



INFLUÊNCIA DO CLORO RESIDUAL NA QUANTIFICAÇÃO DOS SÍTIOS METÁLICOS EM CATALISADORES Ru/Al₂O₃

***SOARES¹, L.A.; SOARES NETO², T.G.**

¹Aluna do DEQUI/EEL/USP ²Pesquisador do LCP/INPE
Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
Caixa Postal 01
12630-000 – Cachoeira Paulista - SP
e-mail: turibio@lcp.inpe.br

RESUMO - Catalisadores Ru/Al₂O₃ com 2,4% de metal foram preparados pelo método de impregnação por excesso utilizando-se alumina sintetizada no LCP/INPE e como precursor metálico o RuCl₃.xH₂O. Após a impregnação, o catalisador foi seco e calcinado a temperatura de 653K por 4h e separado em 4 lotes diferentes e reduzidos em temperaturas de 673K, 773K, 873K e 973K. Os materiais foram caracterizados através de medidas de área específica, volume e distribuição de mesoporos, área metálica e perda de massa durante a redução. O aumento da temperatura de redução resultou numa maior descloração dos materiais. Aqueles reduzidos até 873K apresentaram valores de área específica e volume de poros respectivamente de 153 m²/g e 0,26 cm³/g e a 973K houve uma pequena diminuição nesses valores. O catalisador reduzido a 873K quimissorveu 3,7 vezes mais H₂ do que aquele reduzido a 673K e apresentou diâmetro de partícula metálica de 5,8 nm. O material reduzido a 973K foi o mais desclorado, porém quimissorveu apenas o dobro daquele reduzido a 673K, indicando que na temperatura de 973K ocorreu sinterização das partículas metálicas e oclusão de metal nos poros. A presença de cloro subestima a adsorção de H₂ nesses catalisadores Ru/Al₂O₃ reduzidos a temperaturas inferiores à 873K.

Palavras Chaves: catalisadores de rutênio, quimissorção, cloro residual.

INTRODUÇÃO

Catalisadores Ru/Al₂O₃ podem ser preparados a partir do precursor metálico clorado RuCl₃.xH₂O. Este é o sal mais barato disponível no mercado. Porém durante sua preparação, mesmo após tratamento de redução com H₂ a 900K, ainda existe a presença cloro residual (Miura *et al.*, 1988). A técnica de quimissorção de hidrogênio é frequentemente utilizada para se determinar a área metálica superficial desses catalisadores. A literatura mostra que

esse cloro residual pode ficar associado ao rutênio ou mesmo ligado simultaneamente ao suporte (Mazzieri *et al.*, 2002; Mazzieri *et al.*, 2003). Este cloro interfere na quimissorção de H₂ quando se utiliza tal gás para quantificar os sítios metálicos superficiais, subestimando grosseiramente a quantidade destes sítios metálicos superficiais (Lu e Tatarchuk 1987(A,B)); Narita *et al.*, 1987; Wu *et al.*, 1992).

O objetivo desse trabalho foi preparar e caracterizar catalisadores Ru/Al₂O₃ com baixo teor metálico utilizando-se um precursor

metálico clorado e uma alumina sintetizada pela equipe do LCP/INPE. Definir a melhor temperatura de redução a fim de promover uma maior descloração, sem provocar a sinterização das partículas metálicas. Obter medidas de quimissorção de H₂ mais precisas.

EXPERIMENTAL

Suporte

O suporte utilizado na preparação dos catalisadores foi uma alumina originária do lote Al01E preparada pela equipe do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LCP do INPE. Este suporte foi selecionado numa faixa granulométrica de 0,42 < < 0,50(mm), onde d_p é o diâmetro das partículas. Após a separação granulométrica da alumina, os grãos foram lavados com água destilada e deionizada a fim de retirar-se o pó decorrente do processo de esferoidização e então secada em estufa a 393K por 24 h. O método do ponto úmido foi empregado para se determinar o valor do volume específico de poros do suporte (V_p). Substituindo-se o valor do volume de wet point (V_{wp}) e o valor da massa seca da alumina (M_s) na Equação 1 obtém-se o valor do volume específico de poros do suporte (V_p) em mL/g.

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

O valor do volume específico de poros do suporte encontrado foi 0,38 mL/g.

