



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**DESENVOLVIMENTO DO SUPORTE ALUMINA DO
CATALISADOR IRÍDIO/ALUMINA NACIONAL PARA
MONOPROPELENTES A BASE DE HIDRAZINA**

Relatório final de iniciação científica
(PIBIC) sob orientação da dra. Sayuri
Okamoto.

**DESENVOLVIMENTO DO SUPORTE ALUMINA DO
CATALISADOR IRÍDIO/ALUMINA NACIONAL PARA
MONOPROPELENTE A BASE DE HIDRAZINA**

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/INPE/CNPq)

Rafaela Santos Miranda (EEL/USP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: rafaela.sm@usp.br

Sayuri Okamoto (COCTE/LABCP, Orientadora)
E-mail: sayuri.okamoto@inpe.br

Julho de 2019

RESUMO

A alumina, devido as suas propriedades, tem grande importância para a área de catálise no que se refere a sua aplicação como suporte de um catalisador. Na área de propulsão, a alumina é utilizada como suporte do catalisador irídio/alumina para decomposição do monopropelente hidrazina (N_2H_4) nos procedimentos de correção da atitude e da altitude do satélite. Dentre seus hidróxidos polimorfos, a gibsita ($Al(OH)_3$) e a boehmita ($AlO(OH)$) possuem grande destaque na área catalítica por serem os principais precursores das aluminas ativadas pelo seu custo de síntese e pelas propriedades morfológicas e texturais que são conferidas quando convertidas as aluminas de transição. O presente trabalho visa a obtenção do suporte alumina deste catalisador, obtido pela combinação da gibsita com boehmita a fim de se obter um suporte catalítico com as propriedades de resistência térmica e porosidade adequadas para a finalidade proposta. Para isso, primeiramente foi realizado o estudo para melhoria da resistência térmica da boehmita sintetizada pelo método sol-gel com dopagens pelos elementos bário, cério e lantânio. Os produtos foram submetidos a medidas de área específica e difratometria de raios X em amostras calcinadas em diferentes temperaturas. Os resultados foram comparados com os dados da literatura existentes e a partir deles foi possível identificar a boehmita com melhor desempenho para tal utilização. Em relação a gibsita, foi efetuada a adequação da síntese com base na metodologia proposta e foi analisada a influência da velocidade de agitação empregada durante a síntese na morfologia dos cristais de gibsita obtidos. Os produtos foram submetidos a microscopia eletrônica de varredura e comparados ao catalisador americano Shell 405.

Palavras-chave: alumina, boehmita, gibsita, resistência térmica, dopagem

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de um micropropulsor empregado na decomposição catalítica do monopropelente.	3
Figura 2 – Fases da alumina em função da temperatura de calcinação.	5
Figura 3 – Micrografia eletrônica de varredura de χ -Al ₂ O ₃	6
Figura 4 – Micrografia eletrônica de varredura de κ -Al ₂ O ₃	6
Figura 5 – Micrografia eletrônica de varredura de γ -Al ₂ O ₃	6
Figura 6 – Micrografia eletrônica de varredura de δ -Al ₂ O ₃	6
Figura 7 – Micrografia eletrônica de varredura de θ -Al ₂ O ₃	7
Figura 8 – Micrografia eletrônica de varredura de η -Al ₂ O ₃	7
Figura 9 - Micrografia eletrônica de varredura de α -Al ₂ O ₃	7
Figura 10 - Curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras de aluminas obtidas com boehmita pura e de boehmita com dopagens de: bário na concentração de 50 p.p.m., cério na concentração de 200 p.p.m. e lantânio na concentração de 100 p.p.m calcinadas nas temperaturas de 900°C por 6h e da alumina obtida pela calcinação a 400°C de boemita pura.	15
Figura 11 - Boehmita tratada nas seguintes temperaturas: preto-120 °C/24h, vermelho – 400 °C/6h, verde – 700 °C/6h, azul - 900 °C/6h.	16
Figura 12 - Boehmita com e sem dopagem de Ba de 50 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C.	17
Figura 13 - Boehmita com e sem dopagem de Ba de 100 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C.	17
Figura 14 - Boehmita com e sem dopagem de Ba de 150 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C.	17
Figura 15 - Boehmita com e sem dopagem de Ba de 200 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C.	17

Figura 16 – Boemita com e sem dopagem de Ce de 50 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C.....	19
Figura 17 – Boemita com e sem dopagem de Ce de 100 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C.....	19
Figura 18 – Boemita com e sem dopagem de Ce de 150 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C.....	19
Figura 19 – Boemita com e sem dopagem de Ce de 200 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C.....	19
Figura 20 - Boemita com e sem dopagem de La de 50 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C.....	20
Figura 21 - Boemita com e sem dopagem de La de 100 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C.....	20
Figura 22 - Boemita com e sem dopagem de La de 150 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C.....	21
Figura 23 - Boemita com e sem dopagem de La de 200 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C.....	21
Figura 24 – Comparação da boemita pura tratada a 400 °C/6h com as melhores dopagens tratadas a 700 °C/6h: ciano – Ba 50 p.p.m., magenta – Ce 200 p.p.m., azul marinho – La 100 p.p.m.....	22
Figura 25 - Comparação da boemita pura tratada a 400 °C/6h com as melhores dopagens tratadas a 900 °C/6h: ciano – Ba 50 p.p.m., magenta – Ce 200 p.p.m., azul marinho – La 100 p.p.m.....	22
Figura 26 - Imagem da gibbsite obtida pela síntese avaliada como a melhor obtida no reator de 173 mL.....	23

