UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

JORGE BENEDITO FREIRE JOFRE

Catalisadores de Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ Aplicados em Sistemas Propulsivos

Lorena – SP – Brasil
2008

JORGE BENEDITO FREIRE JOFRE

Catalisadores de Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ aplicados em sistemas propulsivos

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia
de Lorena da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Química

Área de Concentração: Processos Catalíticos e
Biocatalíticos.
Orientador: Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz

Lorena –SP
2008

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Jofre, Jorge Benedito Freire

Catalisadores de Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ aplicados em sistemas propulsivos. / Jorge Benedito Freire Jofre; orientador Gilberto Marques da Cruz.-- 2008

98 f: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Catalisadores 2. Irídio 3. Rutênio 4. Alumina 5. Sistemas propulsivos 6. Satélites. I. Título.

66.097.3 - CDU

DEDICATÓRIA

Aos meus queridos,
Pais, esposa e filhos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz, pela orientação e dedicação ao idealismo científico.

Ao Dr. Turíbio Gomes Soares Neto, pela co-orientação, dedicação e suporte freqüentes durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Demétrio de Bastos Netto, pelo grande esforço e dedicação ao INPE e ao LCP.

Aos pesquisadores do LCP/INPE: Dr. José Augusto Jorge Rodrigues e Dra. Mariza Aparecida Zacarias, pela cessão do suporte alumina, de vital importância para realização deste trabalho.

Ao Dr. David dos Santos Cunha, pelas valiosas informações.

Aos técnicos especializados do LCP/INPE: Tertulino, Jorge Damião, Maria Aparecida pela amizade e auxílio durante o desenvolvimento experimental.

À Jalusa e à Larissa pela ajuda nas contagens das partículas de MET e à Sayuri pelas incansáveis análises de Fisissorção de N_2 . À Eveline pela ajuda da arte final.

Ao Marcelo Renato Anselmo pelos gráficos dos testes em micropropulsor.

À Equipe do BTSA pelos exaustivos testes em micropropulsor.

Aos amigos do LCP, ao seu Otávio e aos vigilantes Armando e Rogério.

Ao laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE pela utilização de suas instalações, sem as quais este trabalho não poderia ser realizado.

À Escola de engenharia de Lorena pela oportunidade de realização deste mestrado.

Aos chefes e professores do Departamento de Engenharia Química de EEL/USP pela valiosa colaboração.

À Fátima e às secretárias do Dequi, que me mantiveram atento aos compromissos acadêmicos.

À Fapesp pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não poderia se concretizar.

A Deus, pela paciência e serenidade...

RESUMO

JOFRE, J. B. F. **Catalisadores de Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ aplicados em sistemas propulsivos**. 2008. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2008.

Catalisadores de Ir/Al₂O₃, Ir-Ru/ Al₂O₃ e Ru/ Al₂O₃ com teores metálicos próximos a 30% em peso, foram preparados em vinte etapas de impregnação utilizando-se uma alumina sintetizada no LCP/INPE como suporte. Os catalisadores de Ir e Ir-Ru foram preparados a partir de soluções contendo precursores metálicos clorados pelo método de impregnação incipiente. Os catalisadores de Ru foram preparados a partir de dois precursores metálicos: um clorado e um precursor orgânico. Neste caso, o catalisador originado do precursor clorado foi preparado por impregnação incipiente, enquanto que o catalisador originado do precursor orgânico foi preparado pelo método de impregnação por excesso de volume. Todos os catalisadores foram caracterizados antes e depois dos testes em micropropulsor pelas técnicas: absorção atômica, para a determinação do teor metálico; fisissorção de nitrogênio, para determinações de área específica e distribuição do volume de mesoporos; quimissorção de hidrogênio e MET, para determinações da dispersão e do diâmetro médio das partículas metálicas (d_{QH} e d_{MET}). Os catalisadores foram testados na reação de decomposição de hidrazina em micropropulsor e comparados com o catalisador comercial Shell 405. Os resultados mostraram que os catalisadores contendo Ir apresentaram desempenho similar ao catalisador comercial e que os catalisadores de Ru não devem ser usados em partidas frias.

Palavras chave: Catalisadores. Iridio. Rutênio. Alumina. Sistemas propulsivos. Satélites.

ABSTRACT

JOFRE, J. B. F. **Ir-Ru/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts used in thruster system propulsivos.** 2008. 89f. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, 2008.

Ir/Al₂O₃, Ir-Ru/ Al₂O₃ and Ru/ Al₂O₃ catalysts with metallic loading of c. a. 30 %wt., were prepared in twenty impregnation steps using an alumina synthesized at LCP/INPE as support. The Ir and Ir-Ru catalysts were prepared from metallic chloride precursors solutions by incipient impregnation method. The Ru catalysts were prepared from two metallic different precursors: a chloride precursor and an organic precursor. In this case, the catalyst originated from the chloride precursor was prepared by the incipient impregnation method, while the catalyst originated from the organic precursor was prepared by volume excess impregnation method. All the catalysts were characterized before and after the microthruster tests by the following techniques: atomic absorption, for metallic content determination; nitrogen physisorption, for specific area and mesoporous volume distribution; hydrogen chemisorption and TEM, for dispersion and metallic particles average diameter (d_{QH} and d_{MET}). The catalysts were tested by the hydrazine decomposition reaction in microthruster and compared with commercial catalyst Shell 405. The results showed that the performance of Ir catalysts are similar to the commercial ones and the Ru catalysts should not be used in cold startups.

Key Words: Catalysts. Iridium. Ruthenium. Alumina. thruster System. Satellite

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema de um Sistema Micropropulsivo a Monopropelente Hidrazina.....	13
Figura 2 - Micropropulsor de 5N da Fibraforte.....	13
Figura 3 - Dimensões do Micropropulsor de 5N da Fibraforte.....	14
Figura 4 - Dispositivo de Controle da Massa da Solução de Impregnação	38
Figura 5 - Célula de Impregnação/Redução.....	38
Figura 6 - Dispositivo de Impregnação por excesso de volume.....	39
Figura 7 - Dispositivo de Redução Portátil.....	40
Figura 8 - Dispositivo de Redução Fixo.....	41
Figura 9 - Aparelho de Adsorção pelo Método Estático.....	47
Figura 10 - Análise termogravimétrica do catalisador 2% Ru/Al ₂ O ₃ , preparado a partir do Precursor acetilacetato de rutênio.....	52
Figura 11 - Evolução da área específica dos catalisadores.....	55
Figura 12 - Gráfico da distribuição do volume de poros dos catalisadores antes dos testes.....	57
Figura 13 - Gráfico da distribuição do volume de poros do 2-Ir-Ru/C em função do número de impregnações.....	59
Figura 14 - Gráfico da distribuição do volume de poros do 3-Ir/C em função do número de impregnações.....	60
Figura 15 - Gráfico da distribuição do volume de poros do 4-Ru/NC em função do número de impregnações.....	61
Figura 16 - Micrografia do catalisador 1-Ru/C.....	64
Figura 17 - Micrografia do catalisador 2-Ir-Ru/C.....	65
Figura 18 - Micrografia do catalisador 4-Ru/NC.....	66
Figura 19 - Histograma dos catalisadores 1-Ru/C, 2-Ir-Ru/C, 4-Ru/NC.....	67
Figura 20 - Gráfico da distribuição do volume de poros dos catalisadores após os testes..	68
Figura 21 - Histograma dos catalisadores 1-Ru/C e 2-Ir-Ru/C, obtidos após os testes no propulsor.....	77
Figura 22 - Perfil da distribuição do tamanho das partículas, antes e após os testes.....	78

Figura 23 - Temperatura na câmara catalítica durante acionamento contínuo com partida a quente.....	80
Figura 24 – Disparos frios pulsados, 100 ms ON e 900 ms OFF, janela 10 s.....	84
Figura 25 – Disparos frios pulsados, 100 ms ON e 900 ms OFF, janela 2 s.....	84
Figura 26 – Disparos frios pulsados, 100 ms ON e 900 ms OFF, janela 0,5 s.....	85
Figura 27 – Disparos frios pulsados, 500ms ON e 500 ms OFF, janela 10 s.....	85
Figura 28 – Disparos quentes contínuos, janela 0,2 s.....	86

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Nomenclatura dos catalisadores.....	40
Tabela 2 - Ensaio do catalisador 2-Ir-Ru/C.....	48
Tabela 2 - Ensaio do catalisador 2-Ir-Ru/C.....	48
Tabela 4 - Ensaio do catalisador 4-Ru/NC.....	49
Tabela 5 - Ensaio do catalisador 3-Ir/C (início).....	49
Tabela 5 - Ensaio do catalisador 3-Ir/C (conclusão).....	50
Tabela 6 - Teores metálicos determinados por gravimetria.....	52
Tabela 7 - Teores metálicos determinados por absorção atômica antes dos testes.....	53
Tabela 8 - Evolução da área específica em função do número de impregnações.....	54
Tabela 9 - Áreas específicas dos catalisadores antes dos testes.....	55
Tabela 10 - Distribuição do volumes de poros dos catalisadores antes dos testes.....	57
Tabela 11 - Distribuição do volumes de poros do catalisador 2-Ir-Ru/C antes do teste.....	58
Tabela 12 - Distribuição do volumes de poros do catalisador 3-Ir/C antes do teste	59
Tabela 13 - Distribuição dos volumes de poros dos catalisador 4-Ru/NC antes do teste....	60
Tabela 14 – Características dos catalisadores determinados a partir das medidas de quimissorção de hidrogênio antes dos testes em propulsor.....	62
Tabela 15 – Distribuição dos diâmetros das partículas antes do teste.....	63
Tabela 16 - Comparação dos diâmetros médios das partículas metálicas antes do teste, obtidos por quimissorção de H ₂ (d _{QH}) e por MET (d _{MTE}).....	68
Tabela 17 - Teores metálicos determinados por absorção atômica após os testes.....	69
Tabela 18 - Perda de massa de catalisador durante os testes no propulsor.....	70
Tabela 19 - Áreas específicas dos catalisadores após os testes.....	70
Tabela 20 - Comparação das áreas específicas dos catalisadores antes e após os testes.....	70

Tabela 21 - Distribuição do volume de poros dos catalisadores antes e após os testes.....	72
Tabela 22 - Comparação dos volumes de poros dos catalisadores antes e após os testes...	73
Tabela 23 - Quimissorção de hidrogênio após os testes.....	75
Tabela 23 - Quimissorção de hidrogênio após os testes.....	76
Tabela 25 - Comparação entre a dispersão e diâmetro de partícula antes e após os testes..	76
Tabela 26 - Distribuição dos diâmetros das partículas após o teste.....	78
Tabela 27 - Evolução de d_{MET} durante os testes em propulsor.....	79

Lista de Siglas

AEB – Agência Espacial Brasileira

ATD – Análise Termogravimétrica

CBERS – Satélite Sino-Brasileiro de Recursos Terrestre

CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure

FTIR - Fourier Transform InfraRed

ICP - Espectrometria de Emissão atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LCP – Laboratório Associado de Combustão e Propulsão

LIT – Laboratório de Integração e teste

NASA - National Aeronautics and Space Administration

NIST - National Institute of Standards and Technology

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RBC – Rede Brasileira de Calibração

RTP – Redução a Temperatura Programada

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	14
1.2 O SISTEMA MICROPROPULSIVO.....	15
1.3 OS CATALISADORES.....	18
1.4 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO CATALISADOR EM SISTEMA MICROPROPULSIVO.....	20
1.5 A DEGRADAÇÃO DO CATALISADOR.....	21
1.6 OBJETIVOS E METAS.....	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL.....	23
2.1.1 Sistemas de Ir.....	23
2.1.2 Sistemas de Ru.....	25
2.1.3 Sistemas de Ir-Ru.....	31
2.2 TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO INPE.....	35
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	38
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	38
3.1.1 O Suporte.....	38
3.1.2 Catalisadores Ir/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ – Precursores Clorados.....	39
3.1.3 Catalisador Ir-Ru/Al₂O₃ – Precursores Clorados.....	39
3.1.4 Catalisador Ru/Al₂O₃ – Precursor não Clorado.....	39
3.1.5 Dispositivo de Controle de Massa da Solução de Impregnação (Precursores Clorados).....	40

3.1.6 Dispositivo de Impregnação (Precursor não Clorado).....	41
3.1.7 Dispositivo de Redução/Calcinação.....	42
3.1.8. Nomenclatura dos Catalisadores.....	43
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	44
3.2.1. Análise Termogravimétrica.....	44
3.2.2 Gravimetria.....	44
3.2.3 Análise Química Elementar de Metal.....	45
3.2.4 Perda de Massa de Catalisador Após o Teste em Micropropulsor.....	45
3.2.5 Área Específica.....	46
3.2.6 Distribuição do Tamanho de Poros.....	46
3.2.7 Quimissorção de H₂.....	47
3.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	48
3.2.9 Reação de Decomposição da Hidrazina em Micropropulsor.....	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES ANTES DOS TESTES.....	54
4.1.1 Determinação da Temperatura de Decomposição do Acetilacetato de Rutênio.....	54
4.1.2 Determinação do Teor Real Metálico.....	55
4.1.2.1 Gravimetria.....	55
4.1.2.2 Análise Química Elementar de Metal.....	56
4.1.3 Evolução da Área Específica Durante as Etapas de Impregnação.....	56
4.1.4 Evolução da Distribuição do Volume de Poros por Faixas de Diâmetros de Poros Durante as Etapas de Impregnação.....	59
4.1.5 Quimissorção de H₂.....	64

4.1.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	66
4.2 CACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES APÓS OS TESTES NO PROPULSOR.....	72
4.2.1 Determinação do Teor Real Metálico.....	72
4.2.2 Perda de Massa de Catalisador.....	72
4.2.3 Área Específica.....	73
4.2.4 Distribuição do Tamanho de Poros.....	75
4.2.5 Quimissorção de H₂.....	77
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	79
4.3. REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DA HIDRAZINA EM MICROPROPULSOR....	83
5 CONCLUSÕES.....	90
6 REFERÊNCIAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Desde que a União Soviética lançou o primeiro satélite artificial em 4 de outubro de 1957, o Sputnik, vislumbrou-se uma nova perspectiva no conhecimento humano: a conquista do espaço. Em fevereiro de 1958 os Estados Unidos colocaram o Explorer em órbita da terra. A partir de então se iniciou a “corrida espacial” liderada por essas duas potências mundiais.

Os satélites necessitam de dispositivos capazes de promover ajustes em sua órbita e também o controle de atitude. O ajuste na correção de órbita se faz logo após o VLS (veículo lançador de satélite) ejetar o satélite, com o objetivo de promover a circularização da órbita. Já o controle de atitude visa principalmente direcionar os painéis do satélite para o sol e as antenas e câmeras para a Terra. Esses dispositivos, em seu conjunto, são chamados de sistema micropropulsivo, o qual será abordado no item 1.2. Ele é composto por pequenos motores onde o propelente clássico utilizado é a hidrazina, N_2H_4 , que se decompõe em presença de um catalisador (normalmente irídio depositado sobre alumina), produzindo nitrogênio, hidrogênio e amônia e elevando a temperatura do sistema até próximo de 1373 K (HUGUIER, 1971).

O programa espacial brasileiro teve início em 1979 com a Missão Espacial Completa Brasileira (MECB). Os satélites desenvolvidos dentro desse programa foram os SCD-1 e 2, de coleta de dados ambientais, lançados, respectivamente, em 1993 e 1998. Além disso, uma parceria bem sucedida com a China, permitiu o lançamento do CBERS-1, em 1999, seguido do CBERS-2, lançado em 2003, e o CBERS-2b, lançado em setembro de 2007, todos de observação da Terra (AEB, s.d.). Nesse contexto, em 1982, o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE formou o grupo de catálise heterogênea no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - LCP em Cachoeira Paulista – SP, que deu início às pesquisas para desenvolver um catalisador similar ao comercial, usado pela NASA. Em 2005, de uma parceria bem sucedida entre o LCP/INPE e a empresa Fibraforte resultou a qualificação de um propulsor a monopropelente hidrazina de 5N e a de um catalisador similar ao comercial americano, denominado LCP-33R, efetivando assim uma conquista muito importante para a independência tecnológica do Brasil na área espacial (SALLES et al., 2005a, 2005b).

1.2 O SISTEMA MICROPROPULSIVO

O objetivo de utilizar um sistema micropropulsivo num satélite é permitir operações de correções em sua atitude e órbita. O controle de atitude visa principalmente direcionar os painéis solares do satélite para o sol, que é sua fonte de energia, e também posicioná-lo com as antenas e câmeras voltadas para a terra. Por sua vez, a correção de órbita se faz necessária, pois no momento em que o veículo lançador ejeta o satélite, o mesmo é lançado numa órbita elíptica ao redor da terra, havendo a necessidade constante de pequenas correções no seu posicionamento para que o satélite se mantenha em órbita circular. Em função da missão a ser cumprida pelo satélite, podem ser utilizados vários tipos de sistemas micropropulsivos: gás frio, monopropelentes e bipropelentes líquidos, propelentes sólidos, etc. (INPE, s.d.). A grande maioria dos satélites de médio e grande porte utiliza sistemas a monopropelentes ou bipropelentes líquidos. O LCP iniciou seus trabalhos em propulsão líquida no início da década de 80, através do projeto, construção e testes de protótipos de sistemas a mono e bipropelentes. Sistemas monopropelentes possuem apenas um único combustível empregado, em sua maioria, a hidrazina anidra, cuja decomposição em gases quentes ocorre em um leito catalítico, gerando o empuxo necessário através da expansão destes gases por uma tubeira (SOARES NETO, 1998).

Na Figura 1 pode-se visualizar o esquema de um sistema micropropulsivo a monopropelente N_2H_4 , com os seus principais componentes. O sistema consiste basicamente de um reservatório, contendo o monopropelente (hidrazina) e o gás pressurizante (He), tubulações, eletroválvulas (acionadas por computador) e o corpo do micropropulsor que contém o catalisador. A hidrazina é mantida pressurizada no reservatório, sendo injetada no leito catalítico do propulsor quando a eletroválvula é acionada. Um sistema de injeção por vários capilares atomiza a hidrazina, permitindo desta forma que a mesma entre rapidamente em contato com a superfície do catalisador. Na região do propulsor próxima ao injetor ocorre a vaporização da hidrazina, através do próprio calor liberado pela sua decomposição inicial. Na região seguinte, o leito catalítico, dá-se a decomposição catalítica do monopropelente e, mais adiante, com o aumento da temperatura, o processo de decomposição passa a ser térmico, enquanto numa quarta região (subsequente) pode ocorrer a decomposição catalítica do amoníaco (PRICE; EVANS, 1968).

As figuras 2 e 3 apresentam os desenhos do projeto de um micropropulsor de 5N desenvolvido e confeccionado pela empresa Fibraforte para avaliação de desempenho dos catalisadores deste

Figura 3 - Dimensões do micropropulsor de 5N da Fibraforte

1.3 OS CATALISADORES

Dentre os principais componentes de um sistema micropropulsivo, destaca-se o catalisador. Cunha (1995) apresentou um breve histórico sobre o desenvolvimento de sistemas micropropulsivos, dando ênfase aos estudos realizados no Jet Propulsion Laboratory (JPL), onde foi preparado o primeiro catalisador, capaz de decompor a hidrazina. À base de Fe-Ni-Co/Al₂O₃, o inconveniente deste sistema catalítico era a necessidade de seu pré-aquecimento. Maurel et al. (1973,1974) desenvolveram trabalhos, visando comparar as atividades específicas de diversos metais de transição na decomposição de hidrazina em fase vapor. A ordem decrescente de atividade obtida, normalizada por grama de metal, foi Ir > Rh > Ni = Pt = Co = Ru > Pd = Ag = Cu. Além disso, esses autores também compararam a seletividade na reação de decomposição de hidrazina, admitindo que a decomposição pode ocorrer através de duas reações em paralelo:

A seletividade foi definida como a razão entre a velocidade da reação (1) e a soma das velocidades das duas reações. Pt, Pd e Rh apresentaram alta seletividade para a reação (1), enquanto Ir, Ru e os outros metais apresentaram alta seletividade para reação (2). A característica de baixa seletividade para a reação (1), apresentada pelo Ir, é desejável para um sistema propulsivo, pois a reação (2) é bem mais exotérmica produzindo gases mais quentes e com maior capacidade de empuxo (MAUREL et. al., 1973). No entanto, existem algumas aplicações em que se necessita uma maior produção de gás, como, por exemplo, nos sistemas de emersão de submarinos. Nestes casos, deve-se utilizar um metal que seja mais seletivo para a reação (1).

