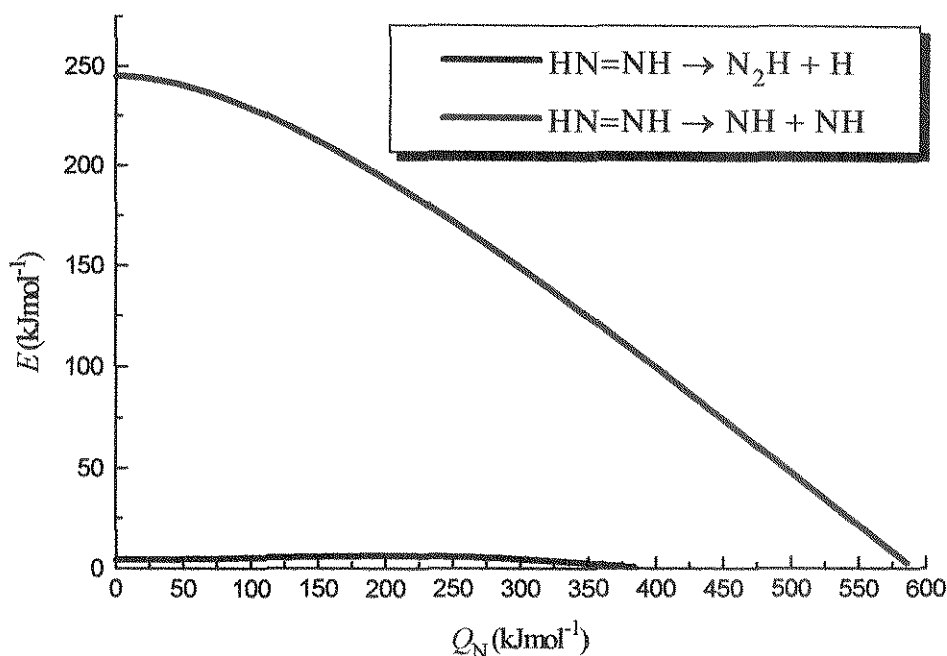


FIGURA 5.12 - Dissociação do  $\text{HN}=\text{NH}$  com  $Q_H$  igual a  $243 \text{ kJmol}^{-1}$ .

As etapas de dissociação do  $\text{HN}=\text{NH}$  assemelham-se com a etapa da dissociação da hidrazina, onde a etapa preferencial será a desidrogenação até um valor de  $Q_N$  próximo a  $590,8 \text{ kJmol}^{-1}$  (conforme Tabela 5.4). Acima desse valor as duas etapas são concorrentes. A medida em que há um aumento no valor de  $Q_H$  a curva de dissociação em  $\text{N}_2\text{H}$  e  $\text{H}$  é deslocada para baixo (ver Figura 5.4) tornando a diferença entre as energias das duas etapas ainda maior.

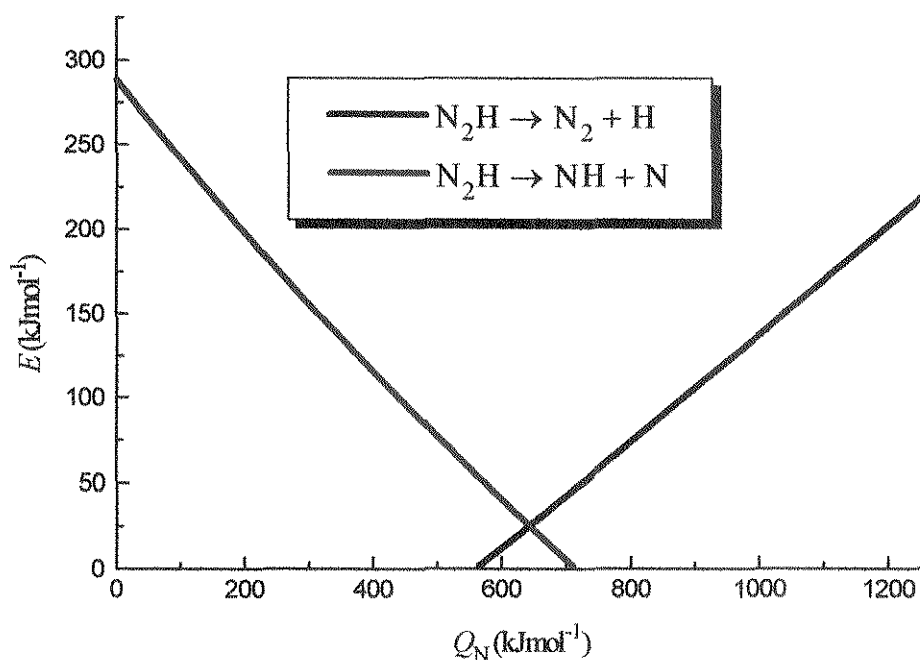


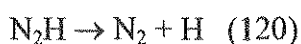
FIGURA 5.13 - Dissociação do  $\text{N}_2\text{H}$  com  $Q_H$  igual a  $243 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Finalizando as etapas de dissociação estuda-se o caso do  $\text{N}_2\text{H}$  onde também ocorre uma interseção (Tabela 5.19).

TABELA 5.19 - Valores de  $Q_N$  ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) onde ocorre interseção entre as etapas de dissociação do  $\text{N}_2\text{H}$ .

| $Q_H$ | $Q_N$ |
|-------|-------|
| 243   | 642,8 |
| 247   | 645,8 |
| 251   | 648,8 |
| 255   | 651,8 |
| 259   | 654,8 |
| 263   | 657,9 |
| Média | 650,3 |

Catalisadores com entalpia de quimissorção inferior a um valor médio de  $650,3 \text{ kJmol}^{-1}$  apresentam como etapa preferencial a seguinte reação:



Acima desse valor ocorre a mudança da etapa preferencial para a etapa:



#### 5.4.1 - Conclusões parciais

É necessário nesse momento, uma avaliação conclusiva para dar-se seqüência ao processo de análise dos resultados. O agrupamento das avaliações, realizadas até agora, (Figura 5.14) mostra que para os catalisadores que possuem uma entalpia de quimissorção inferior a  $518,6 \text{ kJmol}^{-1}$  as etapas de desidrogenação são favorecidas em relação as outras, gerando-se assim um caminho preferencial, que foi denominado rota 1 (Tabela 5.20), cujo somatório das etapas corresponde a reação (1). Essa afirmação confirma o que havia sido exposto após a etapa de dissociação da hidrazina, mostrando que os catalisadores que possuem uma entalpia de quimissorção metal-nitrogênio inferior a  $518,6 \text{ kJmol}^{-1}$  apresentam unicamente a formação de  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$  conforme a reação (1).

