

## **3- Metodologia Experimental**

### **3.1 – Síntese dos Catalisadores**

Com o objetivo de preparar, caracterizar e avaliar os catalisadores de rutênio suportados nas zeólitas L e Beta e na Hidrotalcita para a reação de síntese de amônia, foram utilizadas diversas técnicas e materiais que serão descritos a seguir.

#### **3.1.1 – Suportes**

##### **3.1.1.1 – Zeólita L**

Uma zeólita L comercial, na forma KL, série nº TSZ-500, utilizada neste trabalho foi cedida pela empresa Toyo Soda Manufacturing Co.

##### **3.1.1.2 – Zeólita Beta**

Uma zeólita Beta comercial, na forma HBeta (SAR = 12,5), cedida pela Universidade Federal de São Carlos (SP), foi utilizada e para isso, foi calcinada por três horas a 550°C, sob fluxo de ar sintético de 10ml.min<sup>-1</sup>, para remoção do direcionador.

##### **3.1.1.3 – Hidrotalcita**

O suporte hidrotalcita usado foi preparado pela coprecipitação de nitratos de Mg e Al na razão molar Mg:Al igual a 3:1, em presença de NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Uma solução contendo 0,3mol de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e 0,1mol de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, diluídos em 25ml de água, foi adicionada lentamente à uma solução básica contendo 1mol de NaOH e 0,3mol de

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sendo o volume final da mistura igual a 0,5L e tendo a adição levado aproximadamente 1 hora. A mistura reacional foi aquecida a  $60^\circ\text{C}$  e mantida sob vigorosa agitação durante 18 horas, obtendo-se cerca de 5,9g de um material cristalino branco. O hidroxicarbonato resultante foi, então, decomposto sob fluxo de ar, a  $500^\circ\text{C}$ .

### **3.1.2 – Introdução dos Metais**

#### **3.1.2.1 – Introdução dos Cátions Promotores**

Com o objetivo de avaliar o efeito promotor do céσιο de do bário, as zeólitas KL e HBeta e a Hidrotalcita sofreram troca iônica com os cátions céσιο (Cs) e bário (Ba), utilizando como precursores os seus respectivos nitratos.

##### **3.1.2.1.1 – Nos Suportes Zeolíticos**

###### **3.1.2.1.1.1 – Troca Iônica com Céσιο (Cs)**

Cada uma das zeólitas KL e HBeta sofreram trocas sucessivas com uma solução de  $\text{CsNO}_3$  1molar, a fim de se obter a troca máxima possível do  $\text{K}^+$  e do  $\text{H}^+$  pelo  $\text{Cs}^+$  alcançando em torno de 15% de troca para a zeólita KL e 10% de troca para a zeólita HBeta.

Para cada troca, 50ml de uma solução de  $\text{CsNO}_3$  (MERCK) 1molar foram adicionados, gota a gota, sobre os suportes zeolíticos suspensos em água, a  $90^\circ\text{C}$ , e com agitação magnética. Após a adição, a agitação foi mantida na mesma temperatura, por 3 horas. Os suportes foram centrifugados para a remoção do sobrenadante e submetidos a um tratamento térmico para a fixação do céσιο, após cada troca. O tratamento térmico consistiu de aquecimento até a temperatura de  $120^\circ\text{C}$ , a uma taxa de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , que foi elevada a  $300^\circ\text{C}$ , também a uma taxa de  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Esta última temperatura foi mantida por 4 horas. Ao término das trocas, os suportes foram lavados e centrifugados, sucessivamente, para a remoção do nitrato residuais e posteriormente secos em estufa, a  $80^\circ\text{C}$ , por 16 horas.

### 3.1.2.1.1.2 – Troca Iônica com Bário (Ba)

Após a troca iônica com cério foram feitas, para cada suporte, duas trocas com solução de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (MERCK) 0,3molar. Cinquenta mililitros desta solução foram adicionados, gota a gota, sobre os suportes zeolíticos suspensos em água, a  $90^\circ\text{C}$ , e com agitação magnética. Após a adição, a agitação foi mantida, à mesma temperatura, por 3 horas. Os suportes foram centrifugados para a remoção do sobrenadante e submetidos a novo processo de troca. Ao término da segunda troca, os suportes foram lavados e centrifugados, sucessivamente, para a remoção do nitrato residual e posteriormente secos em estufa, a  $80^\circ\text{C}$ , por 16 horas.