O desenvolvimento do catalisador Shell 405 (Ir/Al₂O₃) representou um verdadeiro marco tecnológico no emprego da hidrazina em sistemas micropropulsivos utilizados em satélites. De acordo com Armstrong et al. (1978a), este tipo de catalisador é o único capaz de decompor espontaneamente a hidrazina no estado líquido e a baixa temperatura (275 K), de maneira reprodutível. Em particular, a capacidade de decompor a hidrazina a baixas temperaturas é de extrema importância, no caso do sistema de aquecimento do satélite estar defeituoso ou inoperante. Tais propriedades fazem com que sistemas monopropelentes de hidrazina operados com catalisadores de Ir/Al₂O₃ sejam extremamente simples e apresentem alto grau de confiabilidade, quando comparados a sistemas bipropelentes. Nestes últimos, as reações ocorrem

entre compostos fortemente oxidantes e redutores, os quais são chamados de pares hipergólicos, de mais difícil controle. Atualmente, catalisadores de irídio suportado sobre alumina são utilizados para micropropulsão, por serem os mais ativos na decomposição de hidrazina. Ao menos até o ano de 2002, o melhor catalisador de Ir/Al₂O₃ (com fins propulsivos) foi o Shell 405, produzido pela Shell Chemical Inc. – USA. Após esta data a Shell deixou de produzir este catalisador e transferiu a produção para a Aerojet, sendo então tal catalisador renomeado para S405. A Aerojet declarou que as características do S405 seriam idênticas às do Shell 405, que é constituído de uma alumina porosa, impregnada com um teor de metal de aproximadamente 30%. Uma distribuição uniforme do metal sobre a superfície do suporte é obtida devido ao método empregado na preparação do catalisador, que consiste de cerca de vinte impregnações com solução precursora de Ir (H₂IrCl₆), intercaladas por secagens ao ar, com uma redução sob fluxo de hidrogênio no final do processo. As partículas metálicas depositadas sobre o suporte apresentam diâmetros médios de 2 nm, estando uniformemente separadas umas das outras num raio médio de 50 nm e sendo resistentes à sinterização (ARMSTRONG et al., 1978b).

Os primeiros catalisadores de Ir/Al₂O₃ foram desenvolvidos pela Shell para atender especificações de emprego modestas, ou seja, permitir 10 partidas a frio (sem necessidade de pré-aquecimento do leito catalítico), disparos de 50 a 180 segundos de duração e tempo de resposta à injeção da hidrazina de 100 ms (SCHMIDT, 1984). Posteriormente, o catalisador Shell 405 ABSG (ARMSTRONG et al., 1978a) foi aperfeiçoado, sendo que o seu suporte (alumina RA-1) foi calcinado e previamente submetido a impactos sob fluxo de ar ou água. Este catalisador permite centenas de partidas a frio (293 K) sem significativa degradação mecânica (pelo menos para 100 partidas a frio), mais de um milhão de pulsos com partidas a quente (373 K), tempo de resposta do início da decomposição da hidrazina menor que 10 ms e tiros contínuos de várias horas (SCHMIDT, 1984). Este material continua sendo o melhor para aplicações em micropropulsão de satélites, principalmente pelas excelentes características do seu suporte alumina, que apresenta ótima cristalinidade e altas resistências mecânica e térmica sob as drásticas condições na decomposição da hidrazina.

Além do catalisador Shell 405 ABSG, merecem ser citados os catalisadores desenvolvidos por outros países, como a França e a Alemanha. A série de catalisadores Ir/Al₂O₃ desenvolvida pelos franceses foi denominada CNESRO. Dentre estes, o material CNESRO III apresentou um bom desempenho em testes realizados em propulsores de 3,3 Newtons de empuxo (PFEIFFER,

1976); tendo sido empregado durante 145.000 s de funcionamento, com 380.000 pulsos quentes e 447 partidas a frio. Este catalisador foi preparado através de três impregnações sucessivas com solução de H_2IrCl_6 , cada uma delas seguida de secagem e redução. Tal método de preparação se diferencia daquele do CNESRO I, preparado por coprecipitação de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Ir}(\text{OH})_4$ (PANNETIER, 1983), o qual não apresentou bons resultados (PANNETIER, 1983; SCHMIDT, 1984). Por sua vez, a Alemanha também procurou desenvolver catalisadores similares ao Shell 405 (HARTUNG, 1974; SCHMIDT, 1984). O catalisador alemão produzido pela Kalichimie AG, denominado de KC 12 G, apresentou um bom desempenho em propulsores de 2 N, sendo que a instabilidade de pressão de câmara variou de 4% a 7% após 200 partidas a frio. Resultados de testes de laboratório mostraram que este catalisador apresentou valores de área específica total, volume de poros e resistência mecânica similares aos do Shell 405.

1.4 PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO CATALISADOR EM SISTEMA MICROPROPULSIVO

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

- deve ser capaz de decompor a hidrazina a baixa temperatura (275 K);
- ser resistente a altas temperaturas, pois o leito catalítico chega a atingir temperaturas da ordem de 1373 K, quando dos disparos contínuos com tempo de duração prolongado;
- permitir centenas de partidas a frio (293 K) e milhões de pulsos com partidas a quente (373 K);
- apresentar baixo tempo de resposta ao início da decomposição da hidrazina (da ordem de 10 ms), após o seu contato com o catalisador;
- possuir um suporte que apresente grande volume de micro e macroporos interligados (para facilitar a saída dos gases produzidos), uma elevada área específica total (para uma boa distribuição da fase ativa metálica) e resistências térmica e mecânica, importantes para que o catalisador possa suportar as condições mais severas e
- conter um elevado teor metálico, o qual evita que a hidrazina líquida penetre profundamente no grão do catalisador. Caso contrário, pode haver uma quebra dos grãos do catalisador, devida ao aumento súbito da pressão dentro dos seus poros. Este fenômeno pode ocorrer no início da decomposição, com catalisadores que apresentam baixa atividade catalítica. Além disso, o elevado teor do metal favorece a dissipação do calor no interior dos grãos do catalisador, pois as reações (1)

e (2) são altamente exotérmicas, bem como esse elevado teor metálico aumenta a resistência mecânica do suporte e a capacidade de decompor N_2H_4 , mesmo após uma perda de metal por erosão.

1.5 A DEGRADAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador que possuir as propriedades desejadas apresentadas no item 1.4, certamente apresentará uma grande resistência à sua degradação durante o período de vida útil do satélite, que pode ultrapassar sete ou mais anos. Segundo Schmidt (1984), três fenômenos são causas principais da degradação do catalisador e, por conseguinte, diminuem o tempo de vida útil do micropropulsor e do satélite como um todo:

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

- quebra dos grãos do catalisador devida a um aumento rápido da pressão no interior dos mesmos. Caso o metal esteja preferencialmente depositado no interior dos poros, a hidrazina no estado líquido penetra pelos poros e, ao contato com o metal, sua decomposição em gases gera uma grande pressão no interior do grão. Por outro lado, se houver uma preponderância de metal externamente ao grão, a decomposição da hidrazina ocorrerá predominantemente fora dos grãos, mas poderá ocorrer a formação de um gradiente de temperatura no interior do grão, devido à decomposição da hidrazina na superfície externa. Portanto, a boa distribuição do metal é fundamental, evitando gradientes térmicos e a penetração da hidrazina líquida no interior dos poros

em maior profundidade, pois neste caso a pressão resultante da decomposição de hidrazina no seu interior supera a pressão capilar, ejetando o líquido para fora dos poros; e

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

1.6 OBJETIVOS E METAS

O Presente trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar novos catalisadores Ru/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃ e testá-los na decomposição de hidrazina em propulsores, tendo como suporte uma alumina desenvolvida pelo grupo de catálise do LCP/INPE. A justificativa para a proposição deste trabalho se ampara no fato de que o precursor de rutênio é cerca de 6 vezes mais barato do que o do irídio, podendo substituir parcialmente ou completamente o irídio em missões de curta duração. Outro aspecto fundamental é de se ter disponível, para preparação desses novos catalisadores, uma alumina com característica semelhante àquela apresentada pela alumina do catalisador Shell 405.

Para alcançar o objetivo proposto, um conjunto de metas foi traçado e está relacionado a seguir:

- preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ com teores totais de 33% do metal, preparados com precursores clorados e não clorados;

- preparação e caracterização de um catalisador Ir/Al₂O₃, também com 33% em massa, a ser utilizado como referência;

- avaliação do desempenho dos catalisadores na reação de decomposição de hidrazina, em um sistema micropropulsivo colocado em câmara de vácuo. Neste caso o objetivo é verificar a influência dos diferentes precursores sobre os comportamentos dos catalisadores no micropropulsor, comparando-os também com o do catalisador comercial Shell 405 e escolher o precursor mais adequado e

- caracterização dos catalisadores, após os testes em micropropulsor, para estudar a evolução de suas propriedades texturais, e comparar tal evolução com aquela do catalisador comercial.

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

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

2.1.1 Sistemas de Ir

Bozon-Verduraz et al. (1976) estudaram, usando UV-Visível, as diferentes etapas da preparação de catalisadores de Ir suportados em Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 e MgO . Os métodos de preparação empregados foram o de troca iônica e o da impregnação incipiente com solução de H_2IrCl_6 . A natureza dos complexos superficiais obtidos mostrou ser dependente do teor de irídio, da concentração de HCl na solução de impregnação, do tipo de suporte e da temperatura de secagem. Para determinadas condições experimentais, a presença de complexos superficiais do tipo IrCl_6^{3-} e IrCl_6^{2-} foi constatada pelos espectros característicos de suas bandas.

Lima (1978) preparou catalisadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a fim de comparar os métodos de preparação por troca iônica e por impregnação incipiente, utilizando aluminas porosas γ / η com elevadas áreas específicas ($200\text{-}250\text{m}^2/\text{g}$). O autor concluiu que os métodos de troca iônica e de impregnação incipiente levaram a resultados semelhantes de dispersão, para um mesmo teor metálico. Concluiu também que para uma única etapa de impregnação a dispersão diminuiu com o aumento do teor metálico. O autor sugere que é preferível introduzir grandes quantidades de metal em várias etapas de impregnação.

Bureau-Tardy et al. (1978) prepararam catalisadores de $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pelos métodos de troca iônica e por impregnação incipiente, a partir de solução precursoras de H_2IrCl_6 com acidez livre de 2N de HCl , usando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com valores de irídio de $1,6\%$ a $4,0\%$. Os autores verificaram que catalisadores não reduzidos, preparados por impregnação, indicavam a presença de Ir(IV) que não haviam sofrido redução a Ir(III) e que no caso de catalisadores preparados por troca iônica, não

reduzidos, ocorreu uma redução parcial de Ir(IV) a Ir(III). Para os dois métodos, catalisadores reduzidos a 573K sob H_2 não apresentavam Ir(IV). Observou-se que catalisadores preparados por impregnação foram mais facilmente reduzidos e apresentaram uma melhor dispersão.

Kip et al. (1986) prepararam catalisadores Ir/ Al_2O_3 e Ir/ SiO_2 , pelo método da impregnação incipiente a partir de solução de $IrCl_3$, com teores de Ir variando entre 0,4 a 7,0%. Os resultados da caracterização por quimissorção de H_2 e CO mostraram que o metal estava 100% disperso nos catalisadores suportados sobre alumina, enquanto os suportados em sílica variavam de 50 a 100% de dispersão. Essa diferença, segundo os autores, se deve à adsorção da solução $IrCl_3$ sobre o suporte. Também foi verificado que ao colocar apenas alumina em contato com a solução, o pH variou de 1,9 a 4,9, enquanto para a sílica o pH permaneceu constante em 1,9. Os autores propuseram um mecanismo no qual os grupos de OH da alumina sofrem protonação durante a impregnação, formando sítios de adsorção para os complexos aniônicos de Ir, provavelmente $[IrCl_3(H_2O)_2(OH)]$. As análises de RTP mostraram que a redução começa a 323K para os dois suportes, enquanto o consumo máximo de H_2 ocorreu entre 473K e 483K com os catalisadores suportados em sílica e entre 413K e 433K com os suportados em alumina.

Kampers et al. (1990) utilizaram técnicas de EXAFS com o intuito de investigar a morfologia das partículas de Ir. Para catalisadores de Ir/ γ - Al_2O_3 com partículas de diâmetro igual a 0,9 nm, as quais contêm 12 átomos de metal, os autores propuseram que as mesmas apresentam-se na forma de semiesfera quando em atmosfera de H_2 . No entanto, sob vácuo a 623K essas partículas evoluem para a forma de placas (“raft”), demonstrando dessa forma uma forte ligação entre o irídio e a alumina.

Falcão (1989) preparou catalisadores Ir/ Al_2O_3 com teores metálicos compreendidos entre 4,0 e 30,0% em peso, utilizando solução de H_2IrCl_6 com 1N de acidez livre. Um estudo de descloração dos catalisadores revelou que é relativamente fácil a retirada do cloro no caso de catalisadores com 11% ou mais de Ir, chegando a descloração de 98% após a redução a 673K. Porém, para catalisadores com 4% de metal é necessária uma temperatura de 1073K para obter um resíduo de 1,7% (p/p) de cloro.

Cruz et al. (1989a) prepararam catalisadores Ir/ Al_2O_3 entre 4,4% a 31,1% de metal, utilizando impregnações sucessivas com solução de $H_2IrCl_6 \cdot xHCl$, sendo x a normalidade que variou de 0,01N a 3,0N. Os autores concluíram que o aumento da acidez livre conduz a uma diminuição da área específica e metálica. Verificaram também que uma acidez livre de 3N foi responsável por uma forte ataque ao suporte e que uma acidez de 0,01N favoreceu a passagem de Ir(IV) para

Ir(III), mesmo antes da impregnação, aumentando a dispersão do metal mas dificultando sua redução a baixas temperaturas. Desta forma os autores sugeriram o emprego de uma acidez intermediária.

Cruz e Cunha (1989) completaram o estudo citado anteriormente, caracterizando os catalisadores por MET e quimissorção de H_2 . Devido aos mesmos valores de tamanho médio das partículas metálicas encontrados entre todos os catalisadores estudados, os autores concluíram que a acidez livre não afeta a dispersão nem o teor de cloro residual (cerca de 2% em peso) presentes nos catalisadores, após redução a 673K por 4h.

Cunha (1995) preparou catalisadores de Ir/ Al_2O_3 e Ir/ SiO_2 pelo método das impregnações sucessivas incipientes, com teores variando entre 1% e 30% de metal. Utilizando diferentes técnicas de caracterização o autor chegou as seguintes conclusões:

- a MET apresentou uma distribuição uniforme das partículas metálicas para os catalisadores de Ir/ Al_2O_3 , quaisquer que tenham sido o teor de Ir e o número de impregnações, ficando evidente a ocorrência de uma impregnação com interação com o suporte;

- para os catalisadores de Ir/ SiO_2 , o aumento do teor de metal ocasionou um crescimento acentuado do diâmetro médio das partículas metálicas, sugerindo que se trata de uma impregnação sem interação com o suporte, onde predominaria a deposição de metal sobre metal e

- para catalisadores Ir/ Al_2O_3 com teores metálicos menores ou iguais a 4%, uma calcinação sob fluxo de O_2 efetuada antes de uma redução sob fluxo de H_2 ocasionou uma maior dispersão do metal.

2.1.2 Sistemas de Ru

Lin et al. (2007) prepararam catalisadores de rutênio isento de cloro residual através da redução do $RuCl_3$ por hidrazina para uso em síntese da amônia. O suporte alumina foi impregnado com $RuCl_3$ em solução aquosa na temperatura ambiente. Após secagem a 393 K por 3 horas, o catalisador foi colocado sob agitação em uma solução de 0,1M de KOH com diferentes concentrações de hidrazina. Os catalisadores foram caracterizados por MET, difração de raios-X e quimissorção de CO. Foi observada maior atividade nos catalisadores preparados por redução com hidrazina do que nos catalisadores reduzidos com hidrogênio. O tamanho de partícula e a dispersão do catalisador, reduzido com hidrazina, foram dependentes da razão molar

hidrazina/rutênio, influenciando assim a atividade do catalisador Ru/Al₂O₃. O catalisador mais promissor foi obtido quando a razão hidrazina/rutênio (mol/mol) ficou na faixa de 1 a 3. Observações desse estudo sugerem que a redução com hidrazina é mais interessante que o método de redução com hidrogênio e poderia ser usada para a preparação de catalisador de rutênio suportado sobre óxidos livre de cloro.

Soares Neto (1998) preparou catalisadores Ir/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ com teores metálicos totais compreendidos entre 2 e 30% em peso, utilizando como precursores soluções de H₂IrCl₆ e RuCl₃. Os catalisadores contendo 30% de metal foram caracterizados antes e após os testes em micropropulsor, através de medidas de área específica total, medidas de diâmetro de partículas metálicas, a partir de dados de MET, quimissorção de H₂, entre outras. Os resultados de frequência de rotação (FR), obtidos na reação de hidrogenação do benzeno a 60°C, sobre catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ antes de seu emprego em micropropulsores, e calculados com base nos números de sítios ativos fornecidos pelas medidas de quimissorção de H₂, foram muito elevados. Tal fato pode ser atribuído à interferência do cloro residual na quantificação dos sítios ativos de Ru, e conseqüentemente, nas medidas cinéticas de frequência de rotação. Após uso no micropropulsor de 2N, onde as condições de temperatura, pressão e ação redutora são extremas, as medidas de quimissorção de H₂ indicaram ter ocorrido um aumento aparente da dispersão de Ru, quer no catalisador monometálico, quer nos bimetálicos, contrariamente ao que ocorreu com o catalisador de Ir, o qual apresentou um aparente crescimento das partículas. Apesar de, para todos os catalisadores, ter havido perda de massa metálica e uma ligeira sinterização, o aumento aparente da dispersão de Ru deve ser imputado à maior remoção do cloro, já que as medidas de MET mostraram claramente não haver variação significativa dos diâmetros médios de partícula provocada pelos testes em micropropulsor.

Mieth e Shwarz (1989a) prepararam catalisadores Ru/Al₂O₃, utilizando os métodos de impregnação úmida e impregnação seca. Os precursores metálicos utilizados foram nitrosilnitrato de Ru e RuCl₃, espécies cloradas de Ru(III)/Ru(IV) ou misturas de complexos Hidrazina-Ru(II). Os autores estavam interessados em determinar os efeitos do cloro residual sobre o comportamento catalítico desses materiais na reação de hidrogenação do CO. Anteriormente, Narita et al. (1987) já haviam constatado que os íons cloro migram sobre a superfície do catalisador durante a redução (para um catalisador 10,8% Ru/Al₂O₃, cerca de 50% do cloro total é incorporado à alumina). Tal constatação foi totalmente contrária no caso de Ru/SiO₂, onde todo o Cl⁻ pode ser removido pelo

aumento da temperatura de redução, tendo sido proposto pelos autores que o cloro associado ao Ru suportado sobre Al_2O_3 bloqueia a quimissorção do CO, tornando os sítios potenciais para a sua hidrogenação inacessíveis. Seguindo a mesma linha de investigação, os resultados obtidos por Blanchard e Charcosset (1982) mostraram que a presença de Cl^- é uma indicação da redução incompleta de Ru^{+3} a Ru^0 , enquanto que Chen e While (1984) demonstraram que a presença de íons Cl^- afeta a força da ligação C-O e, consequentemente, a reatividade da molécula de CO.

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

Miura et al. (1988) estudaram os efeitos do cloro residual sobre as propriedades adsorptivas e catalíticas de catalisadores à base de Ru, Pd, Rh e Pt suportados em alumina ou sílica. Os catalisadores foram preparados por impregnação e o cloro foi removido de forma quantitativamente controlada, através de lavagens com água quente ou com solução diluída de amônia. Os autores observaram que este último método levou à perda de fase metálica, que no caso do rutênio chegou a 20%. Os catalisadores de Ru isentos de cloro foram caracterizados por quimissorções de CO e H_2 (método de pulso dinâmico e método estático). No caso dos catalisadores de Ru contendo cloro, apenas a adsorção de CO pelo método estático forneceu resultados de dispersão confiáveis. A frequência de rotação, para a reação de hidrogenólise do propano sobre catalisadores de Ru/ SiO_2 , foi fortemente inibida pela presença de cloro residual. Já no caso dos catalisadores de Rh, Pt e Pd suportados em alumina, reduzidos a 600 K, as frequências de rotação para a mesma reação mostraram-se independentes do teor de cloro. Os autores constataram que um tratamento de redução sob H_2 a 600 K por 1h mostrou-se suficiente para eliminar todo o cloro dos catalisadores de Pd, Pt, ou Rh suportados sobre SiO_2 , o que não ocorreu com aqueles suportados sobre alumina. Os autores propuseram que nestes últimos catalisadores, o cloro se reparte entre o metal e o suporte. No caso particular dos catalisadores Ru/ Al_2O_3 , não foi possível remover completamente o cloro, mesmo quando a redução foi feita a 900K. Nesse caso, cloro residual permaneceria ligado ao metal, envenenando os sítios catalíticos constituídos por 4 ou 5 átomos de Ru.