Solução Precursora

O precursor metálico foi o cloreto de rutênio (III) hidratado - RuCl₃.xH₂O. Preparou-se a solução de impregnação com concentração necessária para que com uma única impregnação fosse obtido um catalisador Ru/Al₂O₃ contendo 2,4% em peso de metal. Utilizou-se nesta solução uma acidez livre de 0,3N de HCl para melhor dispersar o metal na superfície (Cruz *et al.*, 1989). A concentração em g/mL da solução para impregnar o suporte (CS) pode ser calculada a partir da Equação 2, substituindo-se $\%M$ pela porcentagem final de metal desejada, n pelo número de impregnações, que neste

caso é 1 e, V_p o volume poroso do suporte em mL/g.

$$CS = \frac{\%M / 100}{(1 - \%M / 100)^n * V_p} \quad (2)$$

A concentração necessária para impregnar o suporte foi calculada obtendo-se um valor de 0,065 gRu/mL.

Impregnação

O método empregado na preparação dos catalisadores de rutênio suportado foi a da impregnação úmida, também chamada de impregnação por excesso de solvente. A impregnação seguiu uma série de etapas:

Calcinação antes da impregnação: A calcinação antes da impregnação foi necessária para retirar a umidade do suporte. Aqueceu-se o suporte a uma temperatura de 623K, sob fluxo de ar sintético com vazão de aproximadamente 100mL/min tendo este permanecido por 4 horas nessa temperatura.

Vácuo: Vácuo de 1,33 x 10⁻⁶ kPa realizado a temperatura ambiente durante 1h, a fim de retirar-se o ar da alumina e facilitar a entrada da solução no interior dos poros do suporte.

Contato suporte-solução: Foi colocado um certo volume da solução impregnante em contato com uma massa de cerca de 10,8 g de alumina. O suporte então foi deixado mergulhado na solução durante 15 minutos e após este tempo o excesso da solução foi drenado.

Vácuo: Esse segundo vácuo de 1,33 x 10⁻⁶ kPa por um período de 1 h, também a temperatura ambiente, teve como finalidade retirar a água da solução rapidamente e assim permitir uma melhor dispersão do precursor metálico na superfície do suporte.

Calcinação após a impregnação: A calcinação após a impregnação foi necessária para a decomposição do sal RuCl₃. Esta calcinação foi realizada nas mesmas condições de calcinação aplicadas ao suporte antes da impregnação.

Redução

A massa final do catalisador após a calcinação foi dividida em 4 lotes, e cada lote foi reduzido sob fluxo de H₂ de 100 mL/min em diferentes temperaturas. Após a redução os catalisadores foram passivados a 298 K com flu-

xo de 100 mL/min de uma mistura de ar sintético e He numa proporção 1/10.

Lote 1 (C/R 673) – reduzido à temperatura de 673K por 4 horas;

Lote 2 (C/R 773) – reduzido à temperatura de 773K por 4 horas;

Lote 3 (C/R 873) – reduzido à temperatura de 873K por 4 horas;

Lote 4 (C/R 973) – reduzido à temperatura de 973K por 4 horas.

Caracterização

A fim de analisar a evolução das propriedades texturais dos catalisadores, os materiais foram caracterizados de acordo com as seguintes técnicas:

Gravimetria: Determinação da perda de massa que ocorreu nos catalisadores durante o tratamento de redução a qual foi submetido.

Adsorção de N₂: A medida da área superficial específica dos sólidos foi determinada pela adsorção de N₂ à 77.3K e em 1 atm, de acordo com o método clássico. Previamente, os catalisadores foram tratados termicamente por 2 horas em 573K, sob vácuo de 1,33 x 10⁻⁶ kPa.

Foram obtidos valores relacionados à área específica (S_G), volume (V_M) e distribuição de mesoporos. Foi realizado também um estudo sobre a evolução dos diâmetros dos poros na faixa entre 0 e 20 nm, empregando-se um modelo matemático (Barret *et al.*, 1951).

Quimissorção de H₂: As medidas de quimissorção de H₂ foram executadas pelo método estático, empregando-se um aparelho volumétrico convencional. Após a purga do sistema, sob vácuo de 1,33 x 10⁻⁶ kPa e a 298K, a amostra foi aquecida sob fluxo de H₂ de 60cm³/min até 393 K na taxa de 10K/min, e mantido nesta temperatura por 30 min. A seguir, a amostra foi aquecida até a temperatura de 673K na taxa de 10K/min, e mantido nesta temperatura por 1h. Posteriormente, a amostra foi submetida a um fluxo de He a 673 K por uma 1 hora e vácuo de 1,33 x 10⁻⁶ kPa por 30 min para a remoção do H₂ adsorvido. A seguir, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente, sob o mesmo vácuo. As medidas relativas às isotermas de adsorções total e reversível foram obtidas com o uso de H₂. A quantidade de H₂ adsorvido irreversivelmente na amostra foi

determinada pela diferença entre tais isotermas, extrapolando a região linear de alta pressão das isotermas à pressão zero. A estequiometria de adsorção química adotada para o Ru foi de um átomo do hidrogênio para cada átomo metálico de superfície. A quimissorção de H₂ permitiu avaliar-se a dispersão (D) do metal (número dos átomos de superfície/número total de átomos), a área metálica (A_M) e o diâmetro de partícula metálica (d_p), cujo valor é calculado segundo a Equação 3. Onde, D é expressa em porcentagem e d_p em nm.

$$d_p = \frac{90}{D} \quad (3)$$

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme a Tabela 1 pode-se verificar a perda de massa dos materiais durante os tratamentos de redução.