### 3.1.2.1.2 – Na Hidrotalcita

A hidrotalcita foi trocada apenas com bário, sendo o processo efetuado em duas etapas. O suporte foi suspenso em água e aquecido a  $90^\circ\text{C}$ , com agitação magnética, sendo que foram adicionados gota a gota 50ml de uma solução de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (MERCK) 0,3molar. A agitação foi mantida por 3 horas. Após a adição desta solução os suportes foram, então, centrifugados para a remoção do sobrenadante e submetidos ao mesmo processo de troca. Ao término das duas trocas, os suportes foram lavados e centrifugados sucessivamente para a remoção dos nitratos residuais e posteriormente secos em estufa, a  $80^\circ\text{C}$ , por 16 horas.

### 3.1.3 – Decomposição dos Precursores

Para a decomposição dos precursores, quando os cátions promotores é foram adicionados, os suportes foram tratados a uma temperatura de  $450^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sob fluxo de gás inerte (nitrogênio), por 2 horas.

### 3.1.4 – Introdução do Rutênio

A introdução do rutênio foi efetuada de modo a verificar o efeito da forma de introdução do metal na interação metal-suporte. Para tanto, foram utilizados os sais hexaaminocloreto de rutênio II ( $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ ) e o rutênio carbonil ( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ), ambos da ALDRICH®. O rutênio na forma  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  foi introduzido por troca iônica, e na forma  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  por impregnação baseado no procedimento de Aika et al. [13]. O volume da solução precursora do metal, a ser adicionado nos suportes, foi calculado de modo a se obter valores na faixa de 2-3% em peso do metal, em relação às massas dos suportes utilizados.

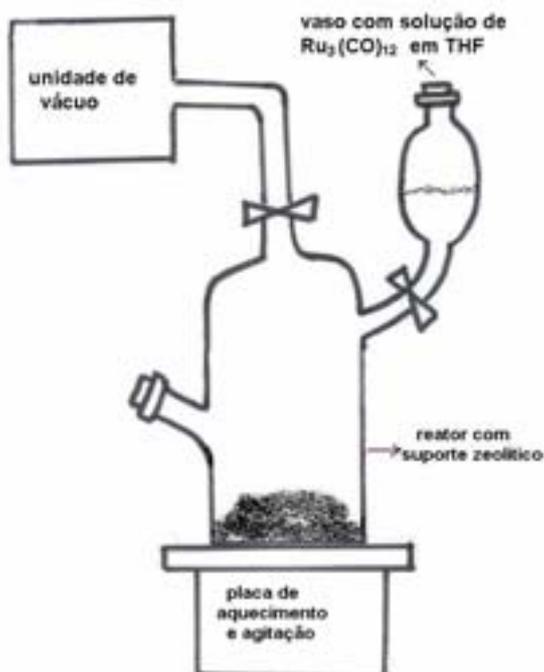
#### 3.1.4.1 – Introdução do $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ por troca iônica

Uma solução aquosa de  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  0,1 molar foi adicionada, gota a gota, sobre uma determinada quantidade do suporte, suspenso em água, a 90°C e agitação magnética. Após a adição, a agitação foi mantida por 3 horas, na mesma temperatura, e posteriormente, por 24 horas, na temperatura ambiente. Os catalisadores resultantes foram lavados e centrifugados, sucessivamente, para a remoção do cloreto residual. A verificação da presença do cloreto no sobrenadante foi feita com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ). Ao final, os catalisadores foram secos em estufa, a 80°C, por 24 horas.