Figura 27 - Imagem do cristal obtido na síntese "Adaptação 1" com ampliação de 5000 vezes.....	23
Figura 28 - Imagem do cristal obtido na síntese "Adaptação 2" com ampliação de 5000 vezes.....	23
Figura 29 - Imagem do cristal obtido na síntese "Adaptação 3" com ampliação de 5000 vezes.....	24
Figura 30 - Imagem do cristal obtido na síntese "Adaptação 4" com ampliação de 5000 vezes.....	24
Figura 31 - Imagem do cristal obtido na síntese "Adaptação 5" com ampliação de 5000 vezes.....	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amostras utilizadas para o estudo do efeito das dopagens.	10
Tabela 2 -Variações da série “Adequação”	11
Tabela 3 – Resultados de área específica e volume de poros médio das amostras com e sem dopantes.Caracterização por ASAP 2020.	14

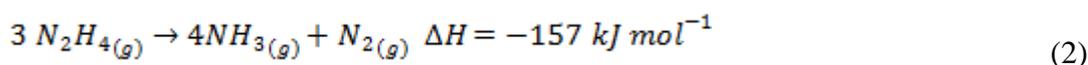
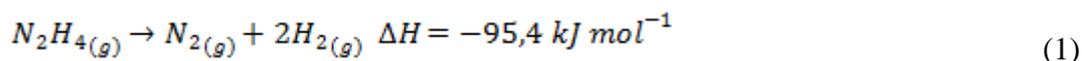
SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS DO TRABALHO	2
3. FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS	2
3.1. Sistema Propulsivo de Satélites	2
3.2. Hidrazina	3
3.3. Catalisadores	4
3.4. Alumina	5
3.5. Dopagem.....	8
4. MATERIAIS E MÉTODOS	9
4.1. Materiais utilizados	9
4.1.1. Síntese de boemita.....	9
4.1.2. Síntese de gibsita.....	9
4.2. Procedimentos experimentais	9
4.2.1. Síntese de boemita.....	9
Análise de área específica	10
Análise por difração de raios X	10
4.2.2. Síntese de gibsita.....	11
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	12
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	12
5.1. Estudos realizados com a boehmita	12
5.1.1. Análise de área específica e volume de poros.....	12
5.1.2. Difratometria de raios X.....	16
5.2. Estudos para obtenção da gibsita	22
6. CONCLUSÃO	25
7. PRÓXIMAS ETAPAS	25

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 25

1. INTRODUÇÃO

O catalisador utilizado nos satélites convencionais é o irídio impregnado em alumina com uso do propelente hidrazina, N_2H_4 , cuja decomposição leva inicialmente a formação dos gases nitrogênio e hidrogênio, Equação 1, seguida pela constituição de amônia e nitrogênio, Equação 2.



A reação de decomposição da hidrazina é extremamente exotérmica e ocorre em temperaturas da ordem de 1273 K (Jang *et al.*, 2011) e a pressão superior a 2200 KPa (Meetin *et al.*, 1974).

Assim, para um desempenho adequado, o suporte do catalisador deve possuir características compatíveis para decomposição catalítica no propulsor. Por isso, o suporte alumina deve possuir características como porosidade, resistência térmica e resistência mecânica adequadas para as condições de operação do propulsor de modo que o tempo de vida útil do catalisador seja superior a missão a ser aplicada. A reação de decomposição da hidrazina, conforme ilustrada pelas equações químicas (1) e (2), formam gases e calor por se caracterizar como uma reação exotérmica. Para que, estes gases e o calor sejam dissipados de forma adequada, evitando assim, prejudicar o desempenho catalítico, o suporte alumina deve apresentar poros em dimensões e quantidades suficientes para auxiliar esta dispersão. No entanto, o suporte deve apresentar certa resistência mecânica para que o catalisador final suporte as condições de vibração, aumento e diminuição de temperatura, alteração de pressão, entre outros fenômenos envolvidos nos processos de lançamento do foguete, liberação do satélite na órbita espacial e operação dos propulsores no espaço. Assim, o suporte alumina a ser desenvolvido deve ter um comprometimento ideal de duas propriedades antagônicas que é ser poroso e ser resistente mecanicamente.

Para obter essas propriedades desejáveis, este trabalho visa à obtenção de hidróxidos de alumínio em duas formas: boehmita e gibsitita. A boehmita será sintetizada pelo método sol-gel com o objetivo de conferir a alumina final resistência térmica suficiente através da adição dos dopantes como o bário, o cério e o lantânio como forma de postergar a formação da fase alfa da alumina, cuja presença reduz a área específica e a porosidade. A gibsitita, que é o hidróxido de alumínio constituído por uma microestrutura definida por cristais hexagonais com faces chanfradas bem formadas, deverá garantir a eliminação rápida do calor e dos gases gerados em grandes quantidades durante o acionamento dos micropropulsores do satélite. Uma vez que, o trabalho contempla a síntese da gibsitita, estudos de crescimento cristalino da gibsitita serão realizados para obter cristais com morfologia semelhante a do catalisador americano Shell 405, a partir da adaptação da metodologia empregada pelo Sweegers *et al.* (2001).

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho teve o objetivo de desenvolver rotas de síntese e conformação do suporte alumina com propriedades físico-químicas, texturais e morfológicas semelhantes ao do suporte empregado no catalisador americano Shell 405.