Wu et al. (1989) prepararam catalisadores Ru/SiO₂ contendo 1; 4; 8 e 12% em peso de Ru. O precursor metálico utilizado foi o Ru(NO)(NO₃) e o método empregado foi o da impregnação incipiente. Os catalisadores foram caracterizados pela técnica de quimissorção de H₂ e por ressonância magnética nuclear de hidrogênio adsorvido, que revelou a presença de duas espécies distintas de hidrogênio adsorvido: o reversível e o irreversível. Resultados diferentes observados com as duas técnicas, quanto à quantidade total de H₂ quimissorvida, foram atribuídos ao “spillover” de hidrogênio reversível desde o Ru para o suporte, embora uma boa concordância entre ambas tenha sido constatada para a quantidade de H₂ irreversivelmente quimissorvida. A observação de raias relativamente estreitas, para o espectro de ressonância do H₂ reversivelmente adsorvido, indicou um rápido deslocamento desse tipo de hidrogênio na superfície do Ru. Variações nos deslocamentos dos máximos das raias de RMN, em função do tamanho de partículas, sugerem uma forte interação entre o hidrogênio adsorvido e os sítios relativos às irregularidades na superfície do Ru. Nas suas considerações, os autores sugeriram que existem pelo menos dois tipos de sítios para a quimissorção de hidrogênio em partículas metálicas com alta dispersão, sendo que os sítios relativos às irregularidades da superfície (com baixo estado de coordenação) interagem mais fortemente com o hidrogênio, talvez devido a uma variação na densidade dos elétrons de valência naquele local.

Mizushima et al. (1990) prepararam catalisadores de Ru/Al₂O₃ com teores de 2 e 4% de metal, a partir do precursor Ru₃(CO)₁₂, obtendo alta dispersão. Estudos utilizando EXAFS mostraram que todos os átomos de Ru no catalisador estão na forma de “clusters” tão pequenos que os átomos de oxigênio na interface com o suporte contribuem para o sinal gerado. A adsorção de CO nos sólidos modificou a estrutura desses pequenos “clusters”, onde a ligação Ru-Ru é rompida e Al-O-Ru-(CO)_n, (n=1 ou 2) é formado. Quando a temperatura dos sólidos foi aumentada, aglomerados de átomos de Ru e pequenos “clusters” metálicos foram novamente formados, resultados estes corroborados por estudos da adsorção de CO acompanhada por IV.

Bond e Yahya (1990) prepararam catalisadores de Ru/Al₂O₃ com teores metálicos variando de 0,2 a 1%, a partir do precursor acetilacetonato de rutênio. Medidas de quimissorção de H₂ realizadas revelaram valores variando de 1,05 até 0,07 para a relação H/Ru total, sendo que a menor dispersão foi obtida propositalmente, através da calcinação do catalisador antes da redução. As frequências de rotação obtidas para as reações de hidrogenólise do propano e n-butano decresceram quando a dispersão aumentou. As diferentes seletividades, observadas em função do tamanho de

partícula, foram atribuídas a efeitos eletrônicos e geométricos, sendo proposto um aumento da elétron-deficiência com a diminuição do tamanho de partícula metálica. Os autores concluíram que o método de preparação, o tipo de suporte e o tamanho de partícula afetam a frequência de rotação, tendo por base resultados de outros trabalhos da literatura.

Wu et al. (1992) prepararam catalisadores Ru/SiO₂ a partir de RuCl₃.3H₂O, os quais continham cloro residual mesmo após tratamento de redução sob fluxo de hidrogênio, cuja quantidade foi determinada por fluorescência de raios-X. Estudos de quimissorção de H₂, tanto pelo método volumétrico como por RMN, indicaram uma redução na capacidade de adsorção de H₂ associada à presença do cloro residual, que pode ser eficientemente removido dos sólidos por sucessivas lavagens com água quente. A diminuição da capacidade de quimissorção com o aumento da cobertura de cloro levou a crer que se pode bloquear (envenenar) completamente a superfície de Ru, com uma cobertura superficial de aproximadamente 76% pelo cloro. O efeito do cloro residual, observado pelo deslocamento do pico de ressonância relativo à adsorção de hidrogênio no Ru, bem como pelas mudanças no tempo de relaxamento, indica uma interação eletrônica entre as espécies cloro e o Ru de superfície, que pode resultar num enfraquecimento da ligação H-Ru_s. Tal efeito pode conduzir a um aumento da razão hidrogênio adsorvido reversivelmente e adsorvido irreversivelmente. Os autores propuseram que a diminuição da capacidade de quimissorção do H₂ pelo Ru, devida ao cloro, envolve o bloqueio físico de sítios e também pequenas interações eletrônicas entre os átomos de cloro e de Ru, aos quais o cloro estaria ligado diretamente.

Reys et al. (1997) estudaram a influência do suporte nas propriedades superficiais e atividade catalítica de catalisadores de rutênio. Os catalisadores foram preparados usando precursores Ru(acac)₃ (acetil acetato de rutênio III) com três diferentes suportes: Al₂O₃, TiO₂ e SiO₂. Os catalisadores foram preparados pela impregnação do suporte com uma solução de Ru(acac)₃, tendo tolueno como solvente, na temperatura ambiente. Os catalisadores impregnados foram drenados por uma noite a 393 K e então calcinados a 573K ou 673 K, e finalmente reduzidos a 773K. Os autores ressaltam a influência do tamanho de partícula no desempenho catalítico, o efeito da temperatura de calcinação também sendo destacado. Os autores observaram que os catalisadores suportados em Al₂O₃ tiveram uma grande dispersão, enquanto os suportados em SiO₂ tiveram uma baixa dispersão. Eles sugeriram que a dispersão pode ser explicada em termos de força de interação metal-suporte. Para todos os catalisadores a elevada temperatura de calcinação induz a migração das espécies de RuO₂, levando a partículas de Ru sinterizadas. O diâmetro de partículas para o rutênio

suportado em alumina foi de 3,3 nm para o catalisador calcinado a 573K e de 5,7nm para o calcinado a 673 K.

Plyuto et al. (1999) estudaram a termoanálise do $\text{Ru}(\text{acac})_3$ suportado em sílica e alumina. Os suportes foram impregnados com soluções de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ tendo como solventes tolueno, tricloroetano, benzeno, ou tetrahidrofurano, na temperatura ambiente. Os solventes foram removidos por filtração ou evaporação, seguindo-se tratamentos de calcinação ou redução. Os autores observaram que o precursor acetilacetato de rutênio inicia sua decomposição térmica sob ar em 200°C e se completa em 320°C. O pico exotérmico da curva ATD (Análise Térmica Diferencial) indica que a remoção do ligante do acetilacetato está acompanhada por sua destruição por oxidação (combustão) e que ambos os processos ocorrem simultaneamente. A perda de massa observada experimentalmente foi comparada com a perda teórica prevista, assumindo a equação estequiométrica: $\text{Ru}(\text{acac})_3 \rightarrow \text{RuO}_2 + \text{voláteis}$. Observaram que a perda de massa experimental foi maior que a prevista, provavelmente devido a sublimação do $\text{Ru}(\text{acac})_3$. A ativação do Ru suportado, em atmosfera oxidante, exige temperaturas altas em torno de 350°C, a fim de assegurar uma remoção completa dos ligantes do acetilacetato do precursor do catalisador.

Chaves (2003) preparou catalisadores 2%Ru/ Al_2O_3 e 2%Ru/ SiO_2 por impregnação incipiente com soluções de RuCl_3 , submetendo-os a seguir a diferentes tratamentos de secagem, remoção do cloro por lavagem a quente, calcinação sob ar sintético a 400°C e redução sob H_2 a 400°C, por 4 ou 12 horas. Os teores de rutênio e de cloro residual foram determinados por ICP-AES. Os teores de Ru pouco diferiram do teor nominal de 2%. Apenas a lavagem a quente consegue remover a quase totalidade do cloro residual. O cloro residual, mesmo em teores muito baixos, impossibilita a caracterização dos catalisadores por medidas de quimissorção de H_2 ou O_2 , confirmando assim o que já foi amplamente relatado na literatura, já que o cloro residual pode permanecer ligado ao metal e não exclusivamente ao suporte. A titulação de hidrogênio adsorvido por oxigênio (TO) levou a resultados coerentes, vários deles confirmados por medidas de quimissorção de monóxido de carbono (QCO). No entanto, medidas de TO podem ser prejudicadas por elevados teores de cloro residual. No caso das medidas de QCO, além do efeito de altos teores de cloro residual, as mesmas podem, eventualmente, ser de difícil interpretação, caso ocorra uma mudança da estequiometria de adsorção de CO sobre Ru. Diferentemente do que ocorre com os demais metais do Grupo 8, a hidrogenação do benzeno como técnica auxiliar de caracterização, mostrou-se ineficiente no caso do rutênio, devido à presença de cloro residual.

Mazzieri et al. (2002) prepararam catalisadores Ru/Al₂O₃ pelo método de impregnação úmida usando uma solução ácida de RuCl₃ como precursor metálico na concentração adequada para obter os catalisadores com 5% de Ru. A caracterização foi feita através das técnicas de quimissorção de H₂, RTP (redução à temperatura programada) e XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X). Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de hidrogênio a 400°C por diferentes períodos, com a finalidade de investigar a influência do tempo de redução nas propriedades catalíticas. Foi verificado que a dispersão metálica medida por quimissorção do hidrogênio não muda quando o tempo da redução é aumentado de 3 a 6 horas, sendo aproximadamente de 10%. Por XPS, foi visto que a maioria das espécies eletro-deficientes requer mais de 3 horas para serem eliminados completamente. As amostras reduzidas por 6 horas não apresentaram picos correspondentes aos maiores estados de oxidação do Ru, indicando que esta última espécie é mais facilmente reduzida que as espécies menos eletro-deficientes. A relação atômica superficial de Ru⁰/Ru^{δ+} para o catalisador reduzido durante 3 horas é 0,8 e, para o catalisador reduzido durante 6 horas é 4,2, mostrando que a razão atômica Ru⁰/Ru^{δ+} aumenta com o tempo de redução, entretanto, nem todo rutênio é reduzido, porque uma porcentagem pequena de Ru^{δ+} permanece. Assim, pode concluir que o aumento do tempo de redução de 3 para 6 horas é importante tanto para a redução do rutênio como para a eliminação do cloro de catalisadores preparados com cloreto do rutênio como o precursor metálico. Isto pode também influenciar na atividade e na seletividade dos catalisadores resultantes.

Mazzieri et al. (2003) prepararam catalisadores Ru/Al₂O₃ contendo 4% em massa de Ru. O precursor metálico utilizado foi o RuCl₃ e, o método empregado foi o da impregnação incipiente. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de quimissorção de H₂, redução a temperatura programada, FTIR e XPS. Após a impregnação os catalisadores foram divididos em cinco lotes e cada um foi submetido a um tratamento térmico diferente, como calcinação a 500°C/3 h, calcinação a 500°C/3 h seguido de lavagem com solução NH₄OH, redução a 400°C/6 h, calcinação a 500°C/3 h seguido de redução a 400°C/6 h e calcinação a 500°C/6 h seguido de lavagem com solução de NH₄OH e posterior redução a 400°C/6 h. Observou-se um decréscimo na razão atômica Cl/Al após calcinação seguida ou não de redução, e este decréscimo foi maior ainda após lavagem com solução de amônia. A etapa de redução foi mais efetiva na eliminação do cloro quando comparada com a calcinação, mas apesar disto, o cloro não foi completamente eliminado em nenhum dos lotes. Os catalisadores calcinados apresentam dispersões cerca de 4 vezes menores que os catalisadores

reduzidos. Como consequências dos diferentes tratamentos térmicos após a impregnação, várias espécies de Ru com diferentes estados de oxidação aparecem nos catalisadores: Ru^0 , RuCl_3 , óxidos e oxicloreto de Ru. O tratamento que consistiu de calcinação, lavagem com amônia seguida de redução foi mais eficaz na obtenção da espécie Ru^0 quando comparado com os outros tratamentos térmicos apresentados neste trabalho, mas mesmo assim ainda foi encontrada uma grande quantidade de oxicloreto de Ru.

2.1.3 Sistemas de Ir-Ru

A literatura sobre os sistemas catalíticos bimetálicos Ir-Ru suportados em alumina, para o emprego em sistemas propulsivos, é bastante limitada, e encontram-se apenas informações disponíveis em uma patente da Shell (ARMSTRONG et al., 1978b), a dissertação de Mestrado de CRUZ (1992) e a tese de doutorado de Soares Neto (1998).

Cruz (1992) estudou catalisadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ir-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com teores metálicos totais compreendidos entre 2,0 e 18% em peso. O método de preparação utilizado foi o de impregnações sucessivas, intercaladas por tratamento de redução sob H_2 , sendo que no caso dos catalisadores bimetálicos o irídio foi sempre o primeiro metal a ser depositado. Através de estudos de descloração dos sólidos, realizados por condutimetria, o autor constatou que, após tratamento de redução a 678 K por 4 h, os catalisadores de $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com teores metálicos de até 3% apresentavam-se parcialmente reduzidos, enquanto os catalisadores de $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostraram ser de redução mais difícil. No caso dos bimetálicos, somente os materiais com 18% de metal se mostraram bem desclorados. Os resultados de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Ultra Alta Resolução mostraram que a dispersão do irídio é bem superior à do rutênio nos sólidos monometálicos. Análises realizadas por EDX evidenciaram uma discrepância entre os resultados obtidos de razão atômica Ru/Ir na superfície do catalisador e os valores teóricos impregnados. Esta diferença diminuiu à medida que cresceu o teor metálico impregnado. Dentre as quatro séries de catalisadores bimetálicos estudadas, formados por sólidos contendo teores totais de 2, 4, 10 e 18% de metal, tendo-se em cada série razões mássicas de Ir/Ru iguais a 3/1, 1/1 e 1/3, apenas as duas séries de mais baixo teor metálico não apresentaram indícios da existência de interação entre os dois metais. Tal informação tem por base os resultados catalíticos obtidos na reação de hidrogenação do benzeno, que para essas duas séries apresentaram uma relação linear entre a velocidade específica da

reação e a razão metálicas Ir/Ru, comportamento este semelhante ao de uma mistura física dos respectivos catalisadores monometálicos. Já para a série de 10%, dois catalisadores bimetalícos apresentaram ganhos expressivos de atividade, enquanto todos os sistemas da série de 18% apresentaram significativos aumentos de atividade, quando comparados aos monometálicos de igual teor. A partir de tais observações, Cruz concluiu que somente os catalisadores com teores de irídio superiores a 4% apresentaram uma redução completa desse metal, o qual adsorveria os complexos de rutênio adicionados ao sólido na impregnação sucessiva deste segundo elemento, levando à formação de partículas bimetalícas onde pode ocorrer uma interação eletrônica entre os dois metais.

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

Hamada (1986) utilizou os mesmos catalisadores citados anteriormente para a reação de hidrogenólise do n-butano. Os resultados de quimissorção de H₂ revelaram um aumento da quantidade de metal exposto na superfície, quando o teor de Ru no catalisador bimetalíco foi diminuído. Ao mesmo tempo, o autor concluiu que a composição da superfície das partículas bimetalícas era homogênea e igual aquela no interior das mesmas, com base nos resultados das análises realizadas com IV, RTP e DTP de CO quimissorvido (SUGI et al., 1984). Na referida reação, o catalisador monometálico de rutênio foi cerca de três vezes mais ativo do que o de irídio, havendo um decréscimo de atividade com a elevação do teor de irídio nos catalisadores bimetalícos. Esses resultados foram interpretados com base na formação de grandes partículas de rutênio, necessárias à reação de hidrogenólise (sensível à estrutura), supondo-se que o irídio poderia estar atuando como um inerte.

Hamada et al. (1986) complementaram a caracterização dos catalisadores de Ir/SiO₂, Ru/SiO₂ e Ir-Ru/SiO₂, através das técnicas de DRX e EXAFS. As raias de difração de raios-X dos catalisadores bimetalícos foram muito largas, indicando a presença de "clusters" metálicos menores

que 2 nm. Os resultados obtidos por EXAFS mostraram que as partículas metálicas no sistema Ru/SiO₂ são menores do que no sólido Ir/SiO₂. No caso dos sistemas bimetálicos, a referida técnica possibilitou as observações seguintes: os valores das distâncias Ru-Ru e Ir-Ru são praticamente iguais, mas diferentes da distância Ir-Ir; existe a presença de duas fases metálicas diferentes, sendo uma de irídio puro e a outra liga Ir-Ru; o tamanho das partículas bimetálicas é menor do que o das de irídio; o número de átomos de rutênio que circundam os de irídio é maior do que o da situação inversa, indicando que a superfície da liga é mais rica em Ru do que o interior da partícula bimetálica. A partir dessas observações, os autores propuseram que duas situações podem estar ocorrendo: a coexistência de partículas de Ir separado e de liga Ir-Ru, ou existência de uma segregação da liga Ir-Ru na superfície de partículas de irídio. A última hipótese foi escolhida como sendo a mais provável, pois Sugi et al. (1984), utilizando catalisadores bimetálicos na reação de hidrogenação de CO, concluíram que Ir e Ru estavam homogeneamente misturados na superfície, não havendo segregação de fases. Finalmente, Hamada e colaboradores observaram, a partir de medidas de absorção de ressonância limiar da banda LIII do Ir, que este metal é mais deficiente em elétrons nos catalisadores Ir/SiO₂ e Ir-Ru/SiO₂ do que no respectivo sólido mássico. Um aspecto que permaneceu incompreensível foi o fato de que tal deficiência eletrônica do Ir não é afetada pela adição do Ru ao sistema Ir/SiO₂.

Armstrong et al. (1978b) são os depositários da patente americana que originou o catalisador Shell 405. Nessa patente, no que está relacionado à parte de catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃, recomenda-se utilizar uma composição bimetálica que contenha entre 30 e 80% de átomos de Ir do total de átomos metálicos. Os metais devem ser introduzidos até regiões mais profundas dos poros, em quantidades de metal cada vez maiores de modo a recobrir toda a superfície do suporte. Assim, obtém-se uma camada externa de metal com cerca de 0,1- 0,5 nm de espessura. Os resultados de testes em micropropulsor mostraram que tais catalisadores bimetálicos são bastante eficientes na decomposição de hidrazina em propulsores.

Saymeh (1986) estudou catalisadores bimetálicos preparados a partir de soluções precursoras metálicas de IrCl₃.3H₂O e RuCl₃.3H₂O. Utilizou como suporte a sílica Cab-O-Sil M-5 (200 m²/g), com diâmetro médio de poros de 14 nm, sendo que a mesma foi impregnada com determinado volume de solução e colocada a secar num dessecador à vácuo, a temperatura ambiente, por vários dias. O teor total de metal impregnado foi sempre de 0,3 mmol de metal/g catalisador, sendo que foram preparados catalisadores de Ir, Ru e Ir/Ru com as seguintes razões atômicas Ir/Ru: 75/25,

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

Qi et al. (2004) estudaram determinação exata e precisa de elementos do grupo da platina (PGEs) em concentrações a nível de ppb em amostras geológicas. Os autores relatam um método analítico melhorado para a determinação de Pt, Pd, Ru, Ir e Rh a níveis sub-ppb por “Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ID-ICP-MS)”, através da fusão das amostras com peróxido de sódio em cadinhos de corundum. São combinadas a digestão ácida e a fusão com peróxido, e a solução contendo os elementos do grupo da platina é pré-concentrada

usando a técnica da co-precipitação com Telúrio. A determinação limite para os elementos do grupo de platina está na faixa de 0.01–0.19 ng.g⁻¹.

2.2 TRABALHOS DESENVOLVIDOS NO INPE

O grupo de catálise heterogênea do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP), órgão que pertence ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista – SP começou a ser formado em 1982. Desde então, inúmeros trabalhos têm sido publicados pelo grupo, a grande maioria na área de catalisadores destinados à micropropulsão de satélites. Podem-se destacar os trabalhos mais recentes: Salles et al. (2005a; 2005b), Soares Neto et al. (2003a; 2003b; 2005), Figueiredo (2004; 2005b); Rodrigues et al. (2000; 2001a; 2001b). O firme propósito da equipe de trabalho é conseguir nacionalizar a produção desses catalisadores, para permitir sua utilização em micropropulsores dos futuros satélites brasileiros de sensoriamento remoto e em outras aplicações afins. Recentemente, a empresa Fibra Forte juntamente com o LCP/INPE qualificaram um propulsor de 5N e um catalisador denominado LCP-33R (33,2% Ir/Al₂O₃), obtendo excelentes resultados com a decomposição de hidrazina. Isto permitiu demonstrar que a parceria formada entre a indústria nacional e o LCP, contando com o apoio da FAPESP, viabilizou a qualificação de um propulsor e de um catalisador que podem, a partir de agora, ser utilizados em missões espaciais nacionais e até de outras nações, conforme o interesse destas quando estrategicamente posicionadas no setor aeroespacial (SALLES et al., 2005a; 2005b).