#### 3.1.4.2 – Introdução do $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ por impregnação

Inicialmente os suportes foram tratados a 500°C, sob vácuo, por 6 horas e depois resfriados a temperatura ambiente. Uma determinada quantidade de solução de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  em tetrahidrofurano (THF), de concentração 0,1 molar, foi introduzida no reator que se encontrava sob vácuo. O reator foi submetido a agitação por 4 horas, a temperatura ambiente. Após a eliminação do solvente, o catalisador foi cuidadosamente aquecido a 350°C, com taxa de subida de  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , por

2 horas, sob vácuo, para decomposição do precursor carbonil. A figura 26 mostra o esquema da aparelhagem utilizada para este processo de impregnação.



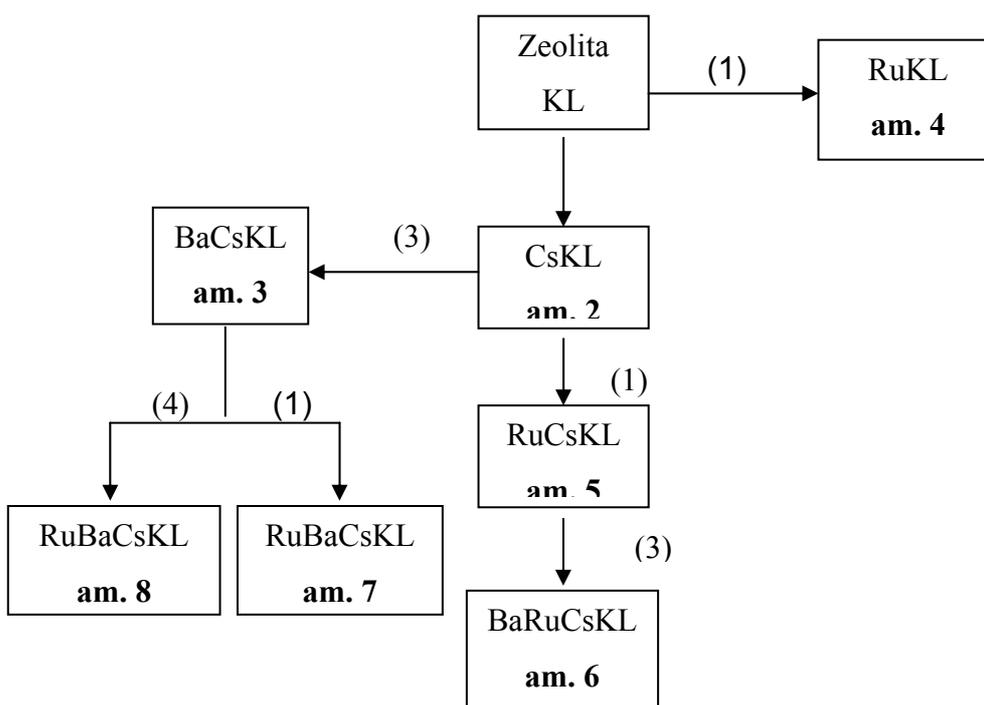
**Figura 26:** Esquema da aparelhagem utilizada para o processo de impregnação.

### 3.1.5– Ativação do Catalisador

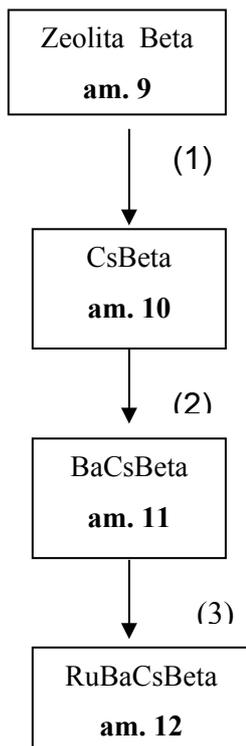
Esta etapa foi realizada para assegurar a completa remoção de todos os ligantes provenientes dos precursores utilizados na síntese dos catalisadores e para a redução dos íons Ru<sup>2+</sup> a Ru metálico. Para esse fim, as amostras foram tratadas com o gás de síntese (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/3) a uma vazão de 60ml.min<sup>-1</sup>. O tratamento consistiu em elevar a temperatura a 4 50°C, a uma taxa de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup>, mantendo este patamar por 4 horas.