Para cumprir o objetivo proposto, fez-se necessário cumprir os seguintes objetivos específicos:

- 1- Sintetizar a boehmita pelo método sol-gel utilizando como reagentes de partida os reagentes classificados como Para Análise (P.A.) com uso de nitrato de alumínio e hidróxido de amônia.
- 2- Estudar o efeito de dopagem na propriedade de área específica e do volume e distribuição do tamanho de poros da boehmita ocasionados pelas adições de cátions bário, cério e lantânio para conferir resistência térmica aos materiais.
- 3- Adaptar a metodologia de síntese empregada pelo Sweegers et. al (2001) de modo a produzir hidróxido de alumínio hexagonal (gibsite) usando reagentes classificados como puros para análise como partida adaptando-a para minimizar o tempo reacional e para obter maior quantidade destes cristais.

3. FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

3.1. Sistema Propulsivo de Satélites

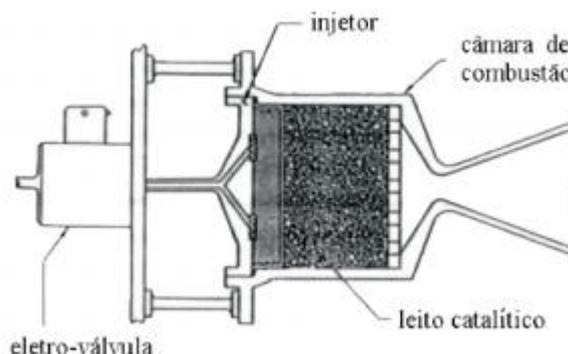
Propulsão é definida como o processo de alterar o estado de movimento ou de repouso de um corpo em relação a um dado sistema de referência. Este processo pode ser realizado por vários meios e é classificado conforme a fonte de energia utilizada em química, elétrica e nuclear. Dentro desses três grandes grupos há a divisão em subgrupos. A propulsão química é subdividida de acordo com as características dos propelentes como sendo sólido, líquido, gasoso e híbrido. A propulsão elétrica é subdividida conforme o mecanismo que produz o empuxo em eletrotérmica, eletrostática e eletromagnética. A propulsão nuclear é fracionada conforme as reações nucleares em fissão nuclear, decaimento de isótopos radiativos e fusão nuclear.

A decomposição catalítica da hidrazina é classificada como propulsão química líquida. No sistema propulsivo a monopropelente, o empuxo necessário é obtido pela decomposição catalítica ou térmica do propelente embarcado utilizando-se dos gases gerados na decomposição para conseguir o empuxo necessário para a finalidade almejada. (Plumlee & Steciak, 2004)

O sistema monopropelente é constituído de um reservatório de propelente, de uma linha de alimentação, de uma eletroválvula e de micropropulsores. O micropropulsor, esquematizado na Figura 1, é composto basicamente de um sistema de injeção, de um leito catalítico e de uma tubeira. Todo sistema monopropelente funciona com a presença de um catalisador que decompõe o propelente. Os gases e a energia gerada por esta

decomposição fornece a força necessária para efetuar as correções de órbita e atitude necessárias no satélite.

Figura 1 - Esquema de um micropropulsor empregado na decomposição catalítica do monopropelente.



Fonte: Vieira et al. (2003)

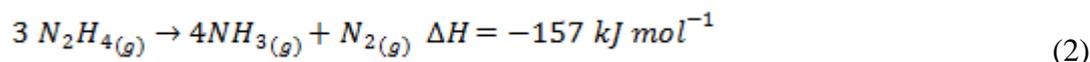
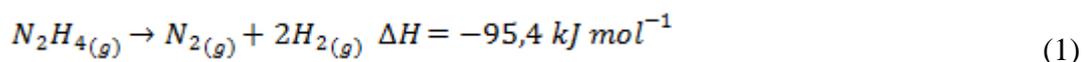
O injetor tem por objetivo aspergir o propelente e otimizar a sua distribuição sobre o leito catalítico. O leito catalítico é uma câmara onde é armazenado e empacotado o catalisador usado para decompor o propelente. Neste trabalho, o catalisador irídio/alumina a ser desenvolvido será aplicado para decomposição do propelente hidrazina.

3.2. Hidrazina

A hidrazina consiste em um composto químico inorgânico cuja fórmula molecular é N_2H_4 . Trata-se de um líquido incolor, oleoso e fumegante quando exposto ao ar, descoberto por Theodor Curtius em 1887. A disposição espacial de seus átomos de hidrogênio a tornam altamente tóxica e reativa. Efeitos tóxicos da hidrazina em humanos sugerem que a exposição ocupacional pode levar a efeitos adversos sistêmicos podendo desencadear lesões renais e pulmonares. A hidrazina atualmente é classificada como potencial cancerígeno e um contaminante de risco para o ambiente. (OLIVEIRA; OLIVEIRA; TOLENTINO, 2015)

Apesar da sua toxicidade, a hidrazina é um composto líquido largamente utilizado em propulsores corretores de curso de veículos espaciais convencionais. A sua utilização advém da baixa energia de ativação de decomposição sobre catalisadores de metais suportados e da alta exotermicidade de sua decomposição, combinando duas propriedades importantes em aplicações espaciais: injeção de reagentes líquidos a temperatura ambiente e formação de produtos gasosos a alta temperatura (> 1000 K) em curto espaço de tempo (< 1 s). (SANTOS,1998).