Tabela 1: Perda de massa na redução.

sólidos	Perda de massa (%)
C/R 673	3,43
C/R 773	3,60
C/R 873	4,8
C/R 973	5,10

A perda de massa foi mais significativa nos catalisadores reduzidos em temperaturas superiores a 773K. Isso indica que provavelmente houve maior descloração nesses catalisadores. Assim, tem-se que o material reduzido a 973K foi o mais desclorado.

Na Tabela 2 pode-se verificar a evolução da área específica e do volume de mesoporos para os diferentes materiais preparados. Observa-se que os catalisadores reduzidos até 873K apresentaram a mesma evolução de área específica e volume de mesoporos quando comparada ao suporte alumina, apresentando valores médios de área específica e volume de mesoporos respectivamente de 152 m²/g e 0,266 cm³/g. O catalisador reduzido a 973K apresentou a menor área específica, sendo que tal fato pode indicar que em temperaturas superiores a 873K deve ter ocorrido uma ligeira sinterização dos mesoporos, principalmente aqueles de diâmetro até 5,0 nm, de acordo com

Tabela 2: Evolução da área específica (S_G) e volume de mesoporos (V_M).

Sólidos	S_G [m^2/g]	V_M [cm^3/g]
Alumina	169,7	0,278
C/R 673	153,8	0,264
C/R 773	150,4	0,264
C/R 873	151,9	0,271
C/R 973	144,0	0,264

1 - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm.

os dados de distribuição do volume de mesoporos por faixa de poros mostrados na Tabela 3. Analisando a distribuição do volume de poros nesta tabela, observa-se que houve uma redução importante de volume de poros para todos os catalisadores na faixa de 0 a 5 nm de diâmetro, sendo mais significativa na faixa de 3.0 a 5 nm com cerca de 30% de queda. Isto indica que a entrada de metal pode estar bloqueando estes poros, ou pode estar acontecendo um alargamento desses poros pelo ataque da acidez

livre de HCl empregada na solução (Soares Neto, 1998). Pode-se observar também que está ocorrendo um aumento do volume de poros na faixa de 5 a 20.0 nm. Com este aumento, praticamente fica inalterado o volume total de poros nos catalisadores quando comparados com o suporte alumina. Na Figura 1 pode-se melhor visualizar esta evolução da mesoporosidade.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de quimissorção (QH), área metálica (A_M), dispersão (D) e de diâmetro médio de partículas metálicas (d_p) obtidos para os diferentes materiais. Observa-se que o catalisador reduzido a 873K foi o que apresentou a maior quimissorção, cujo valor foi cerca de 3,7 vezes maior do que aquele reduzido a 673K.

Conforme a Tabela 1 o material reduzido a 973K foi o mais descolorado, porém quimissorveu apenas o dobro daquele reduzido a 673K. Esse fato pode estar relacionado a uma sinterização das partículas metálicas e uma provável pequena oclusão de metal nos poros.