A preparação dos catalisadores Ir/Al₂O₃ com elevado teor metálico no LCP/INPE seguiu basicamente o método desenvolvido pelos franceses, graças às valiosas informações do Professor Guy Pannetier dadas ao Instituto em visita realizada no ano de 1983. Para tanto, tem sido utilizadas três impregnações com solução de H₂IrCl₆, cada uma delas seguida por secagem e redução sob H₂. O primeiro catalisador inteiramente nacional foi preparado em 1987, empregando-se uma alumina desenvolvida no LCP/INPE, sendo denominado 20/SJ/04. Os resultados da caracterização físico-química desse catalisador indicaram uma grande semelhança com o material Shell 405, no que tange à sua área específica total, área metálica específica, tamanho médio das partículas de irídio e dispersão metálica. Como principal diferença, os estudos com microscopia eletrônica de varredura revelaram um menor grau de cristalinidade da alumina utilizada como suporte. Segundo os autores, faltava ainda o principal teste de comparação: o emprego do catalisador em

micropropulsor, com a reação de decomposição de hidrazina. Isto porque era fundamental avaliar a evolução das propriedades mecânicas e térmicas do catalisador nas condições do micropropulsor, para verificar o atendimento às exigências de uma missão de um satélite no espaço. Os testes de qualificação e comparação com o catalisador Shell 405 foram realizados no Laboratório de Integração e Testes (LIT), do INPE em São José dos Campos - SP, em câmara de vácuo projetada para simular as condições existentes no espaço. O catalisador 20/SJ/04, após 6 partidas a frio, apresentou altos picos de pressão de câmara e provocou entupimento no micropropulsor. Foi também constatada uma grande perda de massa catalítica (cerca de 31,8%), muito superior à do Shell 405 (cerca de 6,3%), o que levou à formação de um importante espaço vazio no leito do catalisador. Contudo, a instabilidade de pressão de câmara, quando de partidas a quente ($\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$), foi similar à do Shell 405, enquanto o micropropulsor operou satisfatoriamente. Desses resultados preliminares concluiu-se que o principal fator que leva o catalisador a apresentar bom desempenho é a excelência das propriedades mecânicas e térmicas do suporte alumina.

A alumina RA-1, produzida pela empresa Reynolds e empregada na preparação do catalisador americano Shell 405, apresenta tais propriedades, que garantem seu ótimo desempenho, principalmente nas partidas a frio. Evidentemente, não se pode esquecer que o projeto do micropropulsor também é importante, em particular no que diz respeito ao sistema de injeção de hidrazina.

A produção de quantidades significativas de catalisador foi necessária para atender uma solicitação do grupo de propulsão do INPE de São José dos Campos. O catalisador destinava-se a um propulsor de 100 N, projetado por pesquisadores daquele grupo para ser eventualmente utilizado no controle de rolamento de um dos estágios do Veículo Lançador de Satélites (VLS) brasileiro, que está sendo desenvolvido pelo Centro Tecnológico da Aeronáutica, também localizado em São José dos Campos. Na preparação do catalisador foi utilizado um outro tipo de alumina, desenvolvida com a colaboração do CENPES. Os resultados obtidos durante os testes de avaliação do catalisador e do propulsor foram bastante animadores, conseguindo-se uma boa estabilidade de pressão de câmara durante os disparos realizados com partidas a 373 K. Convém ressaltar que existe uma previsão de curta duração para o funcionamento deste tipo de propulsor, já que o mesmo será acionado apenas uma vez durante o vôo do foguete, por um tempo de cerca de 2 a 3 minutos, no máximo. Cada um dos propulsores deste porte consome cerca de 70 g de catalisador, enquanto um propulsor de 2 N

necessita apenas de 1 g. Considerando o maior consumo de catalisador nos propulsores de 100 N, e visando baratear o custo de produção para grandes lotes, surgiu a idéia de tentar produzir catalisadores bimetalicos Ir-Ru/ Al_2O_3 .

A patente da Shell (ARMSTRONG et al., 1978b) contém um exemplo de catalisador bimetalico constituído de irídio e rutênio, e sugere que os teores atômicos de irídio variem entre 30 e 80%. Segundo os principais fornecedores de Ir e Ru, o precursor metálico de irídio custa cerca de seis vezes mais quando comparado ao rutênio. Um outro emprego destes catalisadores bimetalicos seria em propulsores para colocar satélites em órbitas mais altas, com empuxos maiores que 2 N, disparados poucas vezes. Segundo Schmidt (1984), um catalisador somente à base de rutênio, denominado de Shell X-4, foi testado com grande sucesso em propulsores de 330 N.

A obtenção de uma alumina com altas resistências mecânicas e térmicas, fruto do trabalho desenvolvido por Rodrigues (RODRIGUES et al., 1986a; 1986b; 1986c), (RODRIGUES, 1987a; 1987b), (RODRIGUES et al., 1989a; 1989b; 1989c; 1990a; 1990b; 1991; 1993), no LCP/INPE, a qual permitiu a homologação de um sistema propulsivo inteiramente nacional, em parceria com a empresa Fibraforte, ensejou o interesse em investigar o uso desse material como suporte de catalisadores Ru e Ru-Ir, para aplicação em sistemas micropropulsivos de satélites, objetivo principal deste trabalho.

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

No presente capítulo, procurar-se-á dar uma visão global das diferentes técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, com o intuito de alcançar os objetivos traçados para esse trabalho.

Para tanto, foram desenvolvidas basicamente as etapas apresentadas a seguir:

- preparação dos catalisadores;
- caracterização dos catalisadores antes dos testes em micropropulsores;
- caracterização dos catalisadores após os testes em micropropulsores e
- avaliação do desempenho dos catalisadores na reação de decomposição de hidrazina.

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

3.1.1 O Suporte

As aluminas de interesse no campo da catálise são as aluminas de transição, em especial as chamadas "fases de transição de baixa temperatura", quais sejam, γ e η - Al_2O_3 , cataliticamente mais ativas e com maior área específica. A fase η possui empacotamento dos oxigênios mais denso, ou seja, distância Al-O menor, e mais desordenado que a fase γ e uma fração de cátions em posição octaédrica menor (KNÖZINGER e RATNASAMY, 1978).

A alumina utilizada para a preparação dos catalisadores foi sintetizada pelo grupo de catálise do LCP/INPE (SALLES et al., 2005a, 2005b).

Suas principais características morfológicas são as seguintes:

- lote: SU Al08E
- área superficial específica: 169 m²/g
- volume de poros (ponto úmido): 0,38 cm³/g
- distribuição do tamanho de poros: bimodal com mesoporos e macroporos
- fases cristalográficas: γ e η
- forma dos grãos: ovóides
- diâmetro médio dos grãos: 0,59 a 0,84 μm

A alumina preparada pelo INPE foi submetida a um processo de fluidização em ar, para obter formas ovóides, mecanicamente resistentes e com tamanhos de grão controlados. Antes da

deposição do metal, os suportes foram lavados em água destilada para remoção dos finos e em seguida foram calcinados.

3.1.2 Catalisadores Ir/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ – Precursores Clorados.

O catalisador de Ir/Al₂O₃ foi preparado pelo método da impregnação incipiente, sendo utilizadas vinte etapas de impregnação para obter um teor metálico no catalisador de 33% (porcentagem em peso). A solução de impregnação teve como precursor metálico o ácido hexacloroirídico (H₂IrCl₆), da Aldrich (Hydrogen hexachloro iridate (IV) hydrate, nº 208973-5g, lote 15528 TD), com uma acidez livre de 0,3 N de HCl. Antecedendo a cada impregnação, o suporte foi secado em estufa à temperatura de 393 K por uma noite e submetido a um vácuo primário de 10⁻³ bar, por uma hora, na temperatura ambiente. Após cada impregnação, os sólidos foram secados novamente sob vácuo primário, a temperatura ambiente por 1 h e posteriormente, no interior do reator de redução, numa temperatura de 393K sob fluxo de hélio por 30 minutos, antecedendo o processo de redução. A seguir, os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de H₂ por 2 h e meia a uma temperatura de 673 K, sendo que na vigésima redução o tempo de redução foi de 4 h.

O catalisador Ru/Al₂O₃, contendo 33% em peso de metal, foi preparado da mesma forma que o catalisador do Ir/Al₂O₃ clorado. Para tanto, utilizou-se o precursor metálico RuCl₃ hidratado (Cloreto de rutênio III, Sigma - Aldrich, nº 20622-9, lote 0329Jd-136) com uma acidez livre de 0,3N de HCl. Os tratamentos de secagem e redução foram idênticos aos do catalisador Ir/Al₂O₃.

3.1.3 Catalisador Ir-Ru/Al₂O₃ – Precursores Clorados

O catalisador bimetálico com 33% de metal foi preparado a partir de uma solução de 0,3 N de HCl contendo quantidades equimolares de Ir e Ru, a fim de se obter uma razão atômica de 1/1 desses elementos no catalisador final. Os precursores metálicos usados para o preparo da solução mista para impregnação foram ácido hexacloroirídico e cloreto de rutênio hidratado, citados no item 3.1.2. As seqüências de secagem, impregnação e redução seguiram as mesmas rotinas dos catalisadores monometálicos do item 3.1.2.

3.1.4 Catalisador Ru/Al₂O₃ – Precursor não Clorado.

Utilizou-se acetilacetonato de Rutênio Ru(acac)₃ como precursor não clorado para se obter um catalisador com 33% em peso de Ru. Para tanto, houve a necessidade de se determinar experimentalmente qual o solvente a ser utilizado e a solubilidade do precursor no mesmo. O solvente escolhido foi o benzeno. O método de impregnação, nesse caso, foi o de impregnação úmida por excesso de volume. O volume de impregnação usado foi de duas vezes o volume poroso da alumina (0,38 mL/g). A concentração da solução de impregnação foi calculada de modo a se obter 33% de metal em vinte etapas de impregnação. Antecedendo a cada impregnação, o suporte foi secado em estufa à temperatura de 393 K por uma noite, submetido a um vácuo primário de 10⁻³ bar, por uma hora, na temperatura ambiente e imediatamente vertido na solução de impregnação, permanecendo em contato nessa solução por 1 hora. Após cada impregnação, o sólido foi secado novamente sob vácuo primário, a temperatura ambiente por 2 h, removendo todo o solvente e posteriormente, no interior do reator, numa temperatura de 363K sob fluxo de hélio por 30 minutos, antecedendo o processo de calcinação. A seguir, o catalisador foi calcinado sob fluxo de ar sintético por 2 h e meia a uma temperatura de 623 K. Após a vigésima etapa de impregnação/calcinação, o catalisador foi reduzido sob fluxo de hidrogênio por 4 h a uma temperatura de 673K.

3.1.5 Dispositivo de Controle de Massa da Solução de Impregnação (Precursores Clorados)

A figura 4 exemplifica o dispositivo de controle de massa utilizado nas etapas de impregnação. O método de impregnação é semelhante ao método tradicional utilizado por Soares Neto (1998), com algumas modificações. No método tradicional o volume a ser impregnado é dosado com auxílio de uma bureta de capacidade de 10 mL e precisão de 0,05 mL. Nesse caso torna-se necessário utilizar um volume mínimo da solução de impregnação de tal forma que se consiga completar até a marca da bureta. Geralmente esse volume mínimo excede o volume necessário para impregnação do suporte. O novo método desenvolvido foi otimizado para se preparar todos os catalisadores, exceto o Ru/Al₂O₃ – Precursor não Clorado, cada um com vinte etapas de impregnação. Para todos utilizou-se cerca de 6 gramas de alumina. O volume necessário para cada etapa é cerca de 2,28 mL da solução de impregnação. Esse método consiste em se pesar a massa da solução de impregnação, conhecendo-se previamente sua densidade, numa balança de

0,001 g de precisão, numa temperatura ambiente controlada de $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. A massa a ser impregnada é pesada com auxílio de uma micropipeta e vertida, de forma homogênea, diretamente sobre a superfície da alumina que se encontra na célula de impregnação/redução (figura 5). O tempo total para esse processo é em torno de 15 minutos.

Figura 4 - Dispositivo de Controle de Massa da Solução de Impregnação

Figura 5 - Célula de Impregnação/Redução

3.1.6 Dispositivo de Impregnação (Precursor não Clorado)

Para a preparação do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – Precursor não Clorado, foi desenvolvido um dispositivo para impregnação com excesso de volume da solução de impregnação, ilustrado na figura 6. Nesse método utilizou-se o dobro do volume de impregnação adotado na impregnação dos catalisadores preparados com precursores clorados. A massa de alumina utilizada foi cerca de 6 g, e o volume da solução de impregnação foi cerca de 4,56 mL, para cada etapa de impregnação. Esse

volume foi medido com auxílio de uma micropipeta de volume variável e transferido para um tubo de ensaio, sendo a temperatura ambiente controlada em $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. O suporte foi transferido para o tubo de ensaio e permaneceu em contato com a solução por 1 hora. O solvente (benzeno) foi evaporado com auxílio de um vácuo primário por 2 horas e o material impregnado foi transferido para a célula de calcinação. Para se evitar a contaminação pelo solvente e proteger a bomba de vácuo, usou-se uma armadilha com nitrogênio líquido. Todo o processo foi efetuado em capela. Os materiais contaminados, provenientes do processo, foram lavados com álcool isopropílico e os resíduos contendo acetilacetato e benzendo foram estocados para descarte.

Figura 6 - Dispositivo de Impregnação por excesso de volume

3.1.7 Dispositivo de Redução/Calcinação

Devido à necessidade de se ter um dispositivo de redução compacto e portátil, optou-se em se confeccionar um novo sistema de redução, conforme mostrado na figura 7. Esse sistema é composto de um forno tubular, fabricado pelo Departamento de Materiais da EEL-USP; um processador de temperatura da marca Sensun, capaz de armazenar 33 programas com 67 passos cada; um termopar tipo K, calibrado e rastreado à Rede Brasileira de Calibração, da marca Salcas; um reator de vidro, fabricado pela FGG (Equipamentos e Vidrarias para Laboratório Ltda) e um sistema de válvulas e engates rápidos para gases. Um segundo sistema fixo de redução (figura 8), já existente

no Laboratório de Catálise (LCP/INPE), foi utilizado para se efetuar as etapas de redução do catalisador Ir/Al₂O₃. Foi necessária a utilização desses dois sistemas de redução para se produzir os catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃ simultaneamente. O tempo médio para a produção final de cada catalisador foi de 30 dias úteis, sendo vinte dias gastos nas etapas de impregnação/redução e 10 dias para se fazer as caracterizações intermediárias a cada 5 impregnações.

Figura 7 - Dispositivo de Redução Portátil

3.1.8. Nomenclatura dos Catalisadores

Para facilitar a identificação dos catalisadores, adotou-se NC para o catalisador preparado com precursor não clorado, e C para os preparados a partir de precursores clorados. O teor metálico final esperado para os catalisadores é de 33%. As numerações representam a ordem em que foram preparados. A nomenclatura adotada é mostrada a seguir na tabela 1:

Tabela 1 - Nomenclatura dos catalisadores

Catalisador	Descrição
1-Ru/C	Ru, precursor cloreto de rutênio hidratado.
2-Ir-Ru/C	Ir + Ru, precursores ácido hexacloroirídico e cloreto de rutênio hidratado.
3-Ir/C	Ir, precursor ácido hexacloroirídico.
4-Ru/NC	Ru, precursor acetilacetionato de rutênio (Ru(acac) ₃)

Figura 8 - Dispositivo de redução fixo

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2.1. Análise Termogravimétrica

Utilizou-se uma termobalança da marca Setaram, modelo TGA92, pertencente ao LCP/INPE, para se determinar as condições ideais da etapa de calcinação do catalisador de rutênio não clorado. Segundo Plyuto et al. (1999), o precursor acetilacetonato de rutênio inicia sua decomposição térmica sob ar em 200°C e se completa em 320°C. O pico exotérmico da curva ATD indica que a remoção do ligante do acetilacetonato está acompanhada por sua destruição por oxidação (combustão) e que ambos os processos ocorrem simultaneamente. Os autores concluem que ativação do Ru suportado, em atmosfera oxidante, exige temperaturas altas em torno de 350°C, a fim de assegurar uma remoção completa dos ligantes do acetilacetonato do precursor do catalisador.

3.2.2 Gravimetria

A técnica de gravimetria foi usada para se obter o teor metálico após cada ciclo de impregnação. O catalisador após cada impregnação foi calcinado ou reduzido e mantido por uma

noite em estufa a 120°C. Antecedendo a cada novo ciclo de impregnação o catalisador foi pesado para verificar, pela diferença de massa, seu teor metálico em função do número de impregnações. Para isso utilizou-se uma balança semi-analítica da Mettler Toledo pertencente ao LCP/INPE, modelo Pr 1203, rastreada pela Rede Brasileira de Calibração (RBC).

3.2.3 Análise Química Elementar de Metal

Utilizou-se um espectrofotômetro de Absorção Atômica de chama da Perkin Elmer, modelo AA300, tanto para se determinar as concentrações de Ru e Ir nas soluções de impregnação quanto para os teores metálicos dos catalisadores. Nesses dois casos, todos os padrões usados foram materiais de referência certificados e rastreados ao NIST (National Institute of Standards and Technology). No caso das soluções de impregnação, o método utilizado para se determinar as concentrações dos metais foi o convencional. Construiu-se uma curva de calibração com as concentrações dos padrões na faixa linear, sendo mantidas idênticas as propriedades físico-químicas dos padrões e amostras.

No caso dos catalisadores o método empregado foi o de fusão com peróxido de sódio, usado em amostra geológica contendo elementos do grupo de platina, apresentado por QI et. al. (2004). Este método foi adaptado para se determinar Ru e Ir suportados em alumina, usando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica. Cerca de 100 mg de catalisador foram moídos finamente e misturados com peróxido de sódio em pó em cadinho de curundum. A razão entre a massa de catalisador e de peróxido foi de 1/8. A mistura foi levada à mufla a 973 K por cinco minutos. Após a fusão, o cadinho foi resfriado e o material fundido foi retomado com cerca de 15 mL de ácido clorídrico P.A., até sua total solubilização. O material solubilizado contendo o elemento de interesse foi transferido para um backer de 200 mL e diluído numa mistura de 100 mL de HCl + H₂O (1/1). A solução foi levada a fervura em placa de aquecimento e deixada refluxando por um dia até quase secura. Após o resfriamento, adicionou-se 25 mL de HCl P.A., transferiu-se a mistura para um balão volumétrico de 250 mL e completou-se com água grau padrão reagente (condutividade menor que 1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) até a marca. O teor de metal foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica. O método analítico usado foi o da adição de padrão descrito por BARROS NETO et. al. (2002).

3.2.4 Perda de Massa de Catalisador Após o Teste em Micropropulsor

O fenômeno de perda de massa das partículas dos catalisadores ocorre devido às condições severas de temperatura e pressão as quais os mesmos são submetidos durante os testes em micropropulsor. Os catalisadores foram secos por uma noite em estufa a 120°C e pesados, antecedendo cada carregamento do leito catalítico. Após cada teste os catalisadores foram novamente secos e pesados. Para isso utilizou-se uma balança analítica da Mettler Toledo pertencente ao LCP/INPE, modelo AT 261, rastreada pela Rede Brasileira de Calibração (RBC).

3.2.5 Área Específica

As áreas específicas do suporte e dos catalisadores foram determinadas empregando-se um aparelho modelo Nova 1000 da Quantachrome. Antecedendo as medidas de adsorção, uma limpeza da superfície dos catalisadores foi efetuada. Para tanto, os mesmos foram aquecidos a 573 K por 2 h, sob vácuo primário (10^{-3} bar).

Os valores das áreas superficiais específicas foram obtidos através da adsorção de N₂, realizada à temperatura do nitrogênio líquido, segundo o método desenvolvido por Brunauer et al. (1938).

3.2.6 Distribuição do Tamanho de Poros

Medidas de volume e de distribuição do tamanho de poros foram efetuadas para os catalisadores, a fim de se acompanhar a evolução destas propriedades em função do número de impregnações e do teor metálico total. O aparelho usado foi o modelo Nova 1000 da Quantachrome, pertencente ao LCP/INPE, que utiliza o método estático para efetuar as medidas de volume de nitrogênio adsorvido, à sua temperatura normal de condensação.

Após os testes catalíticos em micropropulsor, medidas de volume e de distribuição de poros também foram efetuadas para os catalisadores, com o intuito de acompanhar a evolução da estrutura porosa dos catalisadores.

Para poros com diâmetros compreendidos entre 1 e 20 nm, dois métodos de cálculos foram utilizados:

- 1- Distribuição (em forma de gráficos) pelo método BJH, e

2- Distribuição (em forma de tabelas) usando o programa computacional apresentado por PALAZZO (1976), adaptado ao sistema computacional do INPE (SOARES NETO e CUNHA (1993)).