A decomposição da hidrazina ocorre segundo uma das duas reações químicas:



No leito catalítico esta decomposição pode ser dividida, de maneira geral, em duas regiões. Na primeira, mais próxima do injetor a hidrazina é vaporizada e decomposta cataliticamente conforme a reação (2). Na região seguinte, o restante da hidrazina e a amônia produzida anteriormente são decompostas termicamente e/ou cataliticamente em hidrogênio e nitrogênio (reação 1). O catalisador empregado para sua decomposição é o de irídio impregnado na superfície de uma alumina sendo os mais famosos e utilizados o catalisador americano, Shell 405, atualmente designado como sendo S-405. Este projeto dá continuidade para nacionalização deste catalisador.

3.3.Catalisadores

Os catalisadores possuem a função de facilitar a decomposição do propelente, através da redução da energia de ativação das reações, sendo regenerado no ciclo do processo. Essa diminuição da energia de ativação vem da mudança do mecanismo da reação quando em presença do catalisador. Eles devem ser ativos, seletivos, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do propelente de modo a assegurar uma longa vida útil.

Os catalisadores são classificados em homogêneo e heterogêneo. Denomina-se catalisador homogêneo quando o catalisador, reagentes e produtos reacionais se encontram na mesma fase física. A aplicação deste tipo de catalisador é exemplificada na formação de compostos intermediários instáveis, advindos da combinação do catalisador com um dos reagentes. Por outro lado, um catalisador é classificado como heterogêneo se este estiver em uma fase física diferente dos reagentes e dos produtos reacionais. Este tipo de catálise se trata de um fenômeno de superfície e envolve as etapas de difusão dos reagentes na superfície do catalisador, adsorção das moléculas dos reagentes nos sítios ativos, ocorrência das reações químicas na superfície do catalisador, dessorção de produtos e difusão de produtos longe da superfície do catalisador.

Os catalisadores heterogêneos podem ser mássicos ou suportados. Nos catalisadores mássicos toda a sua massa é constituída por substâncias ativas, como por exemplo, o óxido de bismuto e o óxido de molibdênio utilizados na desidrogenação oxidativa das oleofinas. Os catalisadores suportados são os de maior utilização industrial. Nestes sistemas a fase ativa é dispersa em um suporte de elevada porosidade e resistência mecânica, podendo ser ativo ou inativo do ponto de vista catalítico. Como por exemplo, têm-se o irídio metálico suportado em alumina para a decomposição catalítica da hidrazina em propulsores. (Figueiredo,1987)

Em geral, os catalisadores desativam, ou seja, sofrem uma perda de atividade ao longo de sua vida útil. Dentre as causas dessa desativação estão o envenenamento provocado por uma forte adsorção química de impurezas sobre os centros ativos do catalisador; a incrustação ou deposição de material não reativo sob a superfície do catalisador, de modo a obstruir o acesso ao interior da estrutura porosa; bem como as transformações estruturais e a sinterização, que provocam a diminuição da área superficial do material. (FAJARDO, 2004)

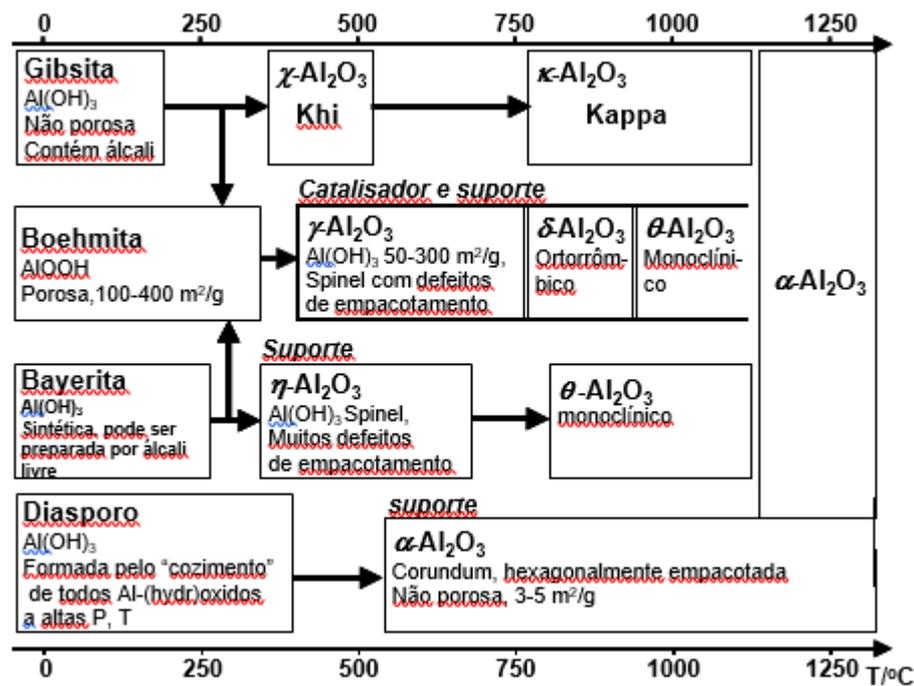
Nos catalisadores suportados, dentre as propriedades do catalisador que o suporte pode afetar estão: o tempo de vida, a seletividade e a sensibilidade ao envenenamento. (Droguett,1983). Dessa forma, este projeto realiza o estudo da estrutura do suporte a fim de atribuir melhor desempenho e maior vida útil ao catalisador.