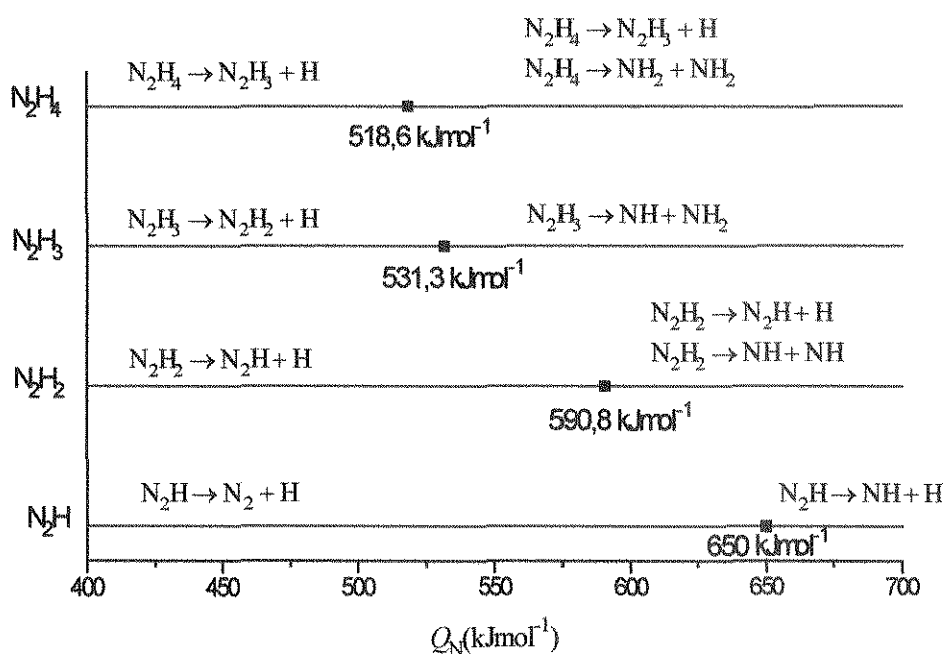
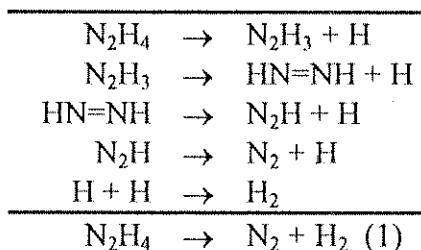
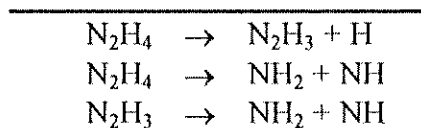


FIGURA 5.14 - Avaliação geral

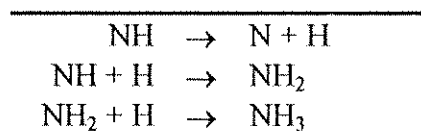
TABELA 5.20 - Rota 1 cujos produtos formados são  $H_2$  e  $N_2$ 

Para catalisadores com  $Q_N$  acima de  $531,3 \text{ kJmol}^{-1}$  haverá um favorecimento a formação de amônia. Essa afirmação justifica-se pelo fato que embora a etapa de dissociação da hidrazina não apresenta preferência de formação entre as duas etapas, a etapa de dissociação do  $N_2H_3$  produz essencialmente  $NH_2$  e  $NH$ . A Tabela abaixo mostra as etapas possíveis para esses catalisadores, gerando-se assim uma nova rota.

TABELA 5.21 - Rota 2, formação de amônia



Abaixo é mostrado a sequência de etapas para a formação da amônia,



E, para catalisadores com  $Q_N$  intermediário a  $518,6$  e  $531,1 \text{ kJmol}^{-1}$ , ou seja, em torno de  $520$  e  $530 \text{ kJmol}^{-1}$ , deve-se pensar em uma combinação de etapas para formação dos produtos fornecidos nas reações (1) e (2).

TABELA 5.22 - Rota 3, combinação das reações (1) e (2).

|            |               |              |
|------------|---------------|--------------|
| $N_2H_4$   | $\rightarrow$ | $N_2H_3 + H$ |
| $N_2H_4$   | $\rightarrow$ | $NH_2 + NH$  |
| $N_2H_3$   | $\rightarrow$ | $HN=NH + H$  |
| $N_2H_3$   | $\rightarrow$ | $NH_2 + NH$  |
| $HN=NH$    | $\rightarrow$ | $N_2H + H$   |
| $N_2H$     | $\rightarrow$ | $N_2 + H$    |
| $NH$       | $\rightarrow$ | $N + H$      |
| $NH + H$   | $\rightarrow$ | $NH_2$       |
| $NH_2 + H$ | $\rightarrow$ | $NH_3$       |
| $H + H$    | $\rightarrow$ | $H_2$        |

Outra verificação para as etapas de dissociação é que quando o reagente adsorve de maneira bidentada (molécula simétrica) não ocorre interseção entre as etapas na faixa onde as energias de ativação são diferentes de zero. Para àquelas onde há a interseção observa-se um crescimento no valor de  $Q_N$  (ponto de interseção) à medida em que a reação avança, ou seja, comparando-se o valor obtido para as etapas envolvendo a espécie  $N_2H_X$  em relação a  $N_2H_{X-1}$ .

As etapas abaixo relacionadas estão graficadas para uma melhor visualização do comportamento entre as etapas de recombinação e a etapa de decomposição de  $NH$  e  $NH_2$  (Figura 5.15). Agrupou-se também as etapas de recombinação para a formação do  $H_2$  e  $N_2$  (Figura 5.16).

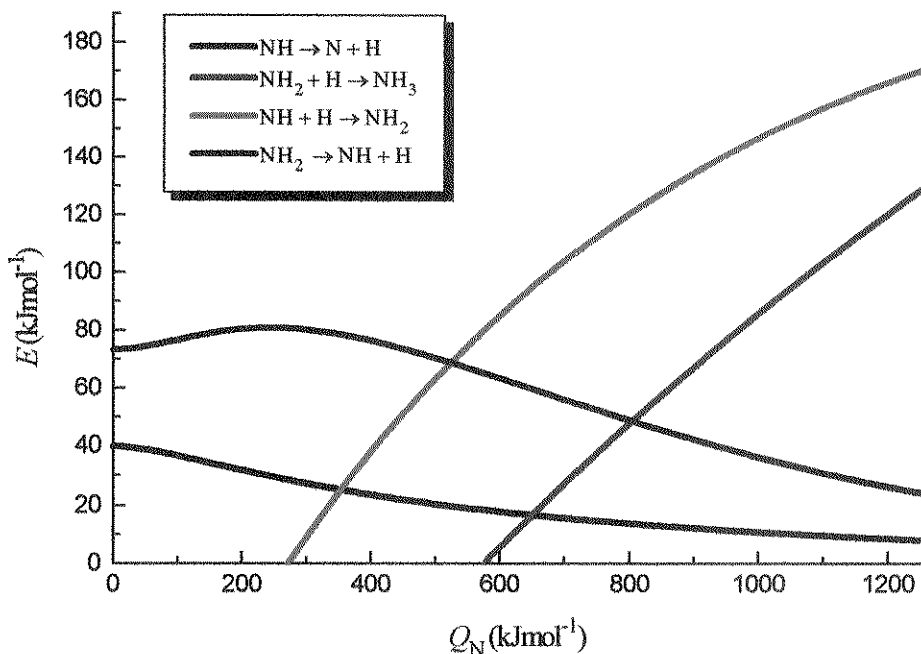


FIGURA 5.15 - Agrupamento das etapas de recombinação e a etapa de decomposição de NH com  $Q_H$  igual a 243 kJmol<sup>-1</sup>.

Existem duas possibilidades da ocorrência da reação com o intermediário NH. A primeira seria a dissociação em N e H denominada aqui de reação (a), e a segunda seria a hidrogenação desse intermediário a NH<sub>2</sub> (reação b). As equações da taxa para essas duas etapas correspondem a:

$$v_a = 10^{13} \exp(-E_a/RT) [\text{NH}] \quad (122)$$

$$v_b = 10^{-2} \exp(-E_b/RT) [\text{NH}][\text{H}] \quad (123)$$

onde os valores  $10^{13}$  e  $10^{-2}$  correspondem a ordem de magnitude dos fatores pré-exponenciais, dados por BOUDART e DJÉGA-MARIADASSOU (1984), conforme Tabela (5.23).