A Figura 2 apresenta a evolução do diâ-

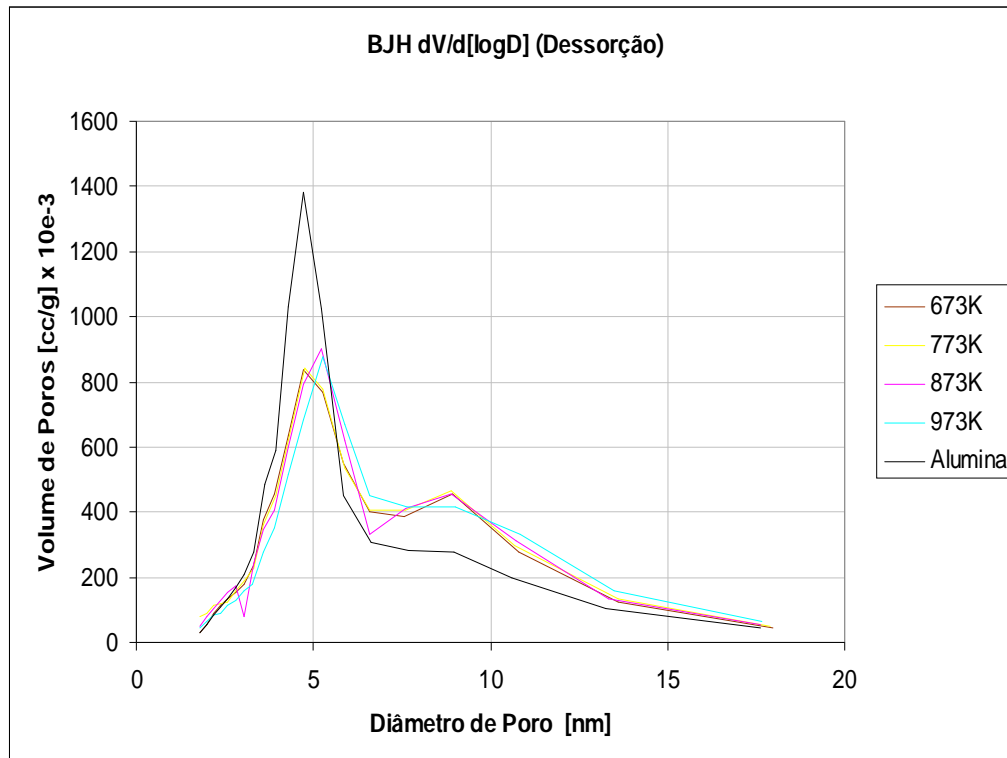


Figura 1- Evolução do volume específico de mesoporos em relação ao diâmetro de poros.

Tabela 3: Evolução do volume específico de poros por faixa de diâmetros de poros.

Sólidos	$V_M(d)^{(1)}$ [cm ³ /g]				$V_M^{(2)}$ [cm ³ /g]
	Faixa de diâmetro de poros [nm]				
	0 - 3	3 - 5	5 - 10	10 - 20	
Alumina	0,089	0,091	0,074	0,023	0,278
C/R 673	0,077	0,066	0,090	0,031	0,264
C/R 773	0,075	0,067	0,088	0,035	0,264
C/R 873	0,080	0,063	0,093	0,035	0,271
C/R 973	0,071	0,0570	0,098	0,038	0,264

1 - Volume específico por faixa de diâmetros dos poros.

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

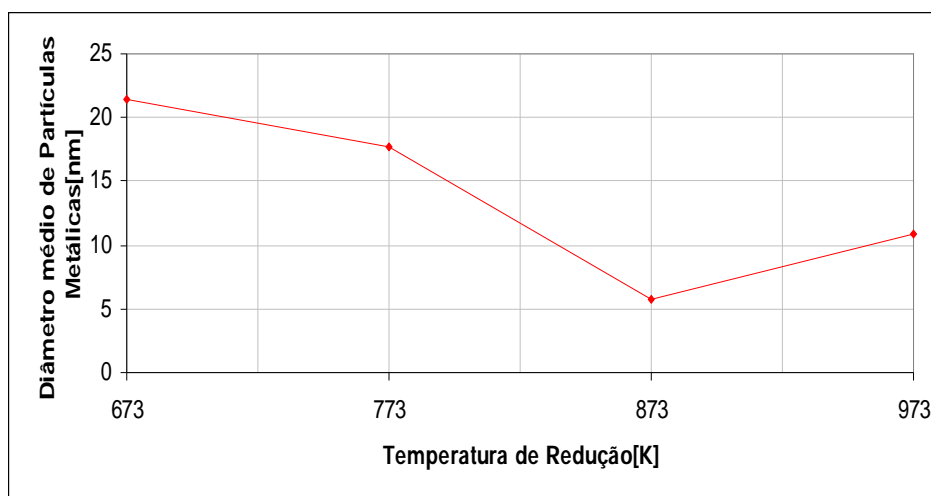
Tabela 4: Resultados de quimissorção de H₂.

sólidos	QH ⁽¹⁾	A _M ⁽²⁾	D ⁽³⁾	d _p ⁽⁴⁾
C/R 673	4,60	0,33	4,20	21,4
C/R 773	5,53	0,40	5,08	17,7
C/R 873	17,01	1,25	15,62	5,8
C/R 973	9,04	0,66	8,30	10,8

1- μ moles de H₂ Quimissorvido/g_{cat.};

2- (m²/g_{cat.}); 3 - (%); 4- (nm).

metro das partículas metálicas em função da temperatura de redução. Observa-se que está ocorrendo um aparente decréscimo no diâmetro das partículas metálicas à medida que se aumenta a temperatura de redução até 873K. Nesta temperatura obtém-se um diâmetro de partícula na ordem de 5,8 nm. A 973K já começa a haver uma sinterização das partículas metálicas na superfície do suporte alumina. Sabe-se que a presença de cloro subestima a quantidade de hidrogênio que pode ser quimissorvido na superfície de catalisadores Ru/Al₂O₃ (Narita *et al.*, 1987).