Para estudar o papel da adição dos cátions promotores, a influência do tipo e da forma de introdução dos precursores de rutênio e, também, o tipo de suporte no desempenho dos catalisadores propostos,

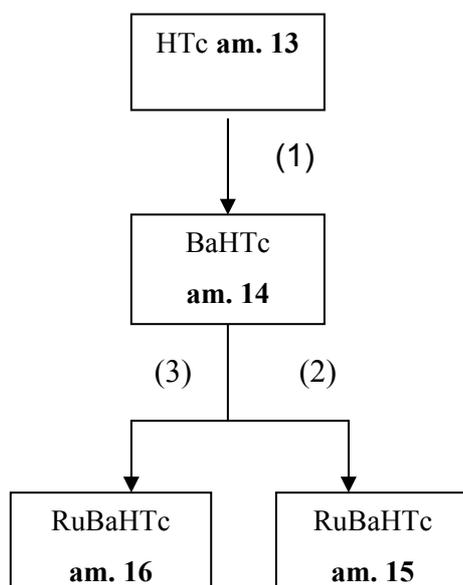
os mesmos foram sintetizados utilizando-se variáveis como: a ordem de introdução dos cátions promotores, o tipo precursor de rutênio e o método de introdução do metal rutênio. Os esquemas I referentes ao preparo das amostras de catalisadores de rutênio suportados nas zeólitas KL e HBeta e na hidrotalcita são mostrados nas figuras 27,28 e 29, respectivamente.



**Figura 27:** Esquema de preparação dos catalisadores suportados na zeólita KL. (1) troca iônica com  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ , (2) troca iônica com  $\text{CsNO}_3$ , (3) troca iônica com  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  e (4) Impregnação em rotavapor com  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ .



**Figura 28:** Esquema da preparação do catalisador suportado na zeólita Beta. (1) troca iônica com  $\text{CsNO}_3$ , (2) troca iônica com  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  e (3) troca iônica com  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ .



**Figura 29:** Esquema da preparação dos catalisadores suportados na hidrotalcita. (1) troca iônica com  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , (2) troca iônica com  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  e (3) Impregnação em rotavapor com  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ .

## 3. 2 - Caracterização dos Catalisadores

### 3.2.1 - Composição Química

Com o objetivo de determinar as composições elementares dos suportes e catalisadores foram utilizadas as técnicas de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICPOES) e espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Como condições de análise foram utilizadas: potência de 1000W e fluxo de argônio do plasma de 15L.min<sup>-1</sup>. Os elementos medidos foram: Si, Al, K, Na, Cs, Ba e Mg e as linhas analíticas utilizadas para estes foram 288,16; 396,15; 589,6; 766,5; 643,5; 455,4 e 279nm, respectivamente.

Para a determinação do teor de rutênio nos catalisadores foi utilizada a técnica de espectrofotometria de absorção atômica (EAA). As análises foram realizadas num espectrofotômetro SpectrAA200 da Varian. As determinações foram efetuadas através de uma curva de adição padrão, em um comprimento de onda de 349nm, com chama de N<sub>2</sub>O/acetileno, recomendada para a remoção de interferentes. As amostras foram abertas por fusão com peróxido de sódio.

#### **3.2.1.1 – Método para abertura da amostra para análise em espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICPOES).**

As amostras foram preparadas pela técnica de abertura por fusão, onde 0,1gramas de catalisador foram pesados, com exatidão, em cápsula de platina, a qual foi adicionada 0,6 gramas de fundente (metatetraborato de lítio). Depois esta foi colocada em mufla, a 1000°C, por 15 minutos ou até que toda a amostra fosse totalmente fundida. Depois de resfriada, a amostra foi retomada com água deionizada quente e 5 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado. A solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 50ml que teve seu volume completado com água deionizada.

### **3.2.1.2 – Método para abertura da amostra para análise em espectrofotometria de absorção atômica (EAA).**

O cadinho de níquel utilizado na fusão foi, primeiramente, recoberto com hidróxido de sódio e 0,05gramas de catalisador foram nele pesados com exatidão. Foram adicionados 1,0 grama de fundente (peróxido de sódio) e o cadinho levado ao rubro em bico de bunsen, até que toda amostra estivesse fundida. Após a fusão em bico de bunsen, o cadinho foi levado a mufla a 600°C por 15 minutos. Depois de resfriada, a amostra foi retomada com HCl concentrado. A solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 50 ml que teve seu volume completado com água deionizada.