TABELA 5.23 - Ordem de magnitude de fatores pré-exponenciais

| <i>Passo</i>                                                    | <i>Valor de A</i>                     |
|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| adsorção                                                        | $10^4 \text{ cm s}^{-1}$              |
| dessorção ou reação unimolecular                                | $10^{13} \text{ s}^{-1}$              |
| dessorção bimolecular ou passo elementar de Lanmuir-Hinshelwood | $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ |

A razão entre as taxas será dada por:

$$\frac{v_b}{v_a} = 10^{-15} [\text{H}] \exp\left(\frac{-1}{RT} (E_b - E_a)\right) \quad (124)$$

Para um  $Q_N$  superior ao ponto de interseção entre essas etapas tem-se  $E_b > E_a$ . Tomando-se um ponto onde a diferença de energia esteja em torno de  $25 \text{ kJmol}^{-1}$ , com a constante dos gases igual a  $8,314 \text{ kJmol}^{-1}$  e a temperatura de  $300 \text{ K}$ , a razão das taxas será dada por:

$$\frac{v_b}{v_a} = 4.436 \times 10^{-20} [H] \quad (125)$$

Para que as taxas sejam iguais é necessário uma concentração de hidrogênio da ordem de  $2,25 \times 10^{19} \text{ átomos/cm}^2$ , o que representa uma concentração muito alta, já que o máximo que atingi-se é  $10^{15} \text{ átomos/cm}^2$ . Dessa forma pode-se afirmar que a taxa da reação de dissociação do NH é sempre maior que a da etapa de recombinação.

Já para as etapas envolvendo  $\text{NH}_2$ , uma análise similar é realizada, onde para uma faixa de  $Q_N$  até um valor em torno de  $580 \text{ kJmol}^{-1}$ , há uma diferença de energia entre as etapas de cerca de  $75 \text{ kJmol}^{-1}$ . Considerando-se a etapa (a) como a de dissociação e a etapa (b) como a da recombinação,  $E_b - E_a = -75 \text{ kJmol}^{-1}$ , tem-se

$$\frac{v_b}{v_a} = 1,15 \times 10^{-2} [H] \quad (126)$$

Então para que a taxa da reação de recombinação ( $r_b$ ) seja superior a taxa de dissociação ( $r_a$ ) é necessário uma concentração de hidrogênio extremamente baixa, da ordem de 87 átomos/cm<sup>2</sup>. Dessa forma a reação de formação da amônia ( $b$ ) será favorecida nessa faixa de  $Q_N$  que inclui a maioria dos catalisadores.

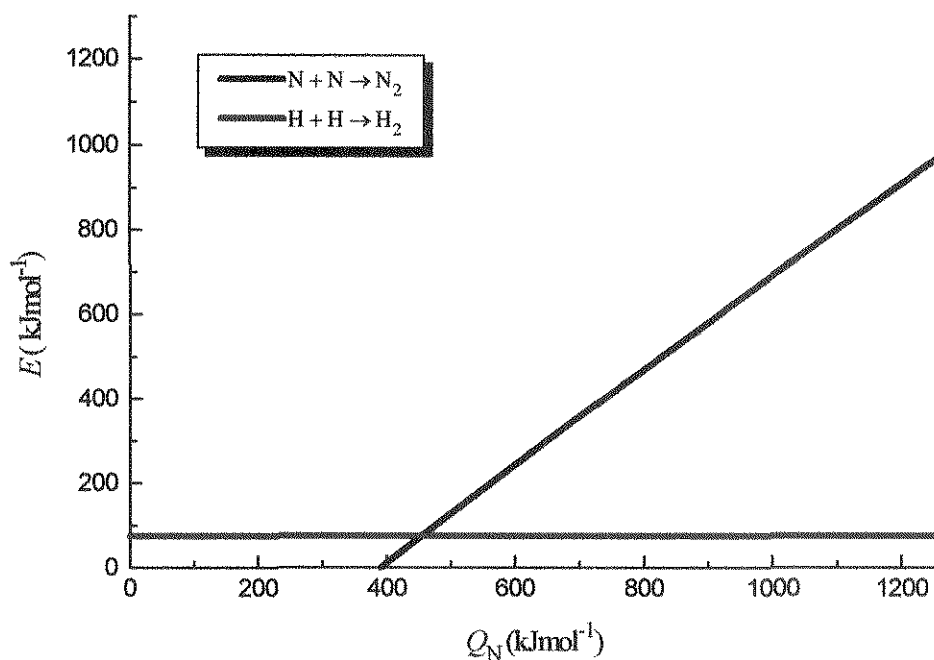


FIGURA 5.16 - Etapas de recombinação para a formação de H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

Outra análise é realizada para a reação de formação do hidrogênio a partir da espécie atômica. A energia de ativação para a etapa de formação do H<sub>2</sub>, para um metal com  $Q_H$  igual a 243 kJmol<sup>-1</sup>, encontra-se em torno de 73,6 kJmol<sup>-1</sup> e a reação reversa em torno de 23,4 kJmol<sup>-1</sup>.

A razão entre as taxas será dado por:

$$\frac{v_{H+H \rightarrow H_2}}{v_{H_2 \rightarrow H+H}} = 1.8 \times 10^{-15} \frac{[H]^2}{[H_2]} \quad (127)$$

É possível então, utilizando uma estimativa de concentração da espécie  $[H]$ , da ordem de  $10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>, verificar-se que as taxas das reações provavelmente devem estar em equilíbrio.

### 5.5 - Análise das rotas

A seguir será analisado o comportamento das três possíveis rotas. De maneira a determinar-se qual a etapa determinante para cada uma das rotas, bem como qual valor ou, qual faixa de valores, de entalpia de quimissorção metal-nitrogênio fornecem os menores valores de energia, ou seja, qual o catalisador ótimo para a rota em questão.

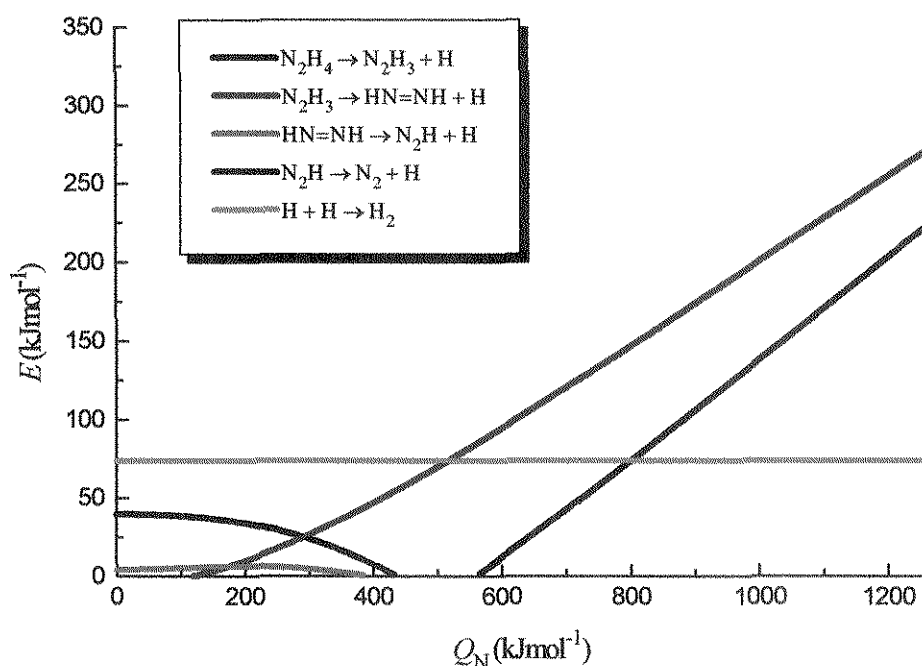


FIGURA 5.17 - Energia versus  $Q_N$  para a primeira rota de reações (Tabela 5.20) e  $Q_H$  igual a  $243 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Como essa rota foi gerada para valores de entalpia de quimissorção metal-nitrogênio até um valor em torno de  $518,6 \text{ kJmol}^{-1}$ , a Figura será ampliada nessa faixa.