3.4. Alumina

Alumina é o nome usual dado aos diversos tipos de óxidos de alumínio (Al_2O_3) obtidos após a desidratação de seus hidróxidos. Os dois hidróxidos precursores são classificados de acordo com a estrutura cristalina de suas moléculas conforme a nomenclatura alemã. Os tri-hidróxidos $\text{Al}(\text{OH})_3$ são encontrados na natureza e são denominados como gibsita, bayerita e nordstrandita. Já os oxihidróxidos $\text{AlO}(\text{OH})$ não existem naturalmente e são a boemita, diáspora e a pseudoboemita.

A alumina possui 7 fases de transição que são: Chi (χ), Delta (δ), Eta (η), Gama (γ), Kapa (κ), Rho (ρ) e Teta (θ) e uma fase estável denominada alfa (α). Elas são obtidas pela decomposição térmica dos hidróxidos, a partir de 200 °C, ou oxihidróxidos, a partir de 400 °C, assim como pode ser observado na Figura 2 (CASTEL, 1990).

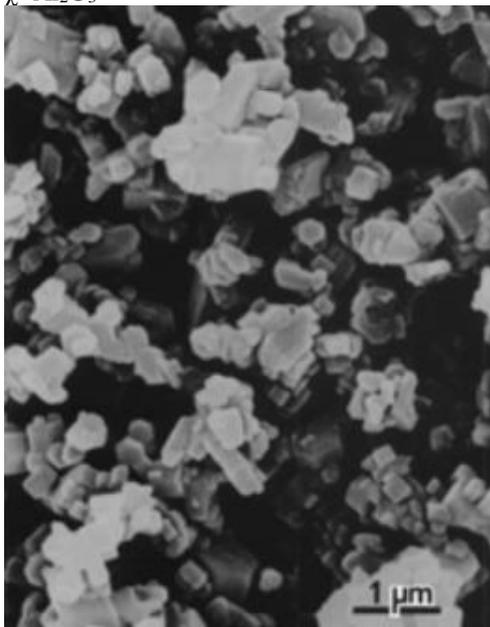
Figura 2 - Fases da alumina em função da temperatura de calcinação.



Fonte: SCHUCHARDT; RINALDI (2004)

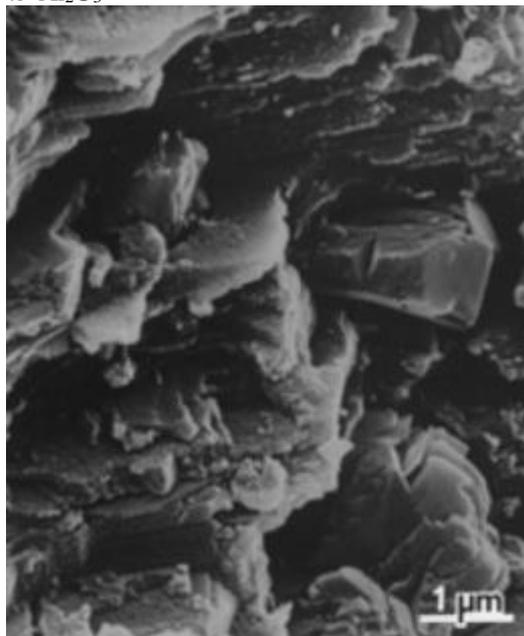
As estruturas de Al_2O_3 metaestáveis são predominantemente cúbica de face centrada e arranjo hexagonal compacto de ânions de oxigênio. É a distribuição de cátions dentro de cada subgrupo que resulta nos diferentes polimorfos. As estruturas de Al_2O_3 com base no empacotamento de oxigênio da estrutura cúbica de face centrada incluem gama (γ), eta (η) cúbica, theta (θ) monoclinica e delta (δ) que pode ser tanto tetragonal quanto ortorrômica. Por outro lado, as estruturas de Al_2O_3 com base no empacotamento hexagonal compacto são representadas pelas fases alfa (α) trigonal, kapa (κ) ortorrômica e chi (χ) hexagonal. (WEFERS; MISRA, 1987). No trabalho de Santos et al. (2000) pode-se observar claramente esta variação dos cristais dos polimorfos (Figuras 3,4,5,6,7,8 e 9).