### **3.2.2 – Análise Termogravimétrica (TGA)**

A análise termogravimétrica teve por objetivo analisar a perda de massa por decomposição térmica podendo-se, assim, avaliar a estabilidade térmica dos suportes e a decomposição dos precursores do metal rutênio e dos cátions promotores.

As análises foram realizadas em uma balança termogravimétrica, da Perkin Elmer TGA-7, com uma taxa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>, em atmosfera de N<sub>2</sub>, até a temperatura de 900°C, usando aproximadamente 10 mg de amostra dos suportes e dos catalisadores de rutênio preparados foram avaliados.

### 3.2.3 – Área Específica, Volume e Diâmetro de Poros (BET)

A avaliação das características texturais de um catalisador ou suporte consiste na determinação da área específica, volume e distribuição de poros. A caracterização visou avaliar se e quanto a área específica e o volume de microporos são alterados após a introdução dos cátions promotores e dos precursores do rutênio. Além disso, tentou-se identificar mudanças texturais provenientes dos diferentes métodos de preparo dos catalisadores. A área específica foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller). O volume e a área de microporos foram determinados pelo método t-plot ou  $\alpha_s$ -plot. O equipamento utilizado foi um ASAP 2010 da Micromeritics Instrument Corporation, usando o nitrogênio como adsorbato. Todas as amostras foram submetidas a um pré-tratamento na temperatura de 450°C com ar sintético, a uma vazão de 30ml.min<sup>-1</sup>, por 2 horas para a remoção de umidade e eventuais impurezas nelas adsorvidas.

### 3.2. 4 – Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-x é uma ferramenta que serve para avaliar as diferentes fases cristalinas presentes num material. A mesma permite a identificação de fases sólidas e transformações de fase, determinação de constantes de rede, tamanho médio das partículas, grau e forma da cristalinidade. Esta técnica foi utilizada para verificar alterações na cristalinidade dos suportes antes e após a introdução dos cátions promotores e do metal rutênio. Os difratogramas foram obtidos pelo método de pó. A difração de raios-X foi realizada em um difratômetro D5000 da Siemens com anodo de Cu (1,5406 Å) e monocromador de grafite. A varredura foi realizada na faixa 2 $\theta$  de 10 a 90, utilizando um passo de 0,02 e tempo de contagem de 4 s para cada ângulo. O zero do equipamento foi calibrado pela adição de óxido de magnésio, com parâmetro de rede cristalina de 4,2119 Å.

### 3. 2. 5 - Redução/Oxidação com Temperatura Programada (TPR/TPO)

As análises de TPR/TPO para os catalisadores foram efetuadas com a finalidade de obter informações com relação à interação e a redutibilidade das espécies metálicas sobre os suportes, na presença e ausência de promotores. Os catalisadores foram submetidos a seguinte seqüência experimental: uma redução com temperatura programada (TPR1), resfriamento, uma oxidação com temperatura programada (TPO), resfriamento e uma segunda redução com temperatura programada (TPR2). As reduções foram feitas com uma mistura de H<sub>2</sub> (1.6vol. %) em Ar, a uma vazão de 30 ml.min<sup>-1</sup>, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>, de 25 a 500°C. Após atingir as temperaturas máximas de redução, as amostras foram nelas mantidas por 30 minutos e, finalmente, foram resfriadas com a passagem de fluxo de hélio. Para a TPO, a vazão da mistura gasosa O<sub>2</sub> (5vol. %) em He, foi de 30 ml.min<sup>-1</sup>, tendo a temperatura subido de 25 a 800°C com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. Após atingir a temperatura máxima, os catalisadores foram nela mantidos por 30 minutos e, posteriormente, resfriados. As análises de TPR e TPO foram realizadas num aparelho convencional de TPR/TPO acoplado a um espectômetro de massas Balzers Quadstar<sup>TM</sup> 422 para medição dos consumos de H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, respectivamente.