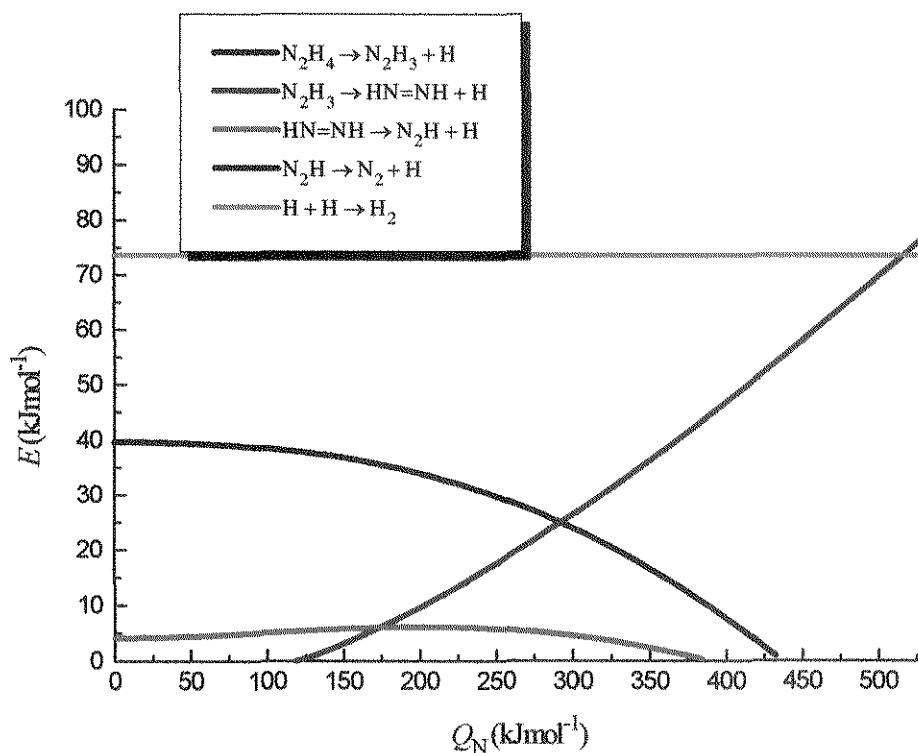


FIGURA 5.18 - Variação da energia como função de  $Q_N$  para a faixa onde ocorre preferencialmente a rota 1 (Tabela 5.20) ( $Q_H = 243 \text{ kJmol}^{-1}$ ).

Analisando-se apenas os valores de energia de ativação, constata-se que quando o valor da entalpia de quimissorção metal-nitrogênio ( $Q_N$ ) encontra-se abaixo de um valor em torno de  $293 \text{ kJmol}^{-1}$  (conforme Tabela 5.24) a etapa determinante deve ser:



Acima desse valor a etapa com maior energia de ativação passa a ser:



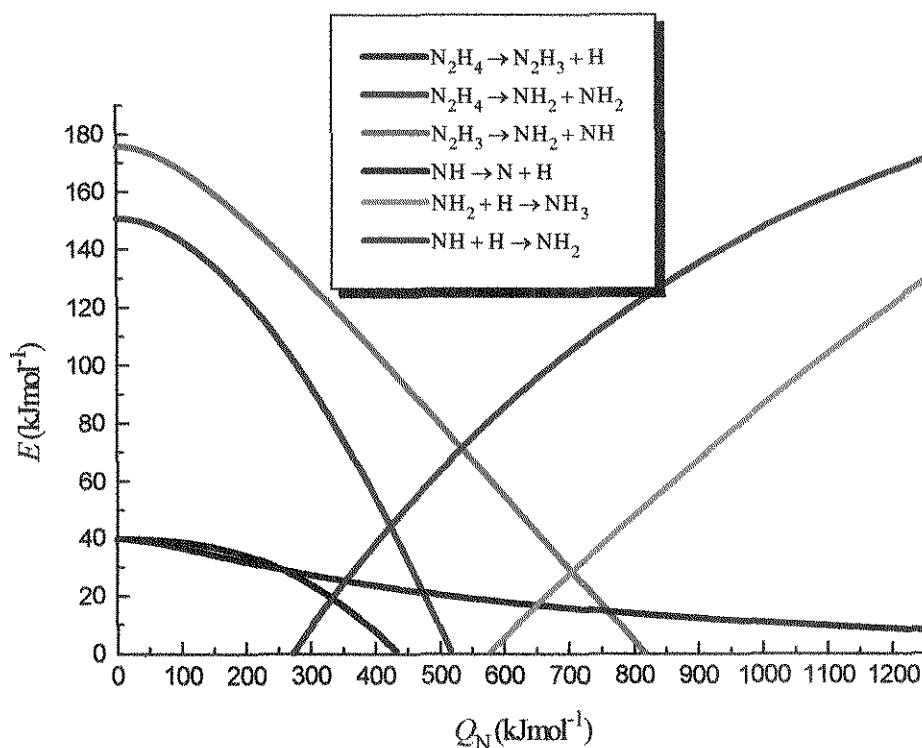
TABELA 5.24 - Valor da entalpia de quimissorção  $Q_N$  onde ocorre a interseção entre duas etapas.

| $Q_H$ | $N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + H$<br>$N_2H_3 \rightarrow N_2H_2 + H$ |
|-------|--------------------------------------------------------------------|
| 243   | 292,4                                                              |
| 247   | 292,7                                                              |
| 251   | 292,9                                                              |
| 255   | 293,2                                                              |
| 259   | 293,4                                                              |
| 263   | 293,7                                                              |
| Média | 293,1                                                              |

Observa-se, ainda, que os menores valores de energia são atingidos com um valor de  $Q_N$  em torno de  $293 \text{ kJmol}^{-1}$ .

Ressalta-se que a etapa de recombinação do hidrogênio, como citado anteriormente, provavelmente encontra-se em equilíbrio.

De forma similar é realizada a análise das outras rotas reacionais possíveis.

FIGURA 5.19 - Segunda rota de reações ( $Q_H = 243 \text{ kJmol}^{-1}$ ).