3.2.7 Quimissorção de H₂

As áreas metálicas específicas dos catalisadores foram determinadas pelo método volumétrico, utilizando-se um aparelho que emprega o método estático convencional (figura 9) para a quimissorção de H₂, sendo que a metodologia empregada foi amplamente discutida no trabalho de Cunha (1995). O tratamento de limpeza da superfície do sólido consistiu inicialmente em submetê-lo ao vácuo à temperatura ambiente. Posteriormente, a amostra foi colocada sob fluxo de H₂ (60 cm³/min), à temperatura ambiente e durante 15 min, aquecendo a seguir até 673 K (taxa de aquecimento de 10 K/min), permanecendo nesta temperatura por 1 h. A seguir a amostra foi purgada sob fluxo de He, à mesma temperatura por 1 h, para a remoção do H₂ adsorvido. O catalisador foi então resfriado até a temperatura ambiente e a seguir submetido a um vácuo secundário, para a obtenção das isotermas de adsorção total e de adsorção reversível. Os valores de adsorção irreversível foram determinados pela diferença entre tais isotermas no eixo das ordenadas, por extrapolação da parte linear das mesmas à pressão zero.

A estequiometria de adsorção química adotada tanto para o Ir quanto para o Ru foi de um átomo de hidrogênio para cada átomo metálico na superfície.

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

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

onde:

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

ii - Dispersão metálica(D)

$$D(\%) = \frac{\text{número de átomos de metal na superfície} / g_{\text{cat}}}{\text{número total de átomos metálicos} / g_{\text{cat}}} \times 100 \quad (3)$$

iii - Área metálica específica (S_M)

$$S_M = \frac{Y}{A} \text{ em (m}^2\text{/g) ,} \quad (4)$$

onde:

A= número de átomos de metal por unidade de área superficial: Ir - $1,3 \cdot 10^{19}$ átomos/m² e Ru - $1,63 \cdot 10^{19}$ átomos/m² (FIGUEIREDO,1989; ANDERSON, 1975).

iv - Diâmetro médio das partículas metálicas;

$$\bar{d}_p (nm) = f \cdot \frac{V_{esp}}{S_{M1}} \cdot 10^3 \quad (5)$$

onde:

f = fator de forma, admitindo-se que as partículas sejam semi-esféricas

V_{esp} = volume específico do metal (cm³/g);

S_{M1} = área específica metálica (m²/g metal), dada por:

$$S_{M1} = \frac{S_M}{\%Metal} \times 100 \quad (6)$$

Pode-se utilizar a equação empírica para cálculo de diâmetro de partícula:

$$\bar{d}_p (nm) = \frac{90}{D\%} \quad (7)$$

3.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que permitiu avaliar as características morfológicas dos catalisadores após seu processo de obtenção e as suas modificações após os testes em micropropulsores. Desta forma, foi possível obter informações sobre a distribuição e tamanho das partículas metálicas na superfície dos catalisadores. O método utilizado para contagem estatística é o descrito por Soares Neto (1998). Utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão pertencente ao Departamento de Física da USP, da marca Philips, modelo CM200, operado a

200KV. As amostras foram trituradas em almofariz, e após 10 minutos, toma-se uma alíquota da parte intermediária da solução e deposita-se uma gota desta sobre a grade de transmissão e espera-se secar. A grade de transmissão é de cobre, recoberta por um filme fino de parlódio (polímero transparente ao feixe eletrônico), que por sua vez é recoberto por um filme de carbono (fino o suficiente apenas para dar resistência ao parlódio), depositado a vácuo.

3.2.9 Reação de Decomposição da Hidrazina em Micropropulsor

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

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

- secagem de uma determinada massa de catalisador a 393 K por cerca de 12 h;
- empacotamento do leito catalítico no micropropulsor, mediante o uso de mesa vibratória, a fim de evitar a existência de espaços vazios;
- fixação da tubeira e eletroválvula no leito catalítico carregado;
- instalação do micropropulsor no interior da câmara de vácuo, junto à balança de empuxo;
- estabelecimento de vácuo primário no interior da câmara;
- aquecimento do leito catalítico a 393 K por 2 h para retirada da umidade;
- realização dos testes reacionais, através da injeção de N_2H_4 no leito catalítico pré- aquecido a cerca de 393 K (disparos quentes) ou a cerca de 298 K (disparos frios), acompanhando-se a evolução da temperatura, estabilidade da pressão de câmara, empuxo, vazão de propelente e tempo de resposta.

Após os testes, o catalisador foi retirado do micropropulsor e seco a 393 K por 12 horas para se determinar a perda de massa ocorrida durante os mesmos.

Os testes (ensaios) foram realizados segundo um protocolo padrão seqüencial, detalhados nas tabelas 2, 3, 4 e 5, e compreendem: de disparos quentes com pulsos contínuos; disparos frios com pulsos intermitentes; disparo quente com pulso intermitente.

Figura 9 - Aparelho de Adsorção pelo Método Estático

Tabela 2 - Ensaio do catalisador 2-Ir-Ru/C

Campanha M20N-26 – Motor de 5N – Catalisador 2-Ir-Ru/C					
Nome Ensaio	Pressão do Combustível [Bar]	Nº Pulso [s]	Tempo ON [ms]	Tempo OFF [ms]	Tempo Total ON [ms]
M20N-26-00-01 ⁽¹⁾	5,5	1	10000		10000
M20N-26-00-02 ⁽¹⁾	5,7	1	10000		10000
M20N-26-01-01 ⁽¹⁾	5,7	1	100000		100000
M20N-26-02-01 ⁽¹⁾	12,1	1	100000		100000
M20N-26-03-01 ⁽¹⁾	22,1	1	100000		100000
M20N-26-04-02 ⁽¹⁾	22,1	1	2000000		2000000
M20N-26-05-01 ⁽¹⁾	5,5	10	100	900	1000
M20N-26-06-01 ⁽²⁾	5,5	10	500	500	5000
M20N-26-07-01 ⁽²⁾	12,0	100	500	500	50000
M20N-26-08-01 ⁽¹⁾	12,0	1	100000		100000
M20N-26-09-01 ⁽¹⁾	12,0	1	2000000		2000000
Tempo total de Funcionamento ON [ms]					4476000

1- Disparos quentes
2- Disparos frios

Tabela 3 - Ensaio do catalisador 1-Ru/C

Campanha M20N-29 – Motor de 5N – Catalisador 1-Ru/C					
Nome Ensaio	Pressão do Combustível [Bar]	Nº Pulso [s]	Tempo ON [ms]	Tempo OFF [ms]	Tempo Total ON [ms]
M20N-29-00-02 ⁽¹⁾	5,5	1	10000		10000
M20N-29-01-01 ⁽¹⁾	5,7	1	100000		100000
M20N-29-02-01 ⁽¹⁾	12,1	1	100000		100000
M20N-29-03-01 ⁽¹⁾	22,1	1	100000		100000
M20N-29-04-01 ⁽¹⁾	22,1	1	2000000		2000000
M20N-29-05-01 ⁽¹⁾	5,5	10	100	900	1000
M20N-29-06-01 ⁽²⁾	5,5	10	500	500	5000
M20N-29-07-01 ⁽²⁾	12,0	100	500	500	50000
M20N-29-08-01 ⁽¹⁾	12,0	1	100000		100000
M20N-29-09-01 ⁽¹⁾	12,0	1	2000000		2000000
Tempo total de Funcionamento ON [ms]					4466000

1- Disparos quentes
2- Disparos frios

Tabela 4 - Ensaio do catalisador 4-Ru/NC

Campanha M20N-30 – Motor de 5N – Catalisador 4-Ru/NC					
Nome Ensaio	Pressão do Combustível [Bar]	Nº Pulso [s]	Tempo ON [ms]	Tempo OFF [ms]	Tempo Total ON [ms]
M20N-30-00-01 ⁽¹⁾	5,5	1	10000		10000
M20N-30-01-01 ⁽¹⁾	5,7	1	100000		100000
M20N-30-02-01 ⁽¹⁾	12,1	1	100000		100000
M20N-30-03-01 ⁽¹⁾	22,1	1	100000		100000
M20N-30-04-01 ⁽¹⁾	22,1	1	2000000		2000000
M20N-30-05-01 ⁽¹⁾	5,5	10	100	900	1000
M20N-30-06-01 ⁽²⁾	5,5	10	500	500	5000
M20N-30-07-01 ⁽²⁾	12,0	100	500	500	50000
M20N-30-08-01 ⁽¹⁾	12,0	1	100000		100000
M20N-30-09-01 ⁽¹⁾	12,0	1	2000000		2000000
Tempo total de Funcionamento ON [ms]					4466000

1- Disparos quentes
2- Disparos frios

Tabela 5 - Ensaio do catalisador 3-Ir/C

Campanha M20N-31 – Motor de 5N – Catalisador 1-Ir/C					
Nome Ensaio	Pressão do Combustível [Bar]	Nº Pulso [s]	Tempo ON [ms]	Tempo OFF [ms]	Tempo Total ON [ms]
M20N-31-00-01 ⁽¹⁾	5,5	1	10000		10000
M20N-31-01-01 ⁽¹⁾	5,5	1	100000		100000
M20N-31-02-01 ⁽¹⁾	5,5	100	500	500	50000
M20N-31-03-01 ⁽¹⁾	5,5	100	200	800	20000
M20N-31-04-01 ⁽¹⁾	5,5	100	100	900	10000
M20N-31-05-01 ⁽¹⁾	5,5	100	50	950	5000
M20N-31-06-01 ⁽¹⁾	12,0	1	100000		100000
M20N-31-07-01 ⁽¹⁾	12,0	100	500	500	50000
M20N-31-08-01 ⁽¹⁾	12,0	100	200	800	20000
M20N-31-09-01 ⁽¹⁾	12,0	100	100	900	10000
M20N-31-10-01 ⁽¹⁾	12,0	100	50	950	5000
M20N-31-11-01 ⁽¹⁾	22,0	1	100000		100000
M20N-31-12-01 ⁽¹⁾	22,1	100	200	800	20000
M20N-31-13-01 ⁽¹⁾	22,1	1	2000000		2000000
M20N-31-14-01 ⁽¹⁾	5,6	1	2000000		2000000
M20N-31-16-01 ⁽¹⁾	5,6	2000	500	500	1000000
M20N-31-17-01 ⁽¹⁾	5,6	2000	100	900	200000
M20N-31-18-00 ⁽¹⁾	5,5	1	10000		10000
M20N-31-18-01 ⁽¹⁾	5,5	2000	50	950	100000

M20N-31-19-01 ⁽¹⁾	12,0	1	2000000		2000000
M20N-31-20-01 ⁽¹⁾	12,0	200	500	500	1000000
M20N-31-22-01 ⁽¹⁾	12,0	2000	200	800	400000
M20N-31-23-01 ⁽¹⁾	12,0	1	200000		200000
M20N-31-24-01 ⁽¹⁾	12,0	200	100	900	200000
M20N-31-25-01 ⁽¹⁾	22,0	2000	500	500	1000000
M20N-31-26-01 ⁽¹⁾	22,0	2000	200	800	400000
Continua					
Conclusão					
M20N-31-27-01 ⁽¹⁾	22,1	2000	100	900	200000
M20N-31-28-01 ⁽¹⁾	22,1	100	500	100	50000
M20N-31-29-01 ⁽¹⁾	22,1	100	200	800	20000
M20N-31-30-01 ⁽¹⁾	22,1	100	50	950	5000
M20N-31-31-01 ⁽²⁾	5,7	10	50	950	500
M20N-31-32-01 ⁽²⁾	5,7	10	100	900	1000
M20N-31-33-01 ⁽²⁾	12,1	10	50	950	500
M20N-31-34-01 ⁽²⁾	12,1	10	500	500	5000
M20N-31-35-01 ⁽¹⁾	12,1	1	100000		100000
M20N-31-36-01 ⁽¹⁾	22,0	1	100000		100000
M20N-31-37-01 ⁽¹⁾	22,1	100	20	980	2000
M20N-31-37-02 ⁽¹⁾	22,1	100	20	980	2000
M20N-31-38-01 ⁽¹⁾	5,5	1	100000		100000
Tempo total de Funcionamento ON [ms]					11596000

1- Disparos quentes

2- Disparos frios

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados neste capítulo os resultados obtidos através do uso das técnicas experimentais descritas no capítulo 3. Os resultados serão apresentados na sequência: caracterização dos catalisadores antes dos testes no micropropulsor, caracterização dos catalisadores após os testes no micropropulsor e reação de decomposição da hidrazina em micropropulsor. A interpretação dos resultados se fundamenta na comparação com os dados já divulgados na literatura, quando possível.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES ANTES DOS TESTES

4.1.1 Determinação da Temperatura de Decomposição do Acetilacetato de Rutênio

A definição da temperatura de calcinação necessária para a decomposição do precursor metálico acetilacetato de rutênio foi determinada por medidas de análise termogravimétrica. A figura 10 apresenta os resultados da análise termogravimétrica de um catalisador 2,4% Ru preparado por Soares (2007) com precursor acetilacetato de rutênio depositado sobre a mesma alumina utilizada neste trabalho e submetido à calcinação sob ar até 500°C. Segundo Plyuto et al (1999), o acetilacetato de rutênio inicia sua decomposição térmica sob ar a 200°C e se completa a 320°C. A figura 9 mostra que a perda de massa é significativa após a temperatura de 200°C e tende a se estabilizar acima de 300°C. O pico exotérmico da curva ATD indica a remoção do ligante acetilacetato ocorrendo próximo a 280°C, devido à transformação do precursor $\text{Ru}(\text{acac})_3$ em RuO_2 , segundo a equação estequiométrica: $\text{Ru}(\text{acac})_3 \rightarrow \text{RuO}_2 + \text{voláteis}$. A perda de massa observada na figura acima de 320 °C, quando a mudança de estrutura do precursor já se encerrou, pode ser atribuída à sublimação do RuO_2 . Efetivamente Plyuto et al (1999) observaram perdas expressivas de massa, superiores àquelas previstas pela equação estequiométrica, quando da calcinação de $\text{Ru}(\text{acac})_3$ mássico ou 1% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ acima de 300°C, fato este que foi atribuído pelos autores à sublimação do precursor de Ru, interpretação esta concordante com àquela de Bykov et al (1996).

Com as informações de Plyuto e os resultados obtidos da análise termogravimétrica foi possível estabelecer a temperatura de calcinação para o catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ não clorado, acrescida de uma boa margem de segurança para assegurar a total oxidação do precursor metálico. Por esta

razão, a temperatura estabelecida para calcinação foi de 380°C.

Figura 10 - Análise termogravimétrica do catalisador 2% Ru/Al₂O₃, preparado a partir do precursor acetilacetionato de rutênio

4.1.2 Determinação do Teor Real Metálico

Os teores reais de metal foram determinados por gravimetria e por análise química elementar.

4.1.2.1 Gravimetria

Os resultados dos teores de metal, avaliados por gravimetria, são apresentados na tabela 6. Os valores observados nesta tabela estão próximos ao valor teórico esperado, que é de 33%. O catalisador 4-Ru/NC apresenta o menor valor, provavelmente pela sublimação do precursor acetilacetionato.

Tabela 6 - Teores metálicos determinados por gravimetria

Catalisador	Teor total de metal [%]
1-Ru/C	33,6
2-Ir-Ru/C	33,2
3-Ir/C	33,0
4-Ru/NC	31,5

4.1.2.2 Análise Química Elementar de Metal

Os valores apresentados na tabela 7 correspondem aos teores metálicos, determinados por absorção atômica e serão adotados para os cálculos de caracterização por quimissorção de hidrogênio.

Tabela 7 - Teores metálicos determinados por absorção atômica antes dos testes

Catalisador	Teor de metal [%]
1-Ru/C	27,4
2-Ir-Ru/C	21,5 Ir – 10,1 Ru
3-Ir/C	33,3
4-Ru/NC	26,4

Comparando os resultados obtidos por gravimetria (tabela 6) e por absorção atômica (tabela 7), pode-se observar uma diferença significativa para os 1-Ru/C e 4-Ru/NC. Segundo Cruz e Cunha (1989), para catalisadores Ir/Al₂O₃, o teor de cloro residual é cerca de 2% em peso, após redução a 673K por 4h. Para catalisadores de Ru/Al₂O₃, Narita et al. (1987) já haviam constatado que os íons cloro migram sobre a superfície do catalisador durante a redução (para um catalisador 10,8% Ru/Al₂O₃, cerca de 50% do cloro total é incorporado à alumina). Miura et al. (1988) também constataram que no caso particular dos catalisadores Ru/Al₂O₃, não foi possível remover completamente o cloro, mesmo quando a redução foi feita a 900 K. Nesse caso, o cloro residual permaneceria ligado ao metal. Apesar da retenção de parte do cloro pelo suporte alumina levar a teores metálicos mais altos do que os seus valores reais, como mostra a tabela 2, no caso dos catalisadores de rutênio, o aspecto mais relevante que pode explicar a diferença entre os teores real e teórico é a perda de metal por sublimação durante os processos de calcinação e redução.

4.1.3 Evolução da Área Específica Durante as Etapas de Impregnação

Os catalisadores foram caracterizados após cada cinco impregnações, exceto o 1-Ru/C, com o objetivo de se verificar a evolução da área específica com o número de impregnações. A tabela 8 apresenta os resultados da evolução da área específica dos catalisadores antes dos testes.

Tabela 8 - Evolução da área específica em função do número de impregnações

Material		Área específica [m ² /g.cat.]			
		Nº de Impregnações			
		5	10	15	20
Suporte	170	*	*	*	*
1-Ru/C		-	-	-	83
2-Ir-Ru/C		138	110	95	85
3-Ir/C		128	114	90	87
RuO ₂ ⁽¹⁾		126	123	106	92
4-Ru/NC		-	-	-	118

(-) valores não medidos;

(*) não se aplica;

(1) Obs: os valores apresentados correspondem ao catalisador na forma de RuO₂/Al₂O₃. O valor apresentado para 4-Ru/NC corresponde a esse catalisador reduzido, após a última impregnação e calcinação.

Todas as medidas de área específica foram efetuadas após os materiais serem reduzidos a 400°C. O primeiro catalisador a ser caracterizado foi o material 1-Ru/C, após a 20ª e última etapa de impregnação e redução. Para este catalisador obteve-se um valor de 83 m²/g, mais baixo que o valor esperado de área para este material. Efetivamente a diminuição de área específica para catalisadores com elevado teor metálico, quando comparada com a área específica original do suporte, é previsível, sendo devida essencialmente ao fato da massa do suporte alumina, no caso desses catalisadores, diminuir de 100% para 67%, quando da última etapa de impregnação. O valor esperado de área específica para esses catalisadores com teor de metal próximo a 33% seria em torno de 114 m²/g. Assim, mostrou-se necessário acompanhar a evolução da área dos demais catalisadores para se tentar elucidar esse fato. Nota-se também que o catalisador 4-Ru/NC possui apenas o resultado após a 20ª etapa de impregnação. Isso se deve ao fato de que o catalisador não clorado foi apenas calcinado após cada etapa de impregnação, mantendo-se na forma de RuO₂/Al₂O₃, sendo reduzido com hidrogênio somente após o 20º ciclo de impregnação/calcinação. A figura 11 apresenta o gráfico da evolução da área específica dos catalisadores durante as etapas de impregnação.

Figura 11 - Evolução da área específica dos catalisadores

A tabela 9 apresenta os resultados finais das áreas específicas dos catalisadores, comparando-as com a do Shell 405.

Tabela 9 - Áreas específicas dos catalisadores antes dos testes

Catalisador	1-Ru/C	2-Ir-Ru/C	3-Ir/C	4-Ru/NC	Shell 405
Área Específica [m²/g.cat.]	83	85	87	118	110

A figura 11 e a tabela 9 mostram claramente uma acentuada diminuição da área específica com o aumento do teor metálico depositado sobre a alumina, quando comparada ao valor de 114 m²/g, o máximo possível a ser esperado. Esta diminuição, inicialmente pode ser atribuída à oclusão dos poros de pequenos diâmetros pelas partículas metálicas. No entanto, uma observação mais detalhada desses resultados provoca dois diferentes questionamentos:

- por que catalisadores preparados a partir de precursores metálicos clorados mostram a mesma evolução de área específica, se os materiais contendo rutênio, apresentando diâmetro médio de

partículas muito superiores àquele do material contendo irídio, deveriam apresentar uma maior oclusão dos poros?

- por que o catalisador 4-Ru/NC, o único preparado a partir de um precursor não clorado, é aquele que apresenta a menor diminuição de área específica após sua preparação?