### 3.2.6 - Quimissorção de Hidrogênio

A adsorção química de hidrogênio foi utilizada para a determinação da área metálica dos catalisadores de rutênio suportados. Para verificar o grau de dispersão metálica, os catalisadores foram previamente reduzidos com a mistura usada para a síntese de amônia (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1/3), a uma temperatura de 450°C, alcançada com taxa de aquecimento de 2°C.min<sup>-1</sup>, por 4 horas e um fluxo de 30ml.min<sup>-1</sup>. O equipamento utilizado foi o ASAP 2010C, da Micromeritics Instrument Corporation. A tabela 13

mostra as condições a que foram submetidos os catalisadores antes da quimissorção do H<sub>2</sub> que foi realizada a 35°C.

**Tabela 13:** Resumo do pré-tratamento efetuado nos catalisadores de rutênio.

Nº	Etapa	Gás	Temp. (°C)	Taxa (°C.min <sup>-1</sup> )	Tempo (min.)
1	Fluxo	He	150	5	30
2	Vácuo	-	450	10	60
3	Vácuo	-	35	10	30

### 3.2.7– Espectroscopia no Infravermelho

As análises de infravermelho realizadas nos catalisadores tiveram por objetivo identificar as bandas correspondentes aos grupamentos hidroxilas e a piridina adsorvida que estão relacionadas com a acidez dos suportes, verificando se a introdução do rutênio acarretou alguma acidez aos suportes básicos. Pastilhas auto-suportadas das amostras, pesando em torno de 20mg, foram preparadas e colocadas em uma célula de pirex com “janelas” de fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>). Esta, por sua vez foi conectada a um sistema de pré-tratamento que permitiu o uso de alto vácuo. As amostras foram submetidas ao pré-tratamento descrito abaixo. Após o pré-tratamento, as amostras foram analisadas num espectroscópio NICOLET NEXUS 470 FT-IR.

Pré-tratamento utilizado nas amostras antes da leitura de infravermelho:

- 1 - Calcinação com ar sintético:
  - Vazão – 60ml. min<sup>-1</sup>
  - Tempo – 120 minutos
  - Temperatura – 450°C
  - Taxa de aquecimento – 5°C.min<sup>-1</sup>

- 2 - Redução com H<sub>2</sub>:  
Vazão – 50ml. min<sup>-1</sup>  
Tempo – 180 minutos  
Temperatura – 500°C  
Taxa de aquecimento – 5°C.min<sup>-1</sup>
- 3 - Vácuo:  
Pressão – 6.10<sup>-6</sup> a 4.10<sup>-6</sup> mmHg  
Tempo – ±30 minutos  
Temperatura – 450°C
- 4 - Adsorção com piridina degaseificada: Pressão – ± 4.10<sup>-6</sup> mmHg  
Tempo – 30 minutos  
Temperatura – 150°C
- 5 - Dessorção da piridina :  
Pressão – ± 4.10<sup>-6</sup> mmHg  
Tempo – 30 minutos  
Temperatura – 250°C e 350°C

### 3.2.8 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que permitiu obter informações sobre as variações morfológicas dos suportes sofridas durante os processos de obtenção dos catalisadores de rutênio com os seus promotores e sobre a distribuição e tamanho das partículas metálicas na superfície. As amostras inicialmente foram dispersas em álcool isopropílico com o auxílio de um ultra-som e uma gota desta suspensão foi colocada em uma grade de 3mm de cobre para análise. As amostras foram analisadas num Microscópio Eletrônico de Transmissão marca JEOL, modelo JEM-2010, operando a 200kV.