**Figura 2- Evolução do diâmetro das partículas metálicas com a temperatura de redução.**

Então, a eliminação deste cloro residual é importante quando se deseja estimar tanto o número de sítios ativos quanto o diâmetro médio das partículas metálicas por quimissorção de hidrogênio. Porém, o limite máximo desta

temperatura é o valor onde não ocorra sinterização destas partículas metálicas e evolução de área específica e volume de poros, que neste catalisador foi 873K.

CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos, comparando as evoluções das propriedades texturais dos catalisadores, pode-se chegar às seguintes conclusões:

A presença de cloro realmente subestima as medidas de quimissorção em catalisadores Ru/Al₂O₃ reduzidos a temperaturas inferiores à 873K, sendo que esta parece ser a temperatura ideal de redução.

Deve-se reduzir o catalisador na maior temperatura possível a fim de se promover uma maior descloração do material, desde que não se comprometa à dispersão das partículas metálicas na superfície através de sua sinterização, como ocorreu na temperatura de 973K.

REFERÊNCIAS

- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HAL-
ENDA, P. P. (1951). *J. Am. Chem. Soc.*,
73, 377.
- CRUZ, G. M.; CUNHA, D. S.; RODRI-
GUES, J. A. J.; FREITAS, A. G. (1989),
“Correlation Between Metal Content and
Types of sites in Ir/Al₂O₃ Catalysts”. *Catalysis Today*, 5, 473.
- LU, K.; TATARCHUK (1987a),
B.J., “Activated Chemisorption of Hydro-
gen on Supported Ruthenium -
I. Influence of Adsorbed Chlorine on Accu-
rate Surface Area Measurements”.
Journal of Catalysis, 106, 166-175.
- LU, K.; TATARCHUK, B.J. (1987b), “Acti-
vated Chemisorption of Hydrogen on
Supported Ruthenium - II. Effects of
Crystallite Size and Adsorbed Chlorine on
Accurate Surface Area Measurements”.
Journal of Catalysis, 106, 176-187.
- MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.;
GONZÁLEZ, M.; L'ARGENTIÈRE, P.;
FÍGOLI, N. (2002), “Preparation of
Ru/Al₂O₃ Catalysts from RuCl₃”. *React.
Kinet. Catal. Lett.*, 76, 53-59.
- MAZZIERI, V. A.; COLOMA-PASCUAL,
F.; ARCOYA, A.; L'ARGENTIÈRE, P.
C. e FÍGOLI, N. S. (2003), “Effect of
Chlorine on the Properties of
Ru/Al₂O₃”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42,
2269- 2272.
- MIURA, H. HONDOU, H.; SUGIYAMA, K.;
MATSUDA, T.; GONZALEZ, R.D.
(1988), “The Effect of Residual Chlorine
on the Adsorptive and Catalytic Proper-
ties of Supported Noble Metal Cata-
lysts”. *Int. Congr. Catal.*, 9th, 3, 1307-
1313.
- NARITA, T.; MIURA, H.; OHIRA, M.;
HONDU, H.; SUGIYAMA, K. MA-
TSUDA, T.; GONZALEZ, R.D.
(1987), “The Effect of Reduction Tem-
perature on the Chemisorptive Properties
of Ru/Al₂O₃: Effect of Chlorine”. *Applied
Catalysis*, 32, 185-190.
- SOARES NETO, T. G. (1998), “Catalisadores
de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para Decompo-
sição de Hidrazina”, UNICAMP, Campi-
nas-SP (tese de doutorado).
- WU, X.; GERSTEIN, B.C.; KING, T.S.
(1992), “The Effect of Chlorine on Hy-
drogen Chemisorption by Silica-
Supported Ru Catalysts: A proton NMR
Study”. *Journal of Catalysis*, 135, 68-80.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa PIBIC vinculada ao INPE; ao Eng. Jorge Benedito Freire Jofre pelo auxílio na preparação dos catalisadores; aos Dr. José Augusto Jorge Rodrigues e Dr^a. Marisa Aparecida Zacharias pela preparação do suporte; e a FAPESP pelo auxílio financeiro (Processo 05/03605-4).