Torna-se evidente que, além da oclusão de poros pelas partículas metálicas, um outro fator, inclusive mais importante que o primeiro, é o ataque ácido que a alumina sofre quando da preparação dos catalisadores a partir de soluções levemente ácidas de precursores metálicos clorados. A acidez livre das soluções de impregnação não seria a principal causa do ataque ácido ao suporte alumina, se os catalisadores fossem preparados com apenas 3 etapas de impregnação. No entanto, com o emprego de 20 etapas de impregnações ocorreu um repetitivo ataque ácido ao suporte, levando ao alargamento de uma porcentagem substancial dos poros de menor diâmetro durante todo o processo de impregnação e, conseqüentemente, à diminuição da área específica dos catalisadores clorados.

4.1.4 Evolução da Distribuição do Volume de Poros por Faixas de Diâmetros de Poros

Durante as Etapas de Impregnação

A evolução da distribuição do volume de poros por faixas de diâmetros dos poros foi avaliada da mesma forma que a evolução da área específica. Os catalisadores foram caracterizados após cada cinco impregnações, exceto o 1-Ru/C, com o objetivo de acompanhar a evolução desta propriedade com o aumento do número de impregnações. Os valores desta evolução da distribuição do volume de poros e o volume específico total de poros de cada catalisador antes dos testes no propulsor são apresentados na tabela 10. Da mesma forma esses resultados são apresentados na figura 12 em forma de gráfico, podendo-se compará-los com o catalisador Shell 405. Estes gráficos apresentam uma distribuição de acordo com o modelo BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

Os resultados da tabela 10 confirmam a hipótese de um forte ataque ácido ao suporte alumina, durante 20 impregnações com soluções ácidas do precursor metálico clorados. Efetivamente, o exame dos valores de volume de poros, na faixa de volume de poros entre 0 - 5nm, mostra uma drástica redução para os materiais clorados, o que não ocorreu com o material 4-Ru/NC, preparado sem a presença de cloro. Além disso, os resultados de volume de poros totais mostram

que os catalisadores preparados a partir de precursores clorados apresentam quedas muito mais acentuadas do volume total de poros, em relação ao material 4-Ru/NC, não clorado.

Tabela 10 - Distribuição do volumes de poros dos catalisadores antes dos testes

Material	V _P ⁽¹⁾ [cm ³ /g]			V _P ⁽²⁾ [cm ³ /g]
	Faixa de diâmetro de poros [nm]			
	0 - 5	5 – 10	10 - 20	
Suporte	0,150	0,123	0,032	0,305
1-Ru/C	0,040	0,087	0,016	0,153
2-Ir-Ru/C	0,018	0,101	0,032	0,152
3-Ir/C	0,028	0,106	0,034	0,168
4-Ru/NC	0,102	0,068	0,016	0,186
Shell 405	0,100	0,050	0,010	0,160

(1) - Volume específico por faixa de diâmetros dos poros.

(2) - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm.

Figura 12 - Gráfico da distribuição do volume de poros dos catalisadores antes dos testes

Os resultados da tabela 10 confirmam não apenas o ataque ácido da acidez proveniente do cloro ao suporte, mas, também, um alargamento dos diâmetros de poros sem a ocorrência substancial de oclusão de poros, como já discutido anteriormente.

Ao contrário, o material 4-Ru/NC, não clorado, apresentou um volume de poros entre 0 – 5 nm, de 0,102 cm³/g (próximo ao valor máximo possível), indicando assim que na ausência de ataque ácido após 20 etapas de impregnação/redução, o metal não foi depositado nesta faixa de diâmetro de poros. Ocorreu uma diminuição do volume de poros na faixa de diâmetros entre 5 e 10 nm, de 0,09 cm³/g (valor máximo esperado) para 0,068 cm³/g, diminuição esta provocada pela deposição do metal nesta faixa de diâmetro de poros.

Na sequência serão apresentados os resultados da evolução do volume poroso em função do número de impregnações nas tabelas 11 a 13 e figuras 13 a 15, respectivamente para os catalisadores 2-Ir-Ru/C, 3-Ir/C e 4-Ru/NC.

Tabela 11 - Distribuição do volumes de poros do catalisador 2-Ir-Ru/C antes do teste

Material	V _P ⁽¹⁾ [cm ³ /g]			V _P ⁽²⁾ [cm ³ /g]
	Faixa de diâmetro de poros [nm]			
Nº Impreg.	0 - 5	5 - 10	10 - 20	
0 ⁽³⁾	0,150	0,123	0,032	0,305
5	0,091	0,123	0,033	0,247
10	0,048	0,125	0,026	0,199
15	0,031	0,118	0,035	0,183
20	0,018	0,101	0,032	0,152

(1) - Volume específico por faixa de diâmetros dos poros.

(2) - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm.

(3) - Suporte sem impregnação.

Figura 13 - Gráfico da distribuição do volume de poros do 2-Ir-Ru/C em função do número de impregnações

Tabela 12 - Distribuição do volumes de poros do catalisador 3-Ir/C antes do teste

Material	V _p ⁽¹⁾ [cm ³ /g]			V _p ⁽²⁾ [cm ³ /g]
	Faixa de diâmetro de poros [nm]			
Nº Impreg.	0 - 5	5 - 10	10 - 20	
0 ⁽³⁾	0,150	0,123	0,032	0,305
5	0,091	0,119	0,032	0,242
10	0,059	0,122	0,029	0,210
15	0,034	0,118	0,037	0,189
20	0,028	0,106	0,034	0,168

(1) - Volume de poros por faixa de diâmetros dos poros.

(2) - Volume total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm.

(3) - Suporte sem impregnação.

Figura 14 - Gráfico da distribuição do volume de poros do 3-Ir/C em função do número de impregnações

Tabela 13 - Distribuição dos volumes de poros dos catalisador 4-Ru/NC antes do teste

	V _p ⁽¹⁾ [cm ³ /g]			
Material	Faixa de diâmetro de poros [nm]			V _p ⁽²⁾ [cm ³ /g]
Nº Impreg.	0 - 5	5 - 10	10 - 20	
0 ⁽³⁾	0,150	0,123	0,032	0,305
5	0,164	0,100	0,021	0,286
10	0,107	0,087	0,020	0,214
15	0,106	0,063	0,015	0,185
20	0,085	0,059	0,010	0,155
4-Ru/NC	0,102	0,068	0,016	0,186

(1) - Volume de poros por faixa de diâmetros dos poros.

(2) - Volume total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm.

(3) Obs: os valores apresentados correspondem ao catalisador na forma de RuO₂/Al₂O₃.
O valor apresentado para 4-Ru/NC corresponde a esse catalisador reduzido, após a última impregnação e calcinação.

Figura 15 - Gráfico da distribuição do volume de poros do 4-Ru/NC em função do número de impregnações

As figuras 13, e 14 sugerem uma tendência semelhante, entre os catalisadores clorados, na distribuição de poros. Observa-se um deslocamento nos máximos das curvas $dV/d(\log D)$ para faixas maiores de diâmetro de poros. Esse comportamento pode ser atribuído à presença do cloro e à acidez livre 0,3 N de HCl, visto que não se verifica esse comportamento para o catalisador não clorado (figura 15).

4.1.5 Quimissorção de H_2

Foram efetuadas as medidas de quimissorção de hidrogênio dos catalisadores reduzidos a 400°C. Foram separadas alíquotas dos catalisadores clorados para serem submetidos a uma segunda redução a 600°C por 4 horas para se avaliar a remoção do cloro. Os resultados são apresentados na tabela 14.

Tabela 14 – Características dos catalisadores determinados a partir das medidas de quimissorção de hidrogênio antes dos testes em propulsor

Catalisador	Reduzido a 400°C				Reduzido a 600°C			
	[μ Moles / g.cat.]	S_M [m ² /g.cat.]	D [%]	$\bar{d}_p$ [nm]	[μ Moles / g.cat.]	S_M [m ² /g]	D [%]	$\bar{d}_p$ [nm]
1-Ru/C	51	4,8	3,8	23,7	103	9,6	7,6	11,8
2-Ir-Ru/C	90	-	8,1	11,9	85	-	7,6	11,9
3-Ir/C	367	34,0	42,2	2,1	110	10,2	12,7	7,1
4-Ru/NC	145	10,7	11,1	8,1	-	-	-	-
Shell 405	361	33,5	46,3	1,9	-	-	-	-

(-) não se aplica

A partir dos dados apresentados na tabela 14 pode-se observar um significativo aumento aparente no valor da dispersão do catalisador 1-Ru/C quando reduzido a 600°C. No entanto, o catalisador 2-Ir-Ru/C não apresentou o mesmo comportamento, ficando praticamente inalterado quando reduzido a 600°C. Também foi submetido à redução a 600°C o catalisador 3-Ir/C para que se fosse avaliada suas propriedades texturais, visto que o Ir não sofre influência do cloro residual na quimissorção de H₂. Neste pode-se notar um decréscimo acentuado da quimissorção de H₂, comportamento este diferente daquele constante na literatura para catalisadores Ir/Al₂O₃, os quais não apresentam sinterização significativa da fase metálica mesmo quando de reduções a temperaturas superiores a 600°C (FALCÃO, 1989). Tal comportamento pode estar associado a uma oclusão de metal nos poros, devida ao método de preparação dos catalisadores utilizado neste trabalho, já que diferentemente de uma ou no máximo três impregnações do suporte com a solução precursora de irídio, aqui o suporte alumina sofreu vinte ataques ácidos (vinte etapas de impregnação), levando a uma degradação desse material e, possivelmente, a uma oclusão parcial das partículas de irídio localizadas nos poros de menor diâmetro. Essa degradação do suporte seria mais acentuada quando das reduções a 600°C. Certamente essa oclusão também ocorreu para os outros dois catalisadores 1-Ru/C e 2-Ir-Ru/C. Esse fenômeno será melhor explicado quando da análise da evolução das propriedades texturais após os testes no propulsor.

4.1.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, técnica a partir da qual foram obtidas as micrografias dos catalisadores 1-Ru/C, 2-Ir-Ru/C, e 4-Ru/NC, respectivamente apresentados nas figuras 16 a 18 a título representativo. Para o catalisador 1-Ru/C (figura 16) observa-se uma grande população de pequenas, médias e grandes partículas, uniformemente distribuídas pela superfície do suporte. Já o catalisador 2-Ir-Ru/C (figura 17) apresenta um número maior de pequenas partículas, aparentemente mais distantes entre si, quando comparado com 1-Ru/C. Tanto o 1-Ru/C quanto o 2-Ir-Ru/C foram ampliados na ordem de $2,5 \times 10^5$. De maneira diferente dos materiais anteriores, o catalisador 4-Ru/NC apresenta a existência de aglomerados de grandes partículas, sendo possível melhor visualizá-las e contabilizá-las somente com ampliação na ordem de $1,5 \times 10^5$.

A figura 19 reúne os histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula para os catalisadores 1-Ru/C, 2-Ir-Ru/C e 4-Ru/NC, com contagem média de 1000 partículas.

Observando-se os valores de diâmetro médio das partículas metálicas (d_A) na tabela 15, constata-se que o rutênio conduz a valores deste parâmetro muito superiores àqueles apresentados anteriormente, por medidas de quimissorção de hidrogênio, pelos catalisadores contendo apenas irídio, a saber: 2,1 nm para o material 3-Ir/C e 1,9 nm para o catalisador Shell 405.

Uma comparação dos valores de diâmetro médio das partículas metálicas para os catalisadores contendo rutênio, obtidos por quimissorção de H_2 (tabela 14) e por MET (tabela 15) é apresentada na tabela 16.

Tabela 15 – Distribuição dos diâmetros das partículas antes do teste

Catalisador	Diâmetro Médio $d_A^{(1)}$ [nm]	Diâmetro Médio $d_L^{(2)}$ [nm]	Fração do número de partículas (%) por faixas de Diâmetro (nm)						
			0 - 2	2 - 4	4 - 6	6 - 8	8 - 10	10 - 12	> 12
1-Ru/C	6,6	5,8	2,8	25,9	38,2	20,7	10,5	1,6	0,3
2-Ir-Ru/C	5,6	4,8	9,5	38,7	32,7	14,6	3,8	0,6	0,1
4-Ru/NC	8,5	7,5	0,3	7,1	26,0	28,2	28,9	5,4	4,1

$$1 - d_A = \frac{\sum n_i \cdot d_i^2}{\sum n_i \cdot d_i} ; \quad 2 - d_L = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

4.1.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os catalisadores foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão, técnica a partir da qual foram obtidas as micrografias dos catalisadores 1-Ru/C, 2-Ir-Ru/C, e 4-Ru/NC, respectivamente apresentados nas figuras 16 a 18 a título representativo. Para o catalisador 1-Ru/C (figura 16) observa-se uma grande população de pequenas, médias e grandes partículas, uniformemente distribuídas pela superfície do suporte. Já o catalisador 2-Ir-Ru/C (figura 17) apresenta um número maior de pequenas partículas, aparentemente mais distantes entre si, quando comparado com 1-Ru/C. Tanto o 1-Ru/C quanto o 2-Ir-Ru/C foram ampliados na ordem de $2,5 \times 10^5$. De maneira diferente dos materiais anteriores, o catalisador 4-Ru/NC apresenta a existência de aglomerados de grandes partículas, sendo possível melhor visualizá-las e contabilizá-las somente com ampliação na ordem de $1,5 \times 10^5$.

A figura 19 reúne os histogramas de distribuição dos tamanhos de partícula para os catalisadores 1-Ru/C, 2-Ir-Ru/C e 4-Ru/NC, com contagem média de 1000 partículas.

Observando-se os valores de diâmetro médio das partículas metálicas (d_A) na tabela 15, constata-se que o rutênio conduz a valores deste parâmetro muito superiores àqueles apresentados anteriormente, por medidas de quimissorção de hidrogênio, pelos catalisadores contendo apenas irídio, a saber: 2,1 nm para o material 3-Ir/C e 1,9 nm para o catalisador Shell 405.

Uma comparação dos valores de diâmetro médio das partículas metálicas para os catalisadores contendo rutênio, obtidos por quimissorção de H_2 (tabela 14) e por MET (tabela 15) é apresentada na tabela 16.

Tabela 15 – Distribuição dos diâmetros das partículas antes do teste

Catalisador	Diâmetro Médio $d_A^{(1)}$ [nm]	Diâmetro Médio $d_L^{(2)}$ [nm]	Fração do número de partículas (%) por faixas de Diâmetro (nm)						
			0 - 2	2 - 4	4 - 6	6 - 8	8 - 10	10 - 12	> 12
1-Ru/C	6,6	5,8	2,8	25,9	38,2	20,7	10,5	1,6	0,3
2-Ir-Ru/C	5,6	4,8	9,5	38,7	32,7	14,6	3,8	0,6	0,1
4-Ru/NC	8,5	7,5	0,3	7,1	26,0	28,2	28,9	5,4	4,1

$$1 - d_A = \frac{\sum n_i \cdot d_i^2}{\sum n_i \cdot d_i} ; \quad 2 - d_L = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

Figura 16 – Micrografia do catalisador 1-Ru/C

Figura 17 – Micrografia do catalisador 2-Ir-Ru/C

Figura 18 – Micrografia do catalisador 4-Ru/NC

Figura 19 – Histograma dos catalisadores 1-Ru/C, 2-Ir-Ru/C, 4-Ru/NC

Tabela 16 - Comparação dos diâmetros médios das partículas metálicas antes do teste, obtidos por quimissorção de H_2 (d_{QH}) e por MET (d_{MTE})

Catalisador	d_{QH} (nm)	d_{MTE} (nm)
1-Ru/C	23,7	6,6
2-Ir-Ru/C	11,9	5,6
4-Ru/NC	8,1	8,5

Os resultados de diâmetros médios das partículas metálicas (d_p) devem ser semelhantes quando obtidos pelas duas técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Tal semelhança ocorre com o catalisador 4-Ru/NC, o único material preparado a partir de precursor não-clorado e em ausência de acidez livre (HCl) na solução impregnante. Ao contrário, com os catalisadores 1-Ru/C e 2-Ir-Ru/C, preparados com precursores clorados em soluções contendo HCl, as divergências dos resultados de d_p são gritantes, sendo que os valores de d_{QH} são muito maiores do que os seus correspondentes de d_{MET} . É possível admitir que os resultados obtidos por MET sejam os mais corretos, já que esta é uma técnica direta de caracterização. Em consequência, é possível concluir que a presença de cloro, parte dele permanecendo ligado ao metal rutênio, diminui o número de sítios efetivamente metálicos, diminuindo as quantidades de H_2 quimissorvido e, assim, levando a valores errôneos de d_{QH} . Esta mesma discrepância dos resultados de d_p obtidos pelas duas técnicas de caracterização, quando de catalisadores Ru/Al₂O₃ preparados em presença de cloro, foi observada anteriormente por Soares Neto et. al. (2003). Esta hipótese é corroborada pelos resultados referentes ao catalisador 1-Ru/C, apresentados na tabela 14. Efetivamente, quando a temperatura de redução passou de 400°C para 600°C, o valor de d_{QH} diminuiu de 23,7 nm para 11,8 nm, indicando claramente uma maior remoção do cloro ligado ao rutênio.

Convém citar que tal ligação de cloro ao irídio deixa de existir após a redução a 400°C, o que conduz a uma boa concordância dos valores de d_{QH} e d_{MET} , como demonstrou Cunha e Cruz (2002).

4.2 CACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES APÓS OS TESTES NO PROPULSOR

4.2.1 Determinação do Teor Real Metálico

Os valores apresentados na tabela 17 correspondem aos teores metálicos, determinados por absorção atômica, adotados para os cálculos de quimissorção de hidrogênio.

Tabela 17 - Teores metálicos determinados por absorção atômica após os testes

Catalisador	Teor de metal após teste [%]	Teor de metal antes teste [%]	Variação [%]
1-Ru/C	26,5	27,4	3,3
2-Ir-Ru/C	20,5 Ir - 9,5 Ru	21,5 Ir – 10,5 Ru	5,1
3-Ir/C	31,6	33,3	5,1
4-Ru/NC	24,3	26,4	8,0

A comparação desses teores com aqueles obtidos antes dos testes (tabela 7) mostra perdas de metal entre 3,3% e 5,1%, valores esses semelhantes aos das perdas totais de massa dos catalisadores, apresentados na tabela 18. A única exceção é o catalisador 4-Ru/NC, para o qual a perda de metal (8,0%) é maior que a perda total de massa (5,0%); no entanto essa diferença não é suficientemente grande que permita supor um comportamento diferenciado nesse material. Os percentuais de perda de massa total e de perda de massa metálica, durante os testes no propulsor, por serem pequenos, indicam que a alumina usada como suporte apresenta resistência mecânica adequada para emprego em propulsor.

4.2.2 Perda de Massa de Catalisador

A tabela 18 apresenta as variações de massa dos catalisadores ocorridas durante os testes no propulsor.

É possível observar que dos catalisadores listados nesta tabela 18, o material 3-Ir/C foi utilizado nos testes em propulsor por um período de 11500 s, enquanto que os demais foram testados por apenas 4400 s. Tal diferença justifica que o material 3-Ir/C tenha sido aquele que apresentou o maior percentual de perda de massa.

Convém ressaltar que tais percentuais de perda de massa observados neste trabalho são muito inferiores àqueles constantes da Tese de Doutorado de Soares Neto (1998), o que pode ser atribuído à melhor resistência da alumina utilizada como suporte nesta atual pesquisa.

Tabela 18 - Perda de massa de catalisador durante os testes no propulsor

Catalisador	Massa antes [g]	Massa após [g]	Perda de massa [%]
1-Ru/C	2,35253	2,24456	4,6
2-Ir-Ru/C ⁽¹⁾	2,54559	-	-
3-Ir/C	2,29756	2,16504	5,8
4-Ru/NC	2,27995	2,16613	5,0

(1)- Não foi possível a avaliação por problemas técnicos.

4.2.3 Área Específica

Os resultados de área específica após os testes são mostrados na tabela 19, enquanto que a tabela 20 apresenta uma comparação com os valores desse parâmetro antes dos testes.

Tabela 19 - Áreas específicas dos catalisadores após os testes

Catalisador	1-Ru/C	2-Ir-Ru/C	3-Ir/C	4-Ru/C	Shell 405
Área Específica [m ² /g.cat.]	73	60	53	97	62

Tabela 20 - Comparação das áreas específicas dos catalisadores antes e após os testes

Catalisador	Área específica [m ² /g _{cat}]		Diferença [%]
	Antes dos teste	Após o teste	
1-Ru/C	83	73	12
2-Ir-Ru/C	85	60	29
3-Ir/C	87	53	39
4-Ru/NC	118	97	18
Shell 405	110	62	44

Na tabela 20 é possível constatar que os percentuais de diminuição de área específica, durante os testes no propulsor, são muito maiores nos catalisadores contendo Ir (3-Ir/C e Shell 405) do que naqueles contendo Ru (1-Ru/C e 4-Ru/NC), sendo que o catalisador bimetalico 2-Ir-Ru/C apresenta um percentual intermediário. É sabido que durante a reação de

decomposição da hidrazina no propulsor, inicialmente sob condição a uma pressão próxima de zero atmosfera (vácuo) e em regime transiente, N_2H_4 líquida, finamente dividida em pequenas gotículas pelo injetor, reage sobre a superfície ativa dos catalisadores para produzir moléculas gasosas (N_2 , H_2 , e NH_3), reação esta que é acompanhada por forte elevação da temperatura e da pressão no leito catalítico e no interior da câmara do propulsor. Estas variações de pressão e temperatura afetam a estrutura dos catalisadores, particularmente durante as primeiras partidas, a quente e principalmente a frio.