Figura 3 – Micrografia eletrônica de varredura da χ - Al_2O_3



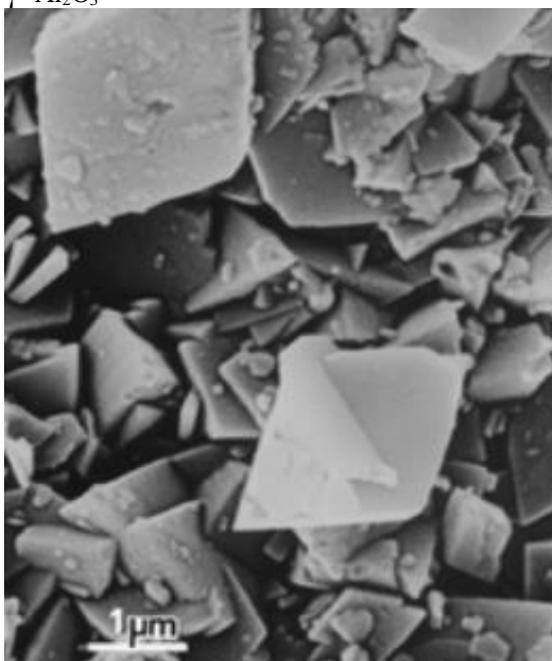
Fonte: Santos et al., 2000

Figura 4 – Micrografia eletrônica de varredura da κ - Al_2O_3



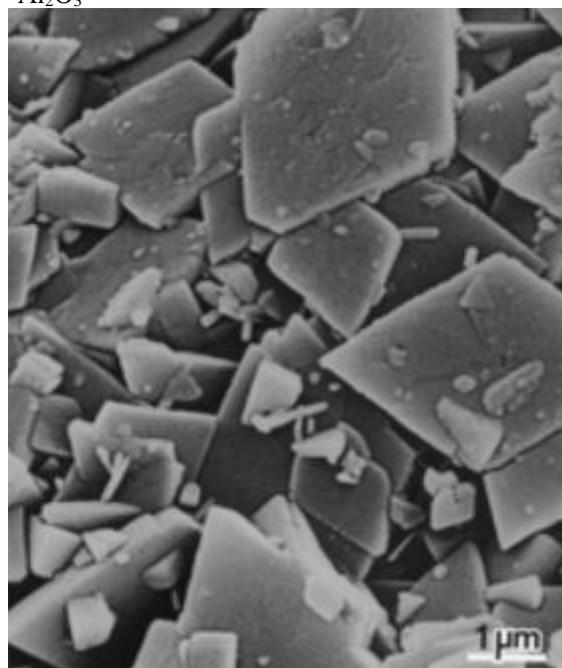
Fonte: Santos et al., 2000

Figura 5 – Micrografia eletrônica de varredura da γ - Al_2O_3



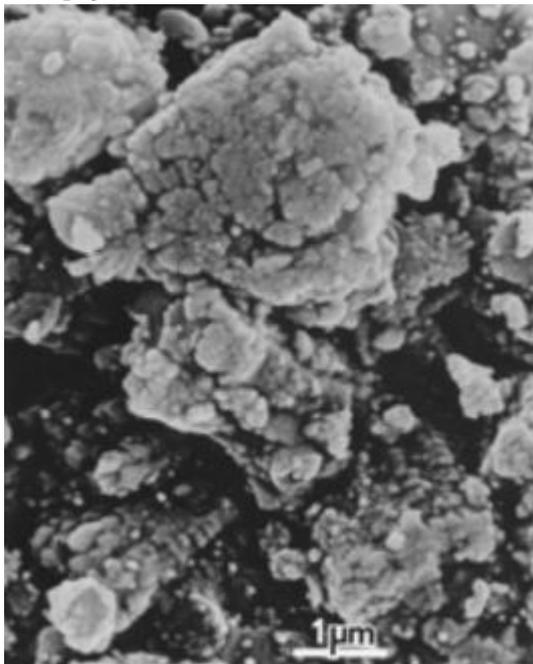
Fonte: Santos et al., 2000

Figura 6 – Micrografia eletrônica de varredura da δ - Al_2O_3



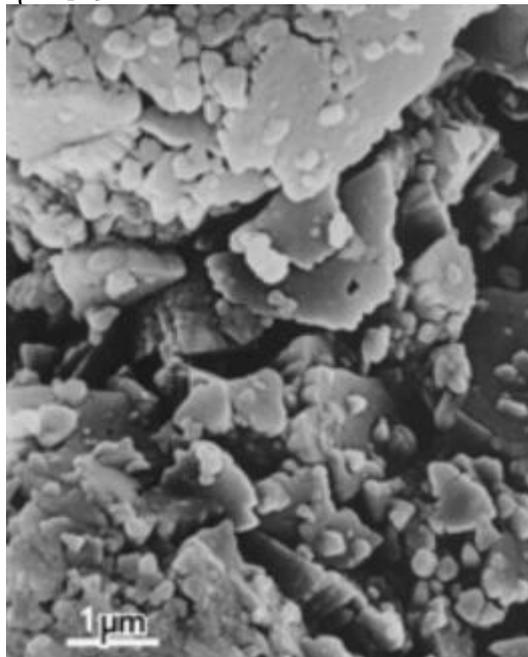
Fonte: Santos et al., 2000

Figura 7 – Micrografia eletrônica de varredura da θ - Al_2O_3



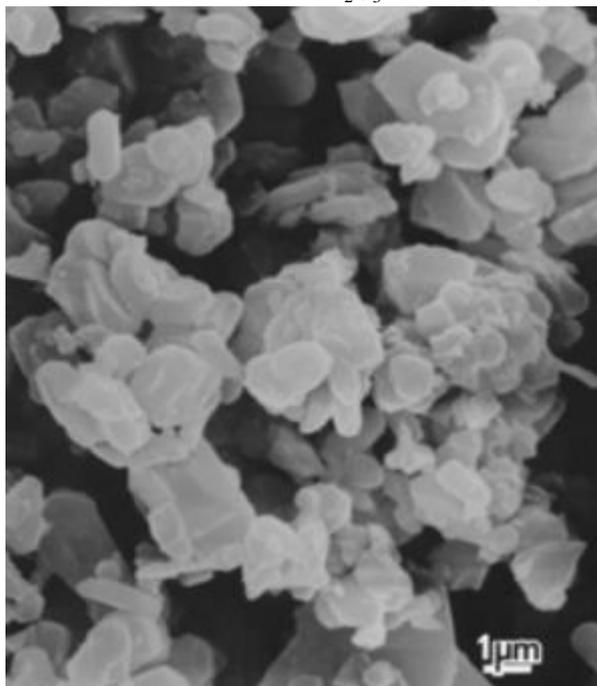
Fonte: Santos et al., 2000

Figura 8 – Micrografia eletrônica de varredura da η - Al_2O_3



Fonte: Santos et al., 2000

Figura 9 – Micrografia eletrônica de varredura da α - Al_2O_3 do ALCOA 2011



Fonte: Santos et al., 2000

Conforme pode ser observado, a alumina de transição χ , Figura 3, apresenta formato hexagonal, constituído por aglomerados de textura granular fina, denominada de “gibsita tabular”. Por advir apenas do χ , a alumina de transição κ , Figura 4, possui um formato bem próximo deste, se diferenciando pelo perfil irregular, devido aos diferentes tamanhos das placas aglomeradas. Com isso, é evidente que ambas as aluminas de transição provêm dos cristais de gibsita. Por outro lado, γ - Al_2O_3 , Figura 5, é constituída por grandes aglomerados de losangos além de finos hexágonos, assim como