Assim como na rota anterior, a faixa na qual a segunda rota ocorrerá corresponde a um valor de  $Q_N$  acima de  $530 \text{ kJmol}^{-1}$ , reescalando a Figura 5.19 chega-se a:

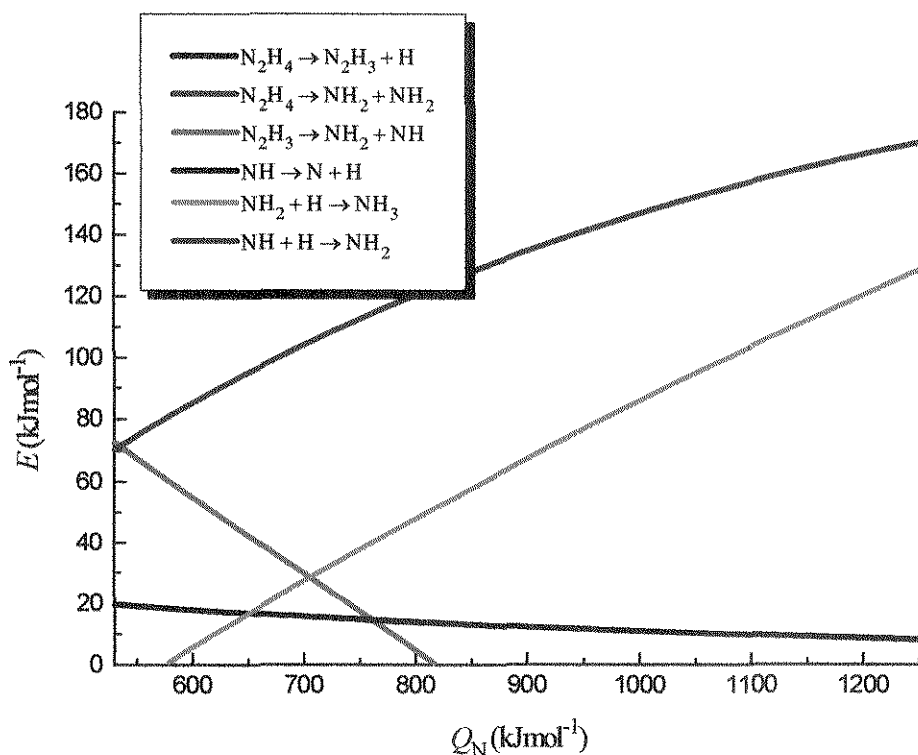


FIGURA 5.20 - Figura para a faixa correspondente a segunda rota de reações ( $Q_H = 243 \text{ kJmol}^{-1}$ ).

Essa Figura mostra que das etapas de dissociação a que apresenta a maior energia é etapa de dissociação do  $N_2H_3$  em  $NH_2$  e  $NH$  até um valor em torno de  $770 \text{ kJmol}^{-1}$ , a partir desse ponto a etapa de decomposição do  $NH$  torna-se a determinante. Nota-se que a decomposição do  $NH$  possui uma baixa energia, quando comparado com as máximas energias das outras etapas e que essa etapa não apresenta um ponto onde a energia é zero na faixa em estudo. Verifica-se também, que a medida que há um crescimento no valor de  $Q_N$  ocorre uma redução na energia das etapas determinantes de forma que os catalisadores que apresentam os maiores valores de  $Q_N$  constituem os melhores catalisadores para a ocorrência dessa etapa.

TABELA 5.25 - Valores de  $Q_N$  no qual ocorre uma interseção entre as etapas determinantes.

| $Q_H$ | $N_2H_3 \rightarrow NH_2 + NH$<br>$NH \rightarrow N + H$ |
|-------|----------------------------------------------------------|
| 243   | 760,6                                                    |
| 247   | 764,4                                                    |
| 251   | 768,2                                                    |
| 255   | 772,1                                                    |
| 259   | 775,9                                                    |
| 263   | 779,8                                                    |
| Média | 770,2                                                    |

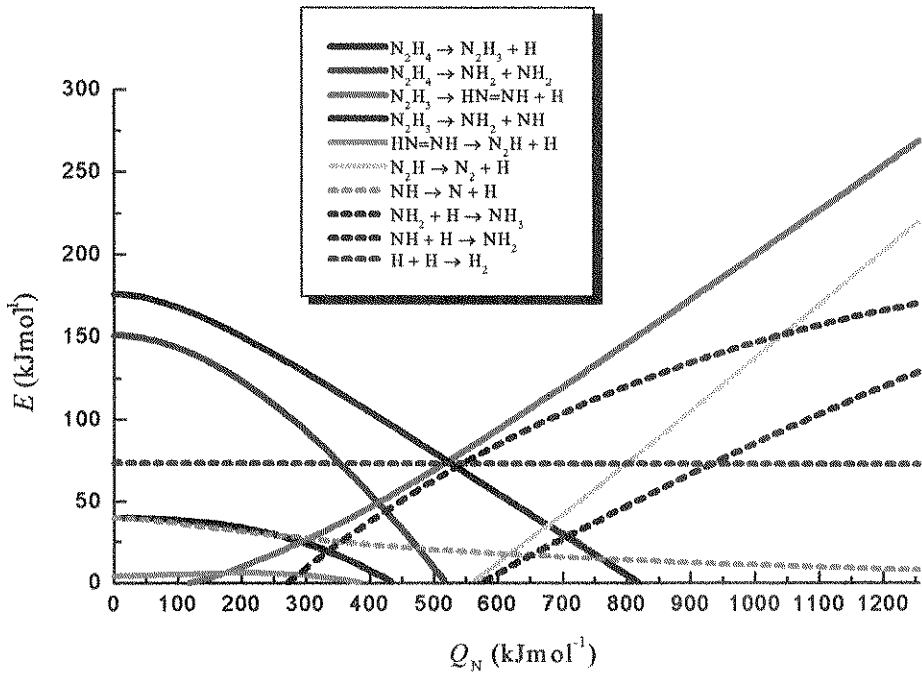


FIGURA 5.21 - Reações da terceira rota proposta ( $Q_H = 243$  kJmol<sup>-1</sup>).

Ampliando-se a faixa em torno de  $530 \text{ kJmol}^{-1}$  na Figura 5.21, que nos mostra a Rota 3, obtém-se:

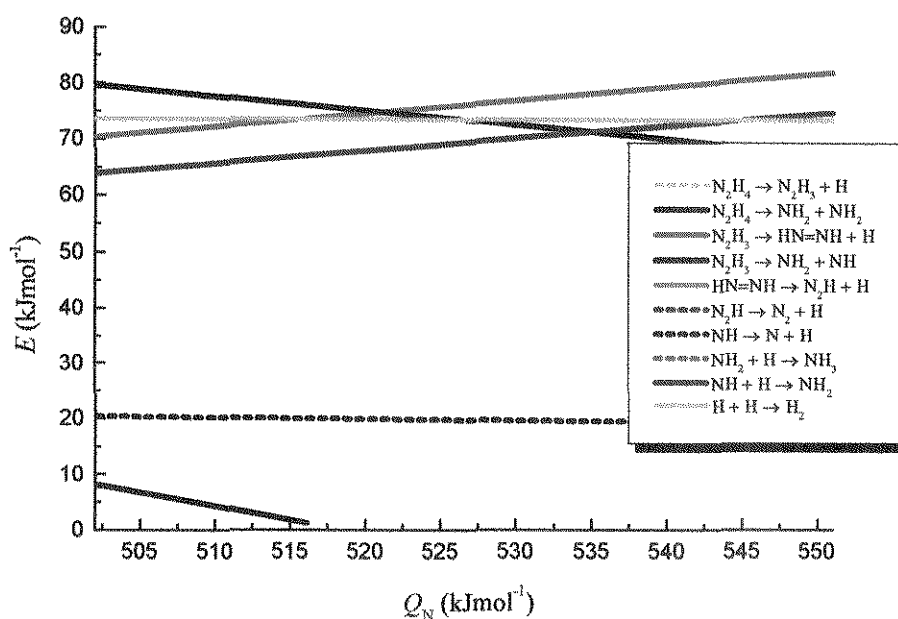


FIGURA 5.22 - Variação da energia para as etapas mostradas na rota 3 em uma faixa intermediária onde as reações (1) e (2) são concorrentes ( $Q_H = 243 \text{ kJmol}^{-1}$ ).