Um grande volume correspondendo a poros de pequenos diâmetros leva a altos valores de área específica, mas a introdução de metal nesses pequenos poros só pode ocorrer se as partículas metálicas apresentam dimensões diminutas. É exatamente o que ocorre com os catalisadores Ir/ Al_2O_3 , já que os diâmetros médios de suas partículas metálicas, medidos por quimissorção de H_2 , são 2,1 nm para o material 3-Ir/C e 1,9 nm para o material Shell 405. A presença de uma grande quantidade de partículas de Ir, nos poros com diâmetros entre 0 e 5 nm, justifica uma maior perda de área específica nessa faixa de diâmetro de poros, já que a reação, durante as partidas a quente ou a frio, ocorre onde houver mais sítios ativos. A mesma justificativa pode ser utilizada para explicar as perdas de massa dos catalisadores 3-Ir/ e Shell 405, ambos testados prolongadamente em propulsor durante 11500 s.

No caso dos materiais contendo Ru, os diâmetros médios das partículas metálicas, antes dos testes, como mostrado na tabela 15 (d_A) são superiores a 5 nm, o que indica que um grande percentual destas partículas fica depositada em poros com diâmetros compreendidos entre 5 e 10 nm. Isto permite supor que tal distribuição das partículas pelos poros de maior diâmetro pode ser uma das justificativas para uma menor diminuição tanto da área específica quanto do volume específico de poros. A outra justificativa seria que tais materiais foram usados por menos tempo no propulsor. Há uma exceção, conforme é possível verificar na tabela 21. O material 4-Ru/NC apresenta uma forte diminuição do volume de poros na faixa entre 0 – 5 nm, o que permitiria supor a primeira vista que as partículas de Ru neste material mesmo com diâmetro médio muito superior a 5 nm teriam penetrado nos pequenos poros, o que seria incoerente com toda a discussão exposta neste item. A incoerência não existe, já que este catalisador ao final dos testes, quando das partidas a frio, sofreu uma brutal fragmentação devida ao grande tempo de retardo para que a reação de decomposição de hidrazina se iniciasse, fragmentação esta consequência do grande acúmulo de hidrazina líquida no interior dos poros. Tal assunto será melhor discutido quando da apresentação e discussão dos desempenhos dos catalisadores durante os testes em micropropulsor.

4.2.4 Distribuição do Tamanho de Poros

A tabela 21 apresenta a evolução da distribuição dos volumes de poros dos diferentes catalisadores, durante os testes no micropropulsor, e a figura 20 mostra as distribuições desses diâmetros após os testes.

Tabela 21 - Distribuição do volume de poros dos catalisadores antes e após os testes

Material	VP ⁽¹⁾ [cm ³ /g]			VP ⁽²⁾ [cm ³ /g]
	0 - 5	5 - 10	10-20	
Suporte	0,150	0,123	0,032	0,305
1-Ru/C antes	0,040	0,087	0,016	0,153
1-Ru/C após	0,032	0,084	0,025	0,141
2-Ir-Ru/C antes	0,018	0,101	0,032	0,152
2-Ir-Ru/C após	0,019	0,090	0,028	0,137
3-Ir/C antes	0,028	0,106	0,034	0,168
3-Ir/C após	0,019	0,083	0,026	0,128
4-Ru/NC antes	0,102	0,068	0,016	0,186
4-Ru/NC após	0,031	0,124	0,027	0,182
Shell 405 antes	0,100	0,050	0,010	0,160
Shell 405 após	0,049	0,064	0,010	0,124

(1) - Volume específico por faixa de diâmetros dos poros.

(2) - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm.

A figura 20 mostra que as distribuições dos diâmetros de poros sofreram deslocamentos para maiores valores, para todos os catalisadores aqui caracterizados.

A tabela 22, ao comparar os volumes específicos de poros mensurados antes e após os testes em propulsor, permite uma melhor avaliação das variações deste parâmetro de grande importância. Esta tabela confirma que os materiais contendo exclusivamente Ir foram aqueles que maiores variações de volume específico de poros apresentaram, quer por que foram testados por mais tempo, quer por que a maior parte deste metal estava localizada nos poros de menor diâmetro. No caso do material 4-Ru/NC, o qual apresentou variação nula do volume específico de poros, é possível justificar tal resultado observando-se que na tabela 21 a grande diminuição de V_p na faixa

Figura 20 - Gráfico da distribuição do volume de poros dos catalisadores após os testes

de 0 - 5 nm foi compensada por um aumento correspondente na faixa de diâmetros de poros entre 5 e 20 nm, comportamento este somente justificável por uma forte fragmentação do catalisador nas partidas a frio.

Tabela 22 - Comparação dos volumes de poros dos catalisadores antes e após os testes

Material	Antes V_P [cm ³ /g]	Após V_P [cm ³ /g]	Variação [%]
1-Ru/C	0,153	0,141	7,8
2-Ir-Ru/C	0,152	0,137	9,9
3-Ir/C	0,168	0,128	23,8
4-Ru/NC	0,186	0,182	0
Shell 405	0,160	0,124	22,5

(1) - Volume específico por faixa de diâmetros dos poros.

(2) - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm.

4.2.5 Quimissorção de H₂

Os resultados das medidas de quimissorção de hidrogênio dos catalisadores após os testes no micropropulsor são apresentados na tabela 23. Para uma melhor compreensão dos resultados

mostrados nesta tabela se faz necessária uma comparação com os resultados obtidos de quimissorção de hidrogênio obtidos antes dos testes, conforme é apresentada nas tabelas 24 e 25.

Na tabela 24 é possível constatar que a diminuição dos valores de quimissorção de H_2 , durante os testes no propulsor, é muito expressiva nos catalisadores contendo Ir (3-Ir/C e Shell 405). Tal fenômeno pode ser explicado pelo fato de que, provavelmente, pode estar havendo uma oclusão de metal dentro dos pequenos poros (faixa de 0 -5 nm), devido principalmente à temperatura no propulsor ter atingido valores de 560°C e 730°C, respectivamente para os catalisadores 3-Ir/C e Shell 405. Também, deve-se levar em consideração que estes catalisadores foram testados por 11500s. Uma diminuição no valor de quimissorção para o catalisador 3-Ir/C, reduzido a 600°C por 4 h antes do teste, também foi observada na tabela 14 e discutida no item 4.1.5.

Esta diminuição de quimissorção acarretou uma diminuição significativa da dispersão e um aumento aparente importante do diâmetro médio de partículas metálicas para estes materiais, conforme é mostrado na tabela 25. Um outro fator que poderia justificar esta queda acentuada de quimissorção seria o aumento de tamanho de partícula por efeito de sinterização. Segundo Soares Neto (1998), também relatou ocorrer uma queda acentuada de quimissorção de H_2 nos catalisadores contendo apenas Ir, após os testes no micropropulsor, sendo tal fenômeno atribuído à oclusão de metal, já que os resultados obtidos por MET não evidenciou qualquer evolução de d_p , que poderia ser atribuída à sinterização do Ir.

Observa-se também na tabela 24 que os catalisadores contendo Ru, preparados a partir de precursores clorados, apresentaram aumentos nos valores de quimissorção de H_2 , sendo este aumento muito mais significativo para o catalisador 1-Ru/C. Para este material, a quantidade quimissorvida de H_2 aumentou de 51 para 134 μ moles por grama de catalisador, ficando evidente, neste caso, a melhor redução do catalisador e conseqüentemente uma maior remoção do cloro durante o teste no micropropulsor. O valor de diâmetro médio de partícula (d_{QH}) obtido por quimissorção, para o catalisador 1-Ru/C, foi de 8,8 nm (tabela 25) e aproxima-se bastante do valor obtido por MET (d_A), cujo valor foi de 7,1 nm (tabela 26).

É importante observar que, no caso do catalisador 1-Ru/C, a variação de d_{QH} de 23,7 nm para 8,8 nm, durante os testes no propulsor, só pode ser atribuída à melhor redução do rutênio por H_2 e NH_3 produzidos durante a decomposição de N_2H_4 , mesmo porque a sinterização e a oclusão do metal ocorrem também mas, só podem provocar um efeito contrário, ou seja, o aumento das dimensões das partículas metálicas medidas por quimissorção de hidrogênio.

No caso do catalisador 2-Ir-Ru/C, a tabela 25 mostra uma diminuição bem menos acentuada de d_{QH} , de 11,9 nm para 8,4 nm, o que é justificado pelo fato de que apenas 1/3 do seu teor metálico é constituído por rutênio.

Ao contrário, a tabela 25 mostra um comportamento totalmente diferente para o catalisador 4-Ru/NC, já que d_{QH} aumenta de 8,1 nm para 22,6 nm durante os testes no propulsor. Neste caso, não é possível falar em aumento da redução do rutênio, dada a ausência de cloro na sua composição. Dos dois outros fatores que podem influenciar a evolução das dimensões das partículas metálicas, a sinterização é certamente o mais importante, uma vez que a mobilidade das partículas metálicas sobre a superfície de alumina é maior na ausência de cloro.

Finalmente, a oclusão das partículas metálicas é um fator de difícil avaliação por quimissorção de H_2 , visto que tal oclusão certamente foi alterada pela fragmentação do catalisador, ocorrida durante as partidas a frio no propulsor.

Os resultados de evolução de área específica e de distribuição de volumes de poros apresentados respectivamente nas tabelas 20 e 21 corroboram tais resultados.

Tabela 23 - Quimissorção de hidrogênio após os testes

Catalisador	[μ Moles / g.cat.]	S_M [m ² /g]	D [%]	$\bar{d}_p$ [nm]
1-Ru/C	134	12,4	10,2	8,8
2-Ir-Ru/C	108	-	10,7	8,4
3-Ir/C	125	11,6	15,3	5,9
4-Ru/NC	48	4,4	4,0	22,6
Shell 405	177	16,4	22,9	3,9

Tabela 24 – Comparação entre a quimissorção de hidrogênio antes e após os testes

Catalisador	Antes	Após
	[μ Moles / g.cat.]	[μ Moles / g.cat.]
1-Ru/C	51	134
2-Ir-Ru/C	90	108
3-Ir/C	367	125

4-Ru/NC	145	48
Shell 405	361	177

Tabela 25 - Comparação entre a dispersão e diâmetro de partícula antes e após os testes

Catalisador	Antes		Após	
	D	$\bar{d}_p$	D	$\bar{d}_p$
	[%]	[nm]	[%]	[nm]
1-Ru/C	3,8	23,7	10,2	8,8
2-Ir-Ru/C	8,1	11,9	10,7	8,4
3-Ir/C	42,2	2,1	15,3	5,9
4-Ru/NC	11,1	8,1	4,0	22,6
Shell 405	46,3	1,9	22,9	3,9

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A figura 21 apresenta os histogramas de distribuição dos diâmetros de partículas para os catalisadores 1-Ru/C e 2-Ir-Ru/C

Os resultados mostrados na figura 21 podem ser melhor avaliados na figura 22, na qual os histogramas dos materiais 1-Ru/C e 2-Ir-Ru/C obtidos após os testes no propulsor são comparados com aqueles obtidos antes desses testes, estes últimos já tendo sido apresentados anteriormente na figura 19.

Figura 21 – Histograma dos catalisadores 1-Ru/C e 2-Ir-Ru/C, obtidos após os testes no propulsor

Tabela 26 – Distribuição dos diâmetros das partículas após o teste

Catalisador	Diâmetro Médio $d_A^{(1)}$ [nm]	Diâmetro Médio $d_L^{(2)}$ [nm]	Fração do número de partículas (%) por faixas de Diâmetro (nm)						
			0 - 2	2 - 4	4 - 6	6 - 8	8 - 10	10 - 12	> 12
1-Ru/C	7,1	6,0	6,7	24,0	27,6	24,9	12,9	2,9	1,0
2-Ir-Ru/C	6,5	5,6	8,3	29,6	27,7	23,6	8,0	2,4	0,4

$$1 - d_A = \frac{\sum n_i \cdot d_i^2}{\sum n_i \cdot d_i} ; \quad 2 - d_L = \frac{\sum n_i \cdot d_i}{\sum n_i}$$

Figura 22 – Perfil da distribuição do tamanho das partículas, antes e após os testes

Os resultados de distribuição do tamanho das partículas metálicas, após os testes, são provenientes da representação gráfica daqueles apresentados na tabela 26. É possível constatar por MET que ocorreu um deslocamento no sentido do crescimento das partículas metálicas durante os testes no propulsor, sendo que tal comportamento é mais acentuado no catalisador 1-Ru/C do que no catalisador 2-Ir-Ru/C. No entanto, é evidente que as variações das dimensões das partículas obtidas por MET são muito menos significativa e, principalmente, evoluem em sentido contrário às variações obtidas por quimissorção de H_2 , uma vez que as medidas obtidas por MET não são influenciadas pelo estado de redução do rutênio.

A tabela 27 mostra uma comparação dos valores de d_{MET} , obtidos antes e após os testes no propulsor para os catalisadores 1-Ru/C e 2-Ir-Ru/C.

Tabela 27 – Evolução de d_{MET} durante os testes em propulsor

Catalisador	d_{MET} (antes) [nm]	d_{MET} (após) [nm]
1-Ru/C	6,6	7,1
2-Ir-Ru/C	5,6	6,5

É possível observar que utilizando MET, uma técnica de caracterização não influenciada pelo estado de redução parcial de rutênio e, também, praticamente não influenciada pelo

fenômeno de oclusão, já que esta técnica utiliza amostra finamente esmagada em gral com pistilo, pode-se concluir que as pequenas variações de d_{MET} podem ser atribuídas à sinterização das partículas metálicas. Em função desta análise de resultados, fica evidenciado que catalisadores contendo rutênio, preparados a partir de precursores metálicos clorados, apresentam uma excelente resistência à sinterização das partículas metálicas, não muito diferente daquela mostrada por catalisadores Ir/Al₂O₃ (SOARES NETO, 1998).

4.3. REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DA HIDRAZINA EM MICROPROPULSOR

Os catalisadores foram testados na reação de decomposição de hidrazina em micropropulsor. O protocolo dos testes que definem os ensaios dos catalisadores está descrito no item 3.2.9. Os resultados dos ensaios apresentados neste item compreendem as seguintes avaliações:

- evolução da Temperatura na câmara catalítica para os ensaios com disparos quentes;
- pressão na câmara catalítica para os ensaios disparos quentes;
- empuxo para os ensaios com disparos quentes e
- tempo de resposta ao início de decomposição da hidrazina (disparos frios).

Foram acompanhadas as temperaturas na câmara catalítica durante os testes para todos os catalisadores. A figura 23 mostra os perfis de temperatura dos catalisadores desenvolvidos neste trabalho e as compara com o perfil de temperatura do material de referência Shell 405.

Figura 23 - Temperatura na câmara catalítica durante acionamento contínuo com partida a quente

A análise das evoluções da temperatura da câmara catalítica do propulsor mostra comportamentos muito diferenciados, em função da composição da fase metálica e do método de preparação dos catalisadores testados na reação de decomposição da hidrazina. Inicialmente, é possível observar que durante acionamentos contínuos por 2000 s os catalisadores Shell 405 e 3-

Ir/C apresentam diferentes temperaturas na câmara, 1000 K e 850 K respectivamente. Levando em consideração que ambos materiais são constituídos por teores metálicos semelhantes do mesmo metal (Ir), que as massas carregadas no propulsor e suas perdas pouco diferem entre si, que o número específico de sítios é idêntico ($2 \times 361 \mu\text{moles H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ para o Shell 405 e $2 \times 367 \mu\text{moles H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ para o 3-Ir/C), restam dois parâmetros que podem justificar a diferença de temperatura na câmara:

- distribuição do volume de poros, sendo que o material Shell 405 apresentou um maior volume de pequenos poros, entre 0 e 5 nm ($0,100 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ para o Shell 405 e $0,028 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}}$ para o 3-Ir/C) e

- maior quantidade de sítios localizados na superfície externa dos grãos no caso do Shell 405, o que justificaria um início de reação mais rápido sem o acúmulo de hidrazina líquida nos poros.

Destes dois parâmetros, aquele que melhor pode justificar a diferença de comportamento da variação de temperatura no leito catalítico em função do tempo é a provavelmente maior quantidade de sítios ativos de Ir no material Shell 405, visto que a sua distribuição de poros por ser diferente daquela do material 3-Ir/C, dificulta o acúmulo de hidrazina líquida nos pequenos poros e, dado o elevado número específico de sítios ativos, pode-se supor que um elevado percentual deles estejam localizados na superfície externa dos grãos do catalisador. A mesma justificativa não poderia ser aplicada ao catalisador 3-Ir/C, visto que o mesmo apresenta maior porosidade na faixa de diâmetros de poros acima de 5 nm, o que favoreceria uma menor deposição de sítios ativos na superfície externa dos grãos. Esta discussão está de acordo com a patente da Shell (ARMSTRONG et al., 1978b), a qual apresenta o catalisador Shell 405 como coberto por uma carapaça metálica externa de partículas de Ir.

As figuras de 23 a 25 mostram que o catalisador 2-Ir-Ru/C apresenta um desempenho muito semelhante ao do catalisador 3-Ir/C, o que pode ser atribuído às características quase idênticas dos dois materiais.

No caso dos catalisadores contendo apenas Rutênio, os desempenhos catalíticos desses materiais são muito diferentes dos correspondentes àqueles contendo Irídio.

A figura 23 mostra que a temperatura na câmara é apenas de 700 K com o material 1-Ru/C, não ultrapassando aproximadamente 650 K com o catalisador 4-Ru/NC. Estas baixas temperaturas podem ser atribuídas ao pequeno volume de poros de pequeno diâmetro e à redução incompleta do primeiro destes dois materiais, sendo que no caso do 4-Ru/NC um outro fator deve ser considerado, a saber, seu pequeno número específico de sítios ativos após o teste, de

apenas 2x48 μ moles H_2/g_{cat} , proveniente de uma forte sinterização. Um outro fator a justificar baixa temperatura de câmara na presença de Ru, provavelmente o mais importante, é que este metal catalisa a reação de decomposição do NH_3 , a qual é endotérmica, segundo a seqüência reacional:

Na figura 24 é possível constatar que o tempo de retardo da ignição, medido a partir da abertura da eletroválvula, é muito superior com os materiais contendo rutênio. É muito importante salientar que quando menor esse tempo de retardo, melhor será o catalisador por se evitar acúmulo de N_2H_4 líquida no interior dos seus poros, o que pode provocar picos de sobrepressão e, eventualmente uma fragmentação. A figura 28 mostra ainda que o Shell 405 é aquele que apresenta o menor tempo de retardo da ignição, quando de partidas a quente.

No caso de partidas a frio, a figura 26 evidencia diferenças gritantes. É sabido da literatura que o irídio é o único capaz de decompor cataliticamente a hidrazina a baixas temperaturas, tal como 20°C (ARMSTRONG et.al., 1978). Mais uma vez o Shell 405 é o material que dá início mais rapidamente à reação, sendo que os materiais 2-Ir-Ru/C e 3-Ir/C o fazem em um tempo duas vezes maior. O catalisador 1-Ru/C consegue dar início à reação da hidrazina com partida a frio, com acionamento da eletroválvula 100ms ON e 900ms OFF, somente que com um retardo de quase 2,5 vezes superior àquele apresentado pelo Shell 405, o que significa que tal material não deve ser utilizado nesta condição de temperatura inicial.

Em consequência de seu baixo número específico de sítios ativos, o catalisador 4-Ru/NC não consegue dar início a reação a frio para abertura da eletroválvula 500ms ON e 500ms OFF (figura 27). Mesmo com partida a quente o comportamento desse catalisador é inadequado, sendo que sua fragmentação poderia gerar a instabilidade observada na figura 23.

As figura 24 a 27 permitem avaliar o comportamento da pressão na câmara quando de acionamento pulsado com partidas a frio, a condição operacional que mais exige dos catalisadores.