observado na alumina de transição δ , Figura 6, com o acréscimo de bordas chanfradas em alguns losangos. Já, as aluminas de transição θ e η , Figuras 7 e 8, respectivamente, apresentam morfologia irregular, sendo formadas por aglomerados de pequenas partículas, cujos contornos são indefinidos. Por fim, a estrutura α , Figura 9, apresenta pequenos cristais com formato próximo ao de um hexágono.

As propriedades químicas e texturais da alumina ativada obtida no processo de calcinação depende das características do hidróxido precursor, tais como natureza, grau de pureza e tamanho de partículas, bem como das condições de “ativação”, como por exemplo atmosfera e velocidade de aquecimento. A fase alfa é obtida de todos os tipos de hidróxidos de alumínio após tratamento térmico a temperaturas acima de 1000°C, sendo caracterizada por alta estabilidade e baixa área específica, aspectos que a tornam inviável para a aplicação como suporte de catalisadores devido à dificuldade na dispersão da fase ativa nesta superfície.

A alumina é amplamente utilizada como suporte de catalisadores devido a esta variação de fases de transição existentes. Uma vez que, cada fase de transição possui propriedades texturais e morfológicas diferentes, torna-se possível modificar o suporte alumina através da alteração das metodologias para sua obtenção, a fim de produzir suportes catalíticos com propriedades desejadas de porosidade, área específica e textura na superfície.

3.5.Dopagem

A dopagem pode ser definida como um processo de inserção de pequenas quantidades determinadas de impurezas na estrutura do material, pela adição de um determinado elemento químico, para promover mudanças específicas nas propriedades. (Torsoni,2008)

Na alumina a utilização de elementos dopantes é muito estudada principalmente para o aumento das propriedades de área específica e resistência térmica através da postergação no aparecimento da fase alfa alumina. No estudo realizado por Oudet et al. (1988) foram observadas importantes diferenças na morfologia e na estrutura cristalina entre a alumina pura e a dopada, LnAlO_3 , em que Ln corresponde a lantânio (La), praseomídeo (Pr) ou neodímio (Nd). A alumina dopada apareceu estruturalmente menos organizada, mesmo após ser submetida a tratamentos de altas temperaturas, o que de maneira qualitativa evidencia o retardamento da fase alfa alumina, caracterizada por alta organização.

VAZQUEZ et al. (2001) estudaram o efeito da adição de CeO_2 e La_2O_3 em aluminas preparadas pelo método de sol-gel. Os elementos dopantes foram adicionados durante a transformação sol-gel em um teor de 5% em peso de CeO_2 ou La_2O_3 com posterior calcinação a 500 °C. Nesta condição de calcinação, os autores observaram que a alumina pura apresentava maior valor de área específica (572 m^2/g) quando comparada com as aluminas dopadas com CeO_2 (418 m^2/g) e La_2O_3 (459 m^2/g). Porém, quando as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 1000 °C, foi possível observar através da técnica de difração de raios X, que a alumina pura apresentava-se sob a forma de α -alumina, enquanto as aluminas dopadas continuavam na forma de γ -alumina. Foi realizado ainda um novo tratamento térmico a 1100°C e nesta condição

apenas a alumina dopada com La_2O_3 permaneceu sob a forma de γ -alumina. Evidenciando a importância da dopagem para obter estes efeitos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais utilizados

4.1.1. Síntese de boemita

Para a síntese de boemita foram utilizados os seguintes reagentes para o preparo das soluções:

- Hidróxido de amônio (NH_4OH) 25% P.A. - Merck
- Nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) 98,0 -102,0 % - Vetec
- Nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) 99% – Sigma-Aldrich
- Nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 99% P.A. - Vetec
- Nitrato de lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) 99,9% – Sigma-Aldrich

4.1.2. Síntese de gibsita

Para a síntese de gibsita, os reagentes utilizados foram:

- Alumínio metálico em pedaços pureza de 99,9% – Sigma-Aldrich
- Hidróxido de Sódio (NaOH) pureza 99% - Merck
- Dióxido de carbono (CO_2) 99,99%
- Nitrogênio (N_2) 99,999%

4.2. Procedimentos experimentais

4.2.1. Síntese de boemita

A boemita foi sintetizada a partir do método sol-gel. Essa metodologia consiste na obtenção de um gel adicionando uma solução de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$) 0,17 mol/L a uma vazão de 10 mL/min sobre uma solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) 0,36 mol/L a temperatura de 30 °C, sob agitação constante de 200 r.p.m., com o agitador de hélice localizado no centro do recipiente, o que possibilita uma melhor homogeneização. O pH final reacional estava inserido entre 7 e 8. Após a obtenção do gel branco, lavou-se este por dispersão com 2 L de água destilada, centrifugou-se e secou-se na estufa a 120 °C por 24 horas. O produto foi então triturado em um moinho de bolas e posteriormente calcinado em temperaturas de 400, 700 e 900°C por 6 h para a realização das caracterizações.