Como as etapas determinantes encontram-se concentradas em uma faixa para valores de energia entre  $60$  e  $90 \text{ kJmol}^{-1}$  decidiu-se restringir a Figura, de forma a se visualizar melhor o que ocorre:

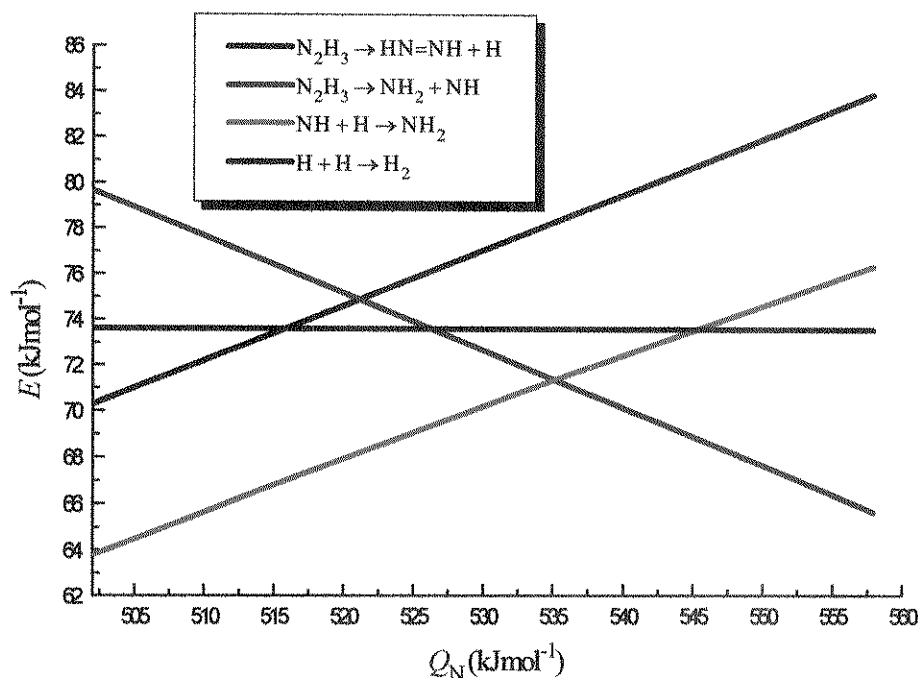


FIGURA 5.23 - Ampliação para a faixa específica das etapas determinantes da rota 3 ( $Q_H = 243$  kJmol<sup>-1</sup>).

Analisando-se essa Figura, verifica-se que as etapas de dissociação do  $N_2H_3$  constituem as etapas determinantes, o ponto de interseção entre elas encontra-se tabelado (Tabela 5.18), reproduzida abaixo. Como a energia de ativação mínima para o sistema consiste na energia na qual as etapas determinantes apresentam a menor energia de ativação possível, esse valor corresponde ao ponto de interseção das etapas determinantes que nesse caso fornece um valor médio de  $531,3$  kJmol<sup>-1</sup>.

TABELA 5.18 - Valores de  $Q_N$  ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) onde ocorre interseção entre as etapas de dissociação do  $\text{N}_2\text{H}_3$ .

| $Q_H$ | $Q_N$ |
|-------|-------|
| 243   | 521,1 |
| 247   | 525,2 |
| 251   | 529,3 |
| 255   | 533,3 |
| 259   | 537,4 |
| 263   | 541,4 |
| Média | 531,3 |

Partindo-se para a análise da Figura 5.1, com o agrupamento de todas as etapas, verifica-se a existência de uma convergência em uma região em torno de 400 a 600  $\text{kJmol}^{-1}$ . Esse ponto representa o catalisador ótimo onde as etapas exibem a mais baixa energia de ativação, essa convergência só não é percebida para a etapa de formação de  $\text{N}_2$ . Para uma melhor investigação dessa faixa a Figura 5.1 foi ampliada gerando-se a Figura 5.24.

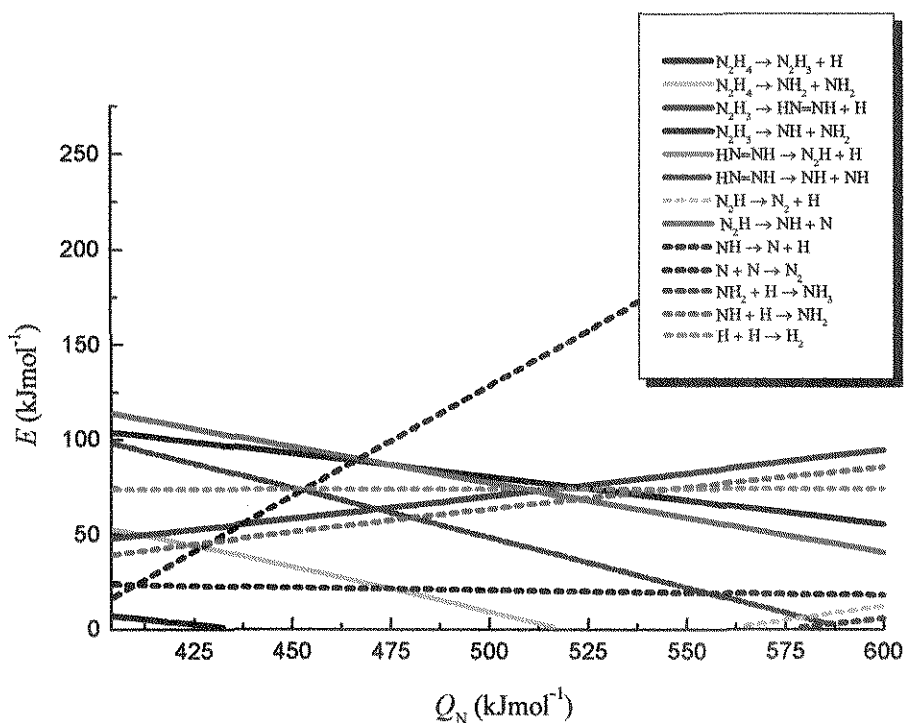


FIGURA 5.24 - Agrupamento das etapas em estudo, dentro de uma faixa de  $Q_N$  entre 400 a 600  $\text{kJmol}^{-1}$  ( $Q_H = 243 \text{ kJmol}^{-1}$ ).

Verifica-se que existem três etapas determinantes possíveis. A primeira delas é a etapa de dissociação do  $N_2H$  em  $NH$  e  $N$ , até uma entalpia de quimissorção metal-nitrogênio igual a  $475,4 \text{ kJmol}^{-1}$ , a partir desse ponto a etapa de dissociação do  $N_2H_3$  em  $NH$  e  $NH_2$  torna-se a etapa determinante até o ponto de interseção com a etapa de dissociação do  $N_2H_3$  em  $HN=NH$  e  $H$  (Tabela 5.18), acima desse valor essa etapa passa a ser a etapa determinante.

Como as etapas determinantes são as etapas com maior energia de ativação, o ponto ótimo será aquele no qual essas etapas possuem os menores valores de energias. Graficamente verifica-se que a interseção das etapas de dissociação do  $N_2H_3$  correspondem a esse ponto. Próximo a  $531 \text{ kJmol}^{-1}$ .

---

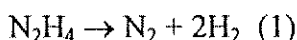
## Capítulo 6:

## Conclusões

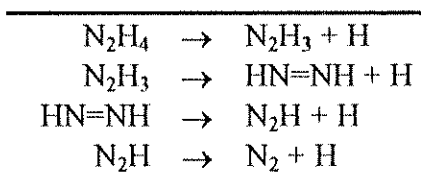
---

Após a análise e discussão dos resultados, realizados no capítulo anterior, é permitida as seguintes conclusões:

1. É possível avaliar a influência do catalisador na energia de ativação de uma determinada etapa. Foi visto, que a relação de  $E$  com  $Q_N$  depende da força de adsorção dos compostos participantes da etapa.
2. Foram encontradas três faixas de entalpia de adsorção onde são encontrados uma combinação de produtos diferentes para a decomposição catalítica da hidrazina. A primeira faixa formada por catalisadores que possuem um valor de  $Q_N$  inferior a 520  $\text{kJmol}^{-1}$ , para estes a decomposição da hidrazina produz hidrogênio e nitrogênio, conforme a reação (1).