### 3.2.9 – Avaliação Catalítica dos Catalisadores na Síntese de Amônia.

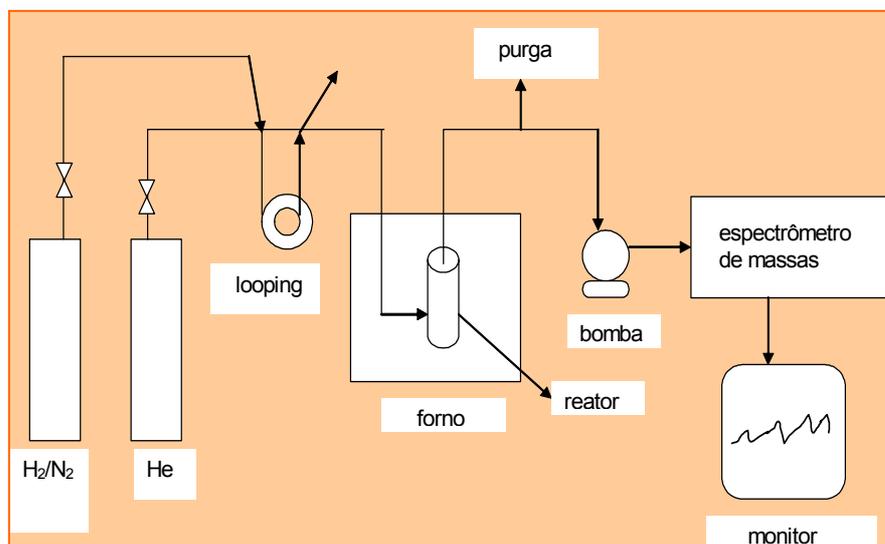
O desempenho na reação de síntese de amônia dos catalisadores de rutênio suportados na zeólita KL, Beta e na Hidrotalcita foi realizado em um micro reator acoplado a um espectrômetro de massas. Para tanto, foram utilizados os reagentes, equipamentos e condições operacionais descritos a seguir:

#### 3. 2. 9.1 – Reagentes:

Hélio	AGA	99.9% pureza
Mistura H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	AGA	99.9% pureza

#### 3.2.9.2 – Equipamento:

O processo de síntese de amônia foi realizado em uma unidade constituída por um micro reator de fluxo contínuo a pressão atmosférica. Um esquema da unidade é apresentado na figura 30. As vazões do gás de arraste e da mistura reagente (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> – 3:1) foram medidas e controladas através de um bolhometro instalado na saída das linhas da unidade. Um “looping” de volume conhecido (500µL) era cheio com o gás de síntese (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> – 3:1), e sendo este depois introduzido no reator que continha o leito do catalisador. O reator era aquecido por um forno conectado a um controlador digital de temperatura que mantinha esta no valor estipulado. A quantificação do produto e dos reagentes não convertidos era realizada por um espectômetro de massas Balzers Quadstar™ 422 acoplado à unidade.



**Figura 30:** Esquema da unidade catalítica.

### 3.2.9.3 – Preparo das amostras:

Os catalisadores foram peneirados para que o diâmetro das partículas estivesse em torno de 0.25 e 0.30 mm, para evitar problemas de difusão no leito catalítico que era constituído por 0,3 gramas de catalisador.

#### 3.2.9.4 – Condições Operacionais:

Os catalisadores sofreram uma ativação “in situ”, que consistiu em um tratamento com o próprio gás de síntese ( $H_2/N_2 - 3:1$ ) por quatro horas, na temperatura de  $450^\circ C$ , atingida a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ , sob um fluxo de  $50 mL \cdot min^{-1}$ . Depois de completada a etapa de ativação, os testes catalíticos foram realizados a três temperaturas distintas :  $300^\circ C$ ,  $400^\circ C$  e  $500^\circ C$ , com taxa de aquecimento de  $10^\circ C \cdot min^{-1}$ , para uma vazão de carga de  $H_2/N_2$  de  $50 mL \cdot min^{-1}$ . Cada temperatura foi mantida por um tempo de duas horas. Em cada temperatura foram efetuados de 6 a 8 pulsos do gás de síntese ( $H_2/N_2 - 3:1$ ) no reator e o produto da reação bem como os reagentes não convertidos foram analisados pelo espectrômetro de massas através de injeção contínua. A reação foi conduzida até que, após a execução de um pulso do gás de síntese, não fosse mais observada variação dos picos pertinentes aos fragmentos de  $N_2$ ,  $H_2$  e  $NH_3$  no espectrômetro de massas.