Para o estudo das dopagens, foram escolhidos os principais dopantes encontrados na literatura: o bário e o lantânio pelas suas propriedades de resistência térmica e o cério, que foi inserido posteriormente, como outro candidato a ser utilizado como dopante por ser outro elemento que confere resistência térmica além da mobilidade eletrônica.

A partir disso, preparou-se uma solução 0,36 mol/L de hidróxido de amônio e outra solução 0,17 mol/L de nitrato de alumínio. Os nitratos dos elementos bário, cério e lantânio foram dissolvidos em diferentes concentrações destes compostos na solução de nitrato de alumínio nonahidratado, mantendo as demais condições, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Amostras utilizadas para o estudo do efeito das dopagens.

Elemento	Concentração das dopagens (ppm)	Solução de Nitrato de alumínio	Solução de Nitrato de Amônio
	0	0,17 mol/L	0,36 mol/L
Ba	50		
	100		
	150		
	200		
Ce	50		
	100		
	150		
	200		
La	50		
	100		
	150		
	200		

Fonte: da Própria Autora

Os produtos obtidos em cada síntese realizada com as dopagens foram calcinados a temperaturas de 400 °C, 700 °C e 900 °C por 6 h. Com isso, objetivava-se averiguar as modificações ocorridas na área específica e mudança de fase cristalina. O parâmetro utilizado para a comparação dos resultados obtidos foram os dados da literatura existentes da Alumina Reynolds, suporte do catalisador Shell 405. As medidas de área específica foram realizadas com uso do Analisador de área específica da marca Micromeritics modelo ASAP 2020 e os difratogramas foram obtidos utilizando o difratômetro de raios X da marca Panalytical modelo X' Pert3 Powder.

Análise de área específica

As análises de área específica e volumetria de poros foram realizadas no analisador de área específica por fisissorção de nitrogênio da marca Micromeritics modelo ASAP 2020 com uso de nitrogênio líquido em análises na temperatura de – 196,15 K °C. As amostras foram previamente tratados sob vácuo a 300°C por uma noite antes da realização das análises.

Análise por difração de raios X

As fases presentes nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação Cu-K α com varredura entre 20° e 80°, com passo de 0,05° e

velocidade de 3s/ponto de contagem. Os picos apresentados no difratograma dos compostos foram identificados, pela comparação com fichas do arquivo PDF-2 ICDD com o auxílio do software de análise de difratogramas, HighScore da Panalytical. Com os resultados das difrações de raios X é possível determinar a estrutura cristalina do material, onde cada pico de alta intensidade surge quando o conjunto de planos cristalográficos (hkl) é satisfeito.

4.2.2. Síntese de gibsita

A gibsita foi sintetizada a partir do método de precipitação com uso de alumínio metálico dissolvido em soda cáustica conforme abordado por Sweegers (2001). Esta metodologia foi modificada pela adição de uma mistura de gases nitrogênio puro e dióxido de carbono para acelerar a redução do pH na solução reacional.

Com base em estudos efetuados previamente no laboratório em um reator de 173 mL, realizou-se a readaptação da metodologia para uso de um reator de 1384 mL, mantendo as quantidades estequiométricas dos reagentes. Dessa forma, 72,43 g de alumínio metálico foram dissolvidos em uma solução 5,08 mol/L de hidróxido de sódio. A solução foi aquecida e mantida a temperatura de 90 °C com o auxílio de um banho termostatizado. Após a completa homogeneização, a solução foi submetida a agitação mecânica e inseriu-se ao sistema a mistura de gases composta de aproximadamente 35% de gás carbônico em gás nitrogênio (56 mL/min de CO₂ dissolvido em 104 mL/min de N₂). O fim da reação foi determinado pelo pH da reação que diminuiu de 14 para 12. O produto obtido foi lavado com aproximadamente 10 L de água destilada aquecida a 60 °C, filtrado à vácuo e seco na estufa a 120 °C por uma noite. Uma alíquota de 2g destes materiais foram calcinados a 600°C/6h e então submetidos a caracterizações de microscopia eletrônica de varredura e de difratometria de raios X. Esta série de experimentos iniciais, realizada com o agitador mecânico de 69 mm de diâmetro foi denominada de “Adequação” e consistiu na realização de cinco sínteses com a variação da vazão total do gás e da agitação, como apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Variações da série “Adequação”

Adequação	Vazão total (mL/min)	Agitação (r.p.m.)
1	49,92	100
2	96,85	400
3	159,56	100
4	161,12	400
5	160,72	600

Fonte: da Própria Autora

Após as caracterizações realizadas, verificou-se que havia diferença na relação de diâmetro do reator e do diâmetro da hélice do agitador do sistema de reator menor para o sistema com reator maior. Assim, foi confeccionada uma nova hélice de agitação com 94 mm de diâmetro e realizada uma nova série de experimentos realizada com a hélice do agitador com diâmetro equivalente a relação existente na do reator menor. Esta série foi denominada de “Adaptação” e consistiu no estudo do efeito da agitação sobre o crescimento dos cristais de gibsita. Para isso realizaram-se quatro experimentos variando-se a velocidade da agitação, a 200 r.p.m., 400 r.p.m., 600 r.p.m. e 800 r.p.m.

Os produtos obtidos foram guardados e se encontram reservados para as caracterizações posteriores.

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de caracterização por microscopia eletrônica de transmissão tem objetivo de