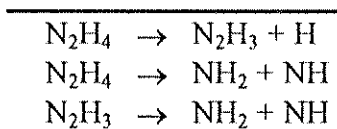
A seqüência de etapas elementares desta rota constitui de desidrogenações sucessivas do  $\text{N}_2\text{H}_4$  segundo o esquema mostrado abaixo:



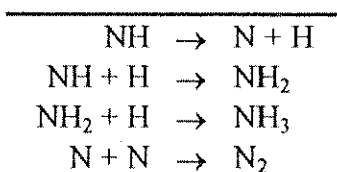
Dentre essas etapas, a de dissociação da hidrazina é a determinante até um catalisador com  $Q_N$  de cerca de 293  $\text{kJmol}^{-1}$  (conforme Tabela 5.24), acima desse valor a etapa determinante passa a ser a dissociação do  $\text{N}_2\text{H}_3$ . O catalisador ótimo para essa rota é o que possui uma entalpia metal-nitrogênio igual ao do ponto de interseção das etapas determinantes ou seja, em torno de 293  $\text{kJmol}^{-1}$ .

Essas afirmações confirmam às citadas por ALBERAS *et al.* (1992) que esta esta é a reação preferencial na superfície de Pt, onde a reação ocorre por quebra da ligação de hidrogênio em preferência à quebra da ligação N–N.

O segundo grupo é constituído por catalisadores com entalpia metal-nitrogênio superior a  $530 \text{ kJmol}^{-1}$ , para estes a decomposição da hidrazina favorecerá a formação da amônia, segundo a reação (2), pois, as etapas preferenciais são:

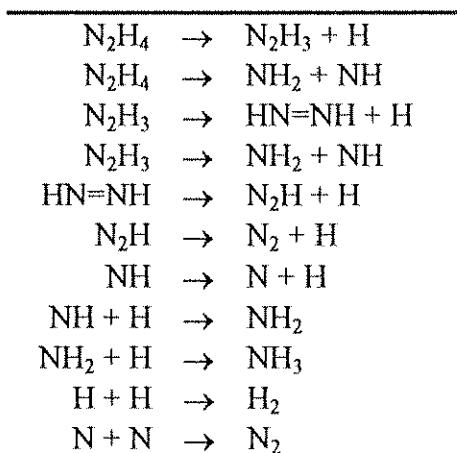


essas etapas juntamente com as apresentadas abaixo compõe a segunda rota



E a formação do intermediário  $\text{NH}_2$  leva a formação da amônia pela hidrogenação do mesmo. Para essas etapas verifica-se que quanto maior a entalpia de quimissorção metal nitrogênio mais fortemente há um favorecimento a ocorrência das etapas de formação do  $\text{NH}$  e  $\text{NH}_2$ , em função da menor energia de ativação para essas. Com relação às etapas determinantes, verifica-se a ocorrência de duas, a primeira até um valor em torno de  $770 \text{ kJmol}^{-1}$  (Tabela 5.25) que corresponde a dissociação do  $\text{N}_2\text{H}_3$  em  $\text{NH}_2$  e  $\text{NH}$  e a segundo a partir desse ponto que consiste na dissociação do  $\text{NH}$ .

O terceiro grupo é formado por catalisadores com  $Q_N$  dentro da faixa intermediária formada pelas duas anteriores, ou seja, entre  $520$  e  $530 \text{ kJmol}^{-1}$ . Neste caso as reações (1) e (2) são concorrentes, conforme reações abaixo:



Dentre essas etapas as determinantes são as de dissociação do  $\text{N}_2\text{H}_3$ , onde há uma mudança em um valor de  $Q_N$  em torno de  $531,3 \text{ kJmol}^{-1}$  (conforme Tabela 5.18), esse ponto constitui-se o ponto ótimo.

A partir da Figura 5.1 é possível uma análise geral, onde encontra-se três reações determinantes, conforme comentado no capítulo anterior, cujo ponto ótimo consiste no determinado para a rota intermediária de favorecimento as reações (1) e (2).

Assim, foi possível avaliar a eficiência da metodologia BOC-MP para a avaliação cinética de reações químicas sobre catalisadores metálicos.

Como sugestão para trabalhos futuros, aconselha-se o desenvolvimento de um programa computacional que torne viável a análise de sistemas com um número muito elevado de reações possíveis.

---

## Bibliografia

---

- ALBERAS, D. J.; KISS, J.; LIU, Z. M.; E WHITE, J. M. - Surface Chemistry of Hydrazine on Pt(111), *Surface Science*, 278, 51-61, 1992.
- BERZELIUS apud WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.
- BLOCK, J.; SCHULZ-EKLOFF, G. - The Catalytic Decomposition of Nitrogen-15-Labeled Hydrazine on MgO-Supported Iron. *Journal of Catalysis*, 30, 327-329, 1973.
- BOUDART, M. - Initial Rate Approach to the Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions, *Chemical Engineering Science*, 22, 1387, 1967 apud WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.
- BOUDART, M. - *Kinetics of Chemical Process*, Nova Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1968.
- BOUDART, M.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. - *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*, Nova Jersey, Princeton University Press, 1984.
- BOUDART, M. - *Kinetics-Assisted Design of Catalytic Cycles*. In: HEGEDUS, L. L.; BELL, A. T.; CHEN, N. Y.; HAAG, W. O.; WEI, J.; ARIS, R.; BOUDART, M.; GATES, B. C.; SOMORJAI, G. A.; *Catalyst Design: Progress and Perspectives*, Nova York, John Wiley & Sons, 1987. 141-162.
- BU, Y; SHINN, D. W.; LIN, M. C. - Adsorption and Thermal Decomposition of  $N_2H_4$  and  $CH_3N_2H_3$  on Si(111) 7x7. *Surface Science*, 276, 184-199, 1992.
- CARDOSO, D. - *Introdução à Catalise Heterogênea*, São Carlos, Gráfica da Universidade Federal de São Carlos, 1987.

CIOLA, R. - *Fundamentos de Catálise*, São Paulo, Ed. Moderna, 1981.

CONTOUR, J. P.; PANNETIER, G. - Hydrazine Decomposition over a Supported Iridium Catalyst. *Journal of Catalysis*, 24, 434-445, 1972.

COULSON, C. A. - The Electronic Structure of Some Polyenes and Aromatic Molecule. VII Bonds of Fractional Order by The Molecular Orbital Method, *Proceedings of the Royal Society of London*, A169, 413-428, 1939.

DOPHEIDE, R.; SCHRÖTER, L.; ZACHARIAS, H. - Adsorption and Decomposition of Hydrazine on Pd (100), *Surface Science*, 257, 86-96, 1991.

DUMESIC, J. A.; MILLIGAN, B. A.; GREPPI, L. A.; BALSE, V. R.; SARNOWSKI, K. T.; BEALL, C. E.; KATAOKA, T.; RUDD, D. F. e TREVINO, A. A. - A Kinetic Modeling Approach to the Design of Catalysts: Formulation of a Catalyst Design Advisory Program - *Industrial & Engineering Chemistry Research.*, 26, 7, 1399-1407, Jul 1987 apud WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.