As condições operacionais correspondentes aos resultados mostrados nas figuras 24 e 25 foram de 12 bar de pressão na linha de alimentação de hidrazina e tempos de pulsos da eletroválvula de 100 ms ON (válvula aberta) e 900 ms OFF (válvula fechada). É possível constatar que, quando do primeiro pulso ocorre uma ligeira sobrepressão no interior da câmara, inclusive com o Shell 405, sendo que o material 4-Ru/NC permanece inativo. Quando

do segundo pulso, deixa de existir sobrepressão e o catalisador 4-Ru/NC começa a mostrar atividade, mas com grande retardo. A partir do terceiro pulso os tempos de retardo dos diferentes catalisadores passam a ser constantes e a pressão na câmara passa a se elevar, mais rapidamente com o Shell 405, o que pode ser justificado pelas diferentes evoluções das temperaturas na câmara catalítica mostrada na figura 23.

A figura 27 mostra resultados obtidos durante uma outra operação do propulsor em regime de pulsos com partidas a frio, utilizando-se 12 bar de pressão na linha de alimentação da hidrazina e tempos de pulso da eletroválvula de 500 ms ON e 500 ms OFF. Dois comportamentos chamam a atenção nesta figura: o catalisador 4-Ru/NC permanece inativo durante o ensaio de 10 s e o catalisador 1-Ru/C após um grande pico de sobrepressão, o que levou a uma acentuada degradação de sua estrutura e a uma pressão de câmara nos pulsos subseqüentes muito inferior àqueles obtidas com catalisadores contendo Ir.

Mais uma vez fica evidenciado que catalisadores contendo apenas rutênio não devem ser empregados em sistemas propulsivos com reação de decomposição da hidrazina, quando de utilização de partidas a frio. Novamente a pressão na câmara aumentou ao longo da operação pulsada, sendo tal aumento mais rápido com o catalisador Shell 405.

Finalmente, durante os acionamentos contínuos com partidas a quente, durante 2000 s, foi possível constatar valores de pressão na câmara e de empuxo praticamente idênticos entre si e constantes, com exceção do material 4-Ru/NC que mostrou severa instabilidade destes dois parâmetros. Como, com o rápido aquecimento do leito catalítico a reação deixa de ser catalítica e passa a ser controlada termodinamicamente, não é de surpreender que a pressão na câmara e o empuxo permaneçam constantes, pois passam a depender da temperatura, da pressão na linha de alimentação de hidrazina e de parâmetros mecânicos utilizados na construção do propulsor. O comportamento irregular do 4-Ru/NC, mesmo em regime termodinâmico, pode ser atribuído à degradação de sua estrutura.

Como o principal objetivo deste trabalho foi o de investigar uma possível aplicação em missões envolvendo um único acionamento prolongado com partida a quente, tais como “boosters” adaptados a veículos lançadores de satélites ou em sistemas de emersão de submarinos, fica evidenciado que o material com desempenho possivelmente satisfatório é o catalisador 2-Ir-Ru/C, sendo que o catalisador 4-Ru/NC deve ser descartado e o 1-Ru/C deve ser olhado com cautela, já que pode apresentar forte degradação no caso de falha do sistema de aquecimento do propulsor.

Figura 24 – Disparos frios pulsados, 100 ms ON e 900 ms OFF, janela 10 s

Figura 25 – Disparos frios pulsados, 100 ms ON e 900 ms OFF, janela 2 s

Figura 26 – Disparos frios pulsados, 100 ms ON e 900 ms OFF, janela 0,5 s

Figura 27 – Disparos frios pulsados, 500ms ON e 500 ms OFF, janela 10 s

Figura 28 – Disparos quentes contínuos, janela 0,2 s

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, é possível concluir que:

- a utilização de 20 etapas de impregnação e redução de catalisadores Ru/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃ com elevados teores metálicos, empregando soluções ácidas de precursores clorados, provoca um ataque ácido acentuado ao suporte com forte diminuição da área específica e do volume de poros na faixa de diâmetro de poros entre 0 e 5 nm;

- esta preparação com 20 etapas, no entanto, não afeta as características da fase metálica do catalisador contendo apenas Ir (3-Ir/C), as quais são idênticas às do catalisador Shell 405, porém, a presença de cloro residual impede a redução completa do rutênio e, conseqüentemente uma caracterização correta dos catalisadores contendo este metal, por quimissorção de H₂, como fica evidente a caracterização por MET;

- no caso do catalisador 4-Ru/C, preparado com 20 etapas de impregnação e oxidação e uma única etapa de redução, empregando uma solução de precursor não clorado, não ocorrem quedas anormais de área específica e volume de poros na faixa de diâmetro de poros entre 0 e 5 nm, porém, ocorre uma forte sinterização da fase metálica devido à maior mobilidade do complexo metálico adsorvido sobre a alumina;

- durante o emprego dos catalisadores no propulsor com a reação de decomposição da hidrazina, a redução do Ru praticamente é completada devido à presença de fortes agentes redutores, tais como H₂ e NH₃ sob altas pressões e temperaturas, o que é confirmado pela grande aproximação dos resultados de caracterização da fase metálica dos catalisadores contendo este metal, obtidos por quimissorção de H₂ e por MET;

- durante os testes no propulsor, dadas as suas drásticas condições de temperatura e pressão, os catalisadores que mostram maiores diminuições de área específica e de volume de poros na faixa de 0 a 5 nm foram os catalisadores contendo Ir, o que indica a presença de um grande percentual de suas partículas nesses poros de baixo diâmetro, o que não ocorre com Ru, cujas dimensões médias das partículas são superiores a 5 nm;

- quando do acompanhamento da evolução da temperatura na câmara durante os acionamentos do propulsor, ficou evidente que o catalisador Shell 405 é aquele que atinge o maior valor desse parâmetro e com um menor tempo de retardo à ignição, os demais catalisadores contendo irídio (2-Ir-Ru/C e 3-Ir/C) apresentam menores temperaturas de reação na câmara, atingidas após um tempo de retardo duas vezes e meia maior do que o do Shell 405, enquanto que os materiais contendo apenas Ru apresentaram temperaturas de câmara muito

inferior, sendo que no caso do catalisador 4-Ru/NC seu comportamento mostrou-se instável quando de partidas a frio, evidenciando a fragilidade mecânica da estrutura deste material;

- as menores temperaturas na câmara quando do emprego de catalisadores contendo apenas Ru podem ser atribuídas a um favorecimento por este metal para a reação endotérmica de decomposição do NH_3 .

- apesar do material 1-Ru/C apresentar um melhor comportamento do que o 4-Ru/NC, quando das partidas a quente, o mesmo está sujeito à degradação de sua estrutura provocada por picos de sobrepressão, quando de partidas a frio, levando a um comportamento insuficiente e imprevisível; e

- finalmente, no caso do emprego dos catalisadores preparados neste trabalho em missões envolvendo um único acionamento contínuo de longa duração, com partida a quente, ficou evidente que o catalisador 2-Ir-Ru/C é aquele que, potencialmente, poderia ser empregado em substituição ao catalisador Shell 405; o catalisador 4-Ru/NC deveria ser preliminarmente descartado e material 1-Ru- C teria um emprego condicionado a uma alta confiabilidade do sistema de aquecimento do propulsor.

6 REFERÊNCIAS

AEB. Histórico. Brasília: Agência Espacial Brasileira, [s.d.] Disponível em: www.aeb.gov.br/conteudo.php?ida=28&idc=115> Acesso em 18 out. 2007.

ANDERSON, J. R. **Structure of Metallic Catalyst**. New York, 1975.

ARMSTRONG, W. E.; RYLAND, L. B.; VOGUE, H. H. **Catalyst for Hydrazine Decomposition and Method for Preparing such Catalyst**. UK Patent Application GB 2 027 357 ^a, 1978a.

ARMSTRONG, W. E.; RYLAND, L. B.; VOGUE, H. H. **Catalyst Comprising Ir or Ir and Ru Hydrazine Decomposition**. United States Patent 4 124 538, 1978b.

ARMSTRONG, W. E.; RYLAND, L. B.; VOGUE, H. H. Catalyseur pour la Decomposition de l'Hydrazine. Brevet D'Invention N° 78 24195, 1980.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **J. Am. Chem. Soc.**, v.73, p.377, 1951.

BARROS NETO, B.; PIMENTEL, M. F.; ARAÚJO, M. C. U., Recomendações para Calibração em Química Analítica – Parte I. Fundamentos e Calibração com um Componente (calibração Univariada). **Química Nova**, v. 25, p. 856-865, 2002.

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

BOND, G.C.; YAHYA, R. Hydrogenolysis of Alkanes - Part 5. - Effect of Metal Dispersion in Ruthenium/Alumina Catalysts on the Hydrogenolysis of Propane and of n-Butane. **J. Chem. Faraday Trans.**, v.86, n.12, p.2297-2301, 1990.

BOZON-VERDURAZ, F.; TARDY, M.; BUGLI, G.; PANNETIER, G.; LECLÈRE, C, Application of Eletronics Spectroscopy to the Chemical Characterization of Iridium and Palladium Catalysts. In: DELMON, B.; JACOBS, P.A.; PONCELET, G. **Preparation of Catalysts I**. Amsterdam, Elsevier, 1976.

BYKOV, A F.; MOROZOVA, N. P.; IGUMENOV, S. V; SYSOEV, S. V. **Journal of Thermal Analysis**, v. 46, p. 1551, 1996.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. **Am. of Chem. Soc.**, v.60, p.309, 1938.

BUREAU - TARDY, M.; PEDERSEN, E.P.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. Propriétés Physico-chimique des Précurseurs du Métal Supporté au cours de la Préparation de Catalyseurs Ir/Al₂O₃. **C.R. Acad. Sc. Paris**, v.286, p.601, 1978.

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

CHAVES, J. A. **Catalisadores 2%Ru/Al₂O₃ e 2%Ru/SiO₂ preparados a partir de RuCl₃ - Influência do cloro**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química. FAENQUIL – SP. Lorena,

CRUZ, A. M. A., **Interação Metal-Metal em Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ Preparados por Impregnações Sucessivas**. 1992. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química . PUC – RJ. Rio de Janeiro,

CRUZ, G.M.; CUNHA, D.S.; RODRIGUES, J.A.J.; FREITAS, A.G., Correlation Between Metal Content and Types of sites in Ir/Al₂O₃ Catalysts. **Catalysis Today**, n.5, p.473, 1989a.

CUNHA, D.S. **Catalisadores Ir/ γ -Al₂O₃ - Interação Metal-Suporte**.1995. Tese (Doutorado em engenharia de Materiais). Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena,

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

CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M. **Definição de um Método de Limpeza de Superfície de Catalisadores Ir/Al₂O₃, com Elevado Teor de Metal**. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Relatório Interno**. Publicação. INPE-4822-RPI/214, 1989.

CUNHA, D.S.; SOARES NETO, T.G.; FREITAS, A. G. **Procedimento dos Testes de Avaliação dos Catalisadores de Ir/Al₂O₃, preparados no LCP, em Micropropulsor**. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS **Relatório Interno**. Publicação. INPE-5007-RPI/226, 1989b.

CUNHA, D. S.; CRUZ, G. M. Hydrogenation of benzene and toluene over Ir particles supported on γ -Al₂O₃. **Applied Catalysis**, A: General (2002), v. 236, n. 1-2, p. 55-66.

FALCÃO, C.O.B. **Catalisadores de Ir/Al₂O₃: Influência da Descloração**. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto Militar de Engenharia, RJ. 1989.

FALCÃO, C.O.B.; CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M. Influências da Presença de Ir(III) na Solução de H₂IrCl₆, Quando da Preparação por Impregnação de Catalisadores Ir/Al₂O₃. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 13., 1990b, Caxambu,

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

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

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

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

HARTUNG, W. Evaluation Tests of New German Catalysts for the Spontaneous Decomposition of Hydrazine. In; International Conference on the Properties of Hydrazine and Its Potencial Applications as an Energy Source, CNES/Univ. Poitiers, 1994, p.109-126.

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

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Apresentação Propulsão**. Cachoeira Paulista: Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - INPE, [s.d.] Disponível em: <www.lcp.inpe.br/ApresentacaoPropulsao.htm> Acesso em 18 out.2007.

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

KIP, B.J.; VAN TRONDELLE, J.; MARTENS, J.H.A.; PRINS, R. Preparation and Characterization of very Dispersed Iridium on Al₂O₃ and SiO₂. **Applied Catalysis**, v.26, p.353-373, 1986.

KNÖZINGER, H.; RATNASAMY, P. Catalytic Aluminas - Surface models and characterization of surface sites. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v.17, n.1, p. 31-70, 1978.

LIMA, W.P., **Preparação e Caracterização de Iridio e de Outros Metais Dispersos em Aluminas como Catalisadores da Decomposição da Hidrazina**. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto Militar de Engenharia, RJ. .1978.

LIN, B.; WANG, R.; LIN, J.; DU, S.; YU, X.; WEI, K. Preparation of chlorine-free alumina-supported ruthenium catalyst for ammonia synthesis base on RuCl₃ by hydrazine reduction. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1838–1842, 2007.

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

MAUREL, R.; MENEZO, J.C.; BARRAULT, J. Kinetics of Hydrazine Decomposition on Pt/Al₂O₃ and Ir/Al₂O₃. **Catalysts**, v. 278C, p.105, 1974.

MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; GONZÁLEZ, M.; L'ARGENTIÈRE, P.; FÍGOLI, N. Preparation of Ru/Al₂O₃ Catalysts from RuCl₃. **React.Kinet. Catal. Lett.** , v. 76, p. 53-59, 2002.

MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; GONZÁLEZ, M.; L'ARGENTIÈRE, P.; FÍGOLI, N. Effect of Chlorine on the Properties of Ru/Al₂O₃. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 2269-2272, 2003.

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

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

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

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

NARITA, T.; MIURA, H.; OHIRA, M.; HONDOU, H.; SUGIYAMA, K. MATSUDA, T.; GONZALEZ, R.D. The Effect of Reduction Temperature on the Chemisorptive Properties of Ru/Al₂O₃: Effect of Chlorine. **Applied Catalysis**, v.32, p.185-190, 1987.

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

PALAZZO, M. **Produção de Aluminas**. 1976. (Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química . PUC – RJ. Rio de Janeiro,

PANNETIER, G. Comunicação Pessoal, 1983.

PLYUTO, Y. V.; BABICH, I. V.; SHARANDA, F. L.; WIT, A. M.; MOL, J. C., Thermolysis of Ru(acac)₃ supported on silica and alumina. *Thermochimica Acta*, v. 335, p 87-91, 1999.

PRICE, T.W.; EVANS, D.D. **The Status of Monopropellant Hydrazine Technology**. JET PROPULSION LABORATORY. CA, 1968, JPL (JPL-32-1227),.

QI, L.; ZHOU, M. F.; WANG, C. Y., Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS. **J. Anal At. Spectrom**, v.19, p.1335-1339, 2004.

REYS, P.; König, M.E.; Pecchi, G.; Concha, I.; López Granados, M.; Fierro, J.L.G. **O-xylene Hydrogenation On Supported Ruthenium Catalysts**, **Catalysis Letters**, v 46, p 71-75, 1997.

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

RODRIGUES, J.A.J.; CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M.; FIGUEIREDO, C.M.C. **Moldagem de Aluminas por Fluidização**. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Relatório Interno. Publicação. INPE-4020-RPI/161, 1986b

RODRIGUES, J.A.J.; CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M.; FIGUEIREDO, C.M.C. **Alumina Macroporosa - Preparação**. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Relatório Interno. Publicação. INPE-4054-RPI/165, 1986c.

RODRIGUES, J.A.J. Alumina Macroporosa - **Influência do Teor de Bicarbonato de Amônio**. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Relatório Interno. Publicação. INPE-4451-RPI/193, 1987a.

RODRIGUES, J.A.J.; MOURE, G.T.; CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M. **Desenvolvimento do Suporte Alumina para Fins Aeroespaciais**. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Relatório Interno, Publicação INPE- 4360-RPI/183, 1987b.

RODRIGUES, J.A.J.; ZACHARIAS, M.A. **Controle Mecânico de Catalisadores. Relatório Interno**. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Publicação INPE-4854-NTI/293, 1989a.

RODRIGUES, J.A.J.; MOURE, G.T. **Método de Preparação de Aluminas Bimodais Utilizando Polímeros. Relatório Interno**. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS . Publicação. INPE-4835-RPI/215, 1989b.

RODRIGUES, J.A.J.; ZACHARIAS, M.A. **Preparação de Microesferas de Aluminas. Relatório Interno**. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. Publicação. INPE-4853-RPI/217, 1989c.

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

RODRIGUES, J.A.J.; ZACHARIAS, M.A.; AQUINO, A.R.; ROCHA, S.M.R. Preparação de Microesferas de Alumina. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 30., 1998b. Rio de Janeiro,

RODRIGUES, J.A.J.; ZACHARIAS, M.A.; OLGUIM, C.J.M.; BRUNS, R.E., Utilização de Quimiometria na Preparação de Aluminas - Avaliação da Influência de Alguns Parâmetros Reacionais na Estrutura de Poros. In: Congresso Brasileiro de Química, 31., 1991. Recife,

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

RODRIGUES, J. A. J. ; CRUZ, G. M. ; LUIZ, J. P. H. Estudo da Etapa de Remoção de Carbono Polimérico na Preparação de Catalisadores contendo Iridio Suportado sobre Carbetto de Tungstênio. In: ENCONTRO REGIONAL DE CATÁLISE, 4., 2001a.

RODRIGUES, J. A. J. ; CRUZ, G. M. ; VIEIRA, R. Tungsten Oxinitrides and Oxicarbides in the Hydrazine Decomposition - Macroporosity and Mechanical Strength Influences in a 2N Micropropulsor Engine. In: INTERAMERICAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, 12., 2000.

RODRIGUES, J. A. J. ; CRUZ, G. M. ; LUIZ, J. P. H. . Desenvolvimento de Catalisadores de Ir/W₂C para Aplicação em Sistemas Micropropulsivos de Satélites. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE CATÁLISE NO MERCOSUL, 1., 2001, Bento Gonçalves-RS. **A Catálise no Novo Milênio**, 2001b. v. 1. p. 476-481.

SALLES, C. E. R.; RODRIGUES, J. A. J.; ZACHARIAS, M. A.; CUNHA, D. S.; CRUZ, G. M.; MONTEIRO, W. R.; SOARES NETO, T. G.; SERRA JR., A. M.; RIBEIRO, G. L. S.; GONÇALVES, J. N.; CARDOSO, H. P.; HINCKEL, N.; NETTO, D. B. Qualificação Espacial de um Propulsor de 5N e de um Catalisador Nacional para Propulsão de Satélites, CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13., 2005, Foz do Iguaçu-Pr

SALLES, C. E. R.; RODRIGUES, J. A. J.; ZACHARIAS, M. A.; CUNHA, D. S.; CRUZ, G. M.; MONTEIRO, W. R.; SOARES NETO, T. G.; SERRA JR., A. M.; RIBEIRO, G. L. S.; GONÇALVES, J. N.; CARDOSO, H. P.; HINCKEL, N.; NETTO, D. B. Sistemas Propulsivos para Satélites: Desenvolvimento e Qualificação. Enqualab 2005, São Paulo, 2005 B. Brasil já possui propulsores e catalisador, dois componentes essenciais para satélites. **Revista FAPESP**, nº 113, de julho de 2005. (2005b).

SAYMEH, R. A. Catalytic reactions of Carbon Monoxide (CO) over Silica-Supported Iridium and Iridium-Ruthenium Bimetallic catalysts. 1996. Doctor (Philosophy). University of Rhode Island,

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

SOARES, L. A., Preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃ - Influência do cloro. Cachoeira Paulista. 2008. Relatório Parcial de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq/INPE)

SOARES NETO, T. G.; CUNHA, D. S. **Programas Computacionais para Caracterização de Propriedades Texturais de Catalisadores**. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS . Publicação. INPE-5508-NTC/308, 1993.

SOARES NETO, T. G. **Catalisadores de Ir- Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para Decomposição de Hidrazina**. Campinas. 1998. Tese (Doutorado em engenharia de Materiais). UNICAMP, Campinas,

SOARES NETO, T.G; COBO, A. J. G.; CRUZ, G. M., Textural properties evolution of Ir and Ru supported on alumina catalysts during hydrazine decomposition in satellite thruster. **Applied Catalysis. A – General**, v. 250, p. 331-340, 2003a.

SOARES NETO, T.G; COBO, A. J. G.; CRUZ, G. M., Ir-Ru/Al₂O₃, Catalysts Used in Satellite Propulsion. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 273 – 282, 2003b.

SOARES NETO, T.G; COBO, A. J. G.; CRUZ, G. M., Evolution of morphologic properties on the preparation of Ir/Al₂O₃ catalysts with high metallic contents. **Applied Surface Science**, v. 240, p. 355 – 365, 2005.

SUGI, Y.; TAKEUCHI, K.; ARAKAWA, H.; KUWAHARA, Y.; HAMADA, H.; MATSUZAKI, T.; KINTAICHI, Y.; ITO, T.; WAKABAYASHI, K.; FUKUSHIMA, T.; ICHICAWA, M., In: Proceedings of the Symposium on C1 Chemistry, v.5, 1984.

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

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