FALCONER, J. L.; WISE, H. - Temperature Programmed Desorption Spectroscopy of  $N_2H_4$  Decomposition on  $Al_2O_3$  Supported Ir Catalyst, *Journal of Catalysis*, 43, 220-233, 1976.

FATU, D.; SEGAL, E. - Étude Cinétique de la Décomposition de l'Hydrazine sur des Filaments de Wolfram., s.n.t.

GEORGE A.; PAPAPOLYMEROU, P.; BOTIS, A.G.; PAPARGYRIS, A. D.; SPILIOTS, X. D.; KASIDAKIS, D. - Decomposition of Hydrazine on Ir. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.*, 49 (2), 339-344, 1993.

- HARCOURT, A. V. e ESSON, W. - *Process. Roy. Soc.*, 14, 470, 1865 apud WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.
- HARCOURT, A. V. e ESSON, W. - *Phil. Trans.*, 156, 193, 1866; 157, 117, 1867. apud WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.
- HAWLEY, G. G. - *The Condensed Chemical Dictionary.*, Nova York, Van Nostrand Reinhold Company, 1971.
- HINSHELWOOD, C. N. - *The Kinetics of Chemical Change*, Oxford, 3<sup>a</sup> Edição, 1940 apud WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.
- HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M. - Solid Catalysts and Reaction Rates, *Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 529-541, 1943.
- LANGMUIR, I. - The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of American Chemical Society*, 40, 1361-1403, 1918 apud WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.
- LENNARD-JONES, J. E. - Processes de Adsorption and Diffusion on Solid Surfaces, 333-359, 1932. s.n.t.
- KANT, A.; McMAHON, W. J. - Thermal Decomposition of Nitrogen-15 Labelled Hydrazine. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 15, 305-309, 1960.
- KEN-ICHI AIKA, T. O.; ATSUMU, O. - Hydrogenolysis of Hydrazine over Metals - *Journal of Catalysis*, 19, 140-143, 1970.

- KHOMENKO, A. A.; APEL'BAUM, L. O. - Kinetics of the Catalytic Decomposition of Hydrazine Vapor on Palladium. *Kinetics and Catalysis*, 17, 600-607, 1976.
- LECLÈRE, C.; CONTOUR, J. P. - The State of Supported Iridium in a Hydrazine Decomposition Catalyst. *Journal of Catalysis*, 29, 31-39, 1973.
- LECLÈRE, C.; CONTOUR, J. P.; PANNETIER, G. - Étude des Interactions se Produisant entre l'Iridium et l'Alumine dans un Catalyseur de Décomposition de l'Hidrazine. *Annales de Chimie*, 9, 221-230, 1974.
- MAUREL, R.; MENEZO, J-C; BARRAULT, J. - Décomposition de L'Hydrazine sur les Métaux du Groupe VIII et du Groupe I b. *Journal de Chimie Physique*, 9, 1221-1226, 1973.
- MORRISON, R.; BOYD, R. - *Química Orgânica*, 9<sup>a</sup> Edição, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1990.
- MORSE, P. M - Diatomic Molecules According to The Wave Mechanics. II. Vibrational Levels, *Physical Review*, 34, 57-64, 1929.
- PAULING, L. - Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals., 69, 542-553, 1946, s. n. t.
- PAULING, L. - Interatomic Distances and Their Relation to the Structure of Molecules and Crystals, s. n. t.
- RHODIN, T. N.; ERTL, G. - *The Nature of the Surface Chemical Bond*, Amsterdã, North-Holland, 1979.

- SHUSTOROVICH, E. - Activation Barrier for Adsorbate Surface Diffusion, Heat of Chemisorption, and Adsorbate Registry: Theoretical Interrelations. *Journal of American Chemical Society*, 106, 6479-6481, 1984 apud WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.
- SHUSTOROVICH, E - Dissociation Activation Barrier and Heat of Chemisorption: A Morse-Type Analytical Approach., *Surface Science*, 150, L115-L121, 1985.
- SHUSTOROVICH, E - Heat of Molecular Chemisorption From Bond-Order-Conservation Viewpoint: Why Morse Potentials are so Efficient., *Surface Science*, 181, L205-L213, 1987.
- SHUSTOROVICH, E. - Chemisorption Theory: In Search of the Elephant., *Accounts of Chemical Research*, 21, (5), 183-189, 1988.
- SHUSTOROVICH, E. - The Bond-Order Conservation Approach to Chemisorption and Heterogeneous Catalysis: Applications and Implications. *Advances in Catalysis*, 37, 101-163, 1990 apud WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.
- SHUSTOROVICH, E - Synthesis and Decomposition of Ammonia on Transition Metal Surfaces - Bond-Order Conservation- Morse-Potential Analysis - *Surface Science*, 259, L791-L796, 1991.
- SMITH, O. I.; SOLOMON, W. C. - Kinetics of Hydrazine Decomposition on Iridium Surfaces, *Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 374-378, 1982.
- SOMORJAI, G. A. - Chemistry in Two Dimensions: Surfaces, Nova York, Cornell Univ. Press, 1981.

- SUTTON, G. P.; ROSS, D. M. - Rocket Propulsion Elements: An Introduction to the Engineering of Rockets. 4<sup>a</sup> Edição, Nova York, John Wiley & Sons, 1976.
- TAYLOR, H. S. - *Procs. Roy. Soc. London*, A108, 105, 1925 apud WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.
- VALENÇA, G. P. - Decomposição Catalítica de Hidrazina: Teoria e Experiência. *Anais do 7º Seminário Brasileiro de Catálise.*, IBP, 1, Gramado/RS, 375, 1993.
- VAN VLACK, L. H. - *Princípios de Ciência dos Materiais.*, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, 1970.
- WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.
- WILHELMY, F. - *Ann. Phys.*, 81, 413, 499, 1850 apud WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.
- WOLFRAN, S. - *Mathematica: A system for Doing Mathematics by Computer.* 2<sup>a</sup> Edição, Nova York, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1991.
- YANG, K. H. e HOUGEN, O. A. - *Chem. Eng. Prog.*, 46, 146, 1950 apud WELLER, S. W - Kinetics of Heterogeneous Catalyzed Reactions. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 34, 3, 227-280, 1992.

**AUTHOR:** Jorge Eduardo de Medeiros

**TITLE:** Kinetics Analysis of Catalytic Decomposition of Hydrazine: Search for an Optimum Catalyzer.

**SUPERVISOR:** Dr. Gustavo Paim Valença

---

### ABSTRACT

This work presents a theoretical methodology based on the “*bond order conservation* and an *Morse potentials*” to obtain an optimum catalyst, as developed by Evgeny Shustorovich (1984). The method predicts the enthalpy of adsorption of molecules on solid surfaces as well as the activation energy for elementary catalytic steps of dissociation or recombination. The results obtained by the method present a good correlation when compared to experimental results. The results presented here allow the study of the reaction kinetics through the choice of an appropriate determining step and consequently the choice for an optimum catalyst.

The method was used to investigate the catalytic decomposition of hydrazine, a reaction used in satellite attitude control. However, the methodology used has a wide scope and may be used for any catalytic reaction. In particular, in the search for an optimum catalyst it is necessary to understand the steps of decomposition through the formation of reversibly adsorbed compounds. The search for an optimum catalysts may represent savings to the system as the catalyst used in the hydrazine is a 36% w/w of iridium supported on alumina and the market price of Iridium can be as high as 10 times that of gold.

The purpose of the present research is to obtain methodologies that will allow the planning in the study of catalytic reactions together with experimental results and analysis. This methodology must attend not only the case studied but also other catalytic reactions, in particular those where experiments are difficult to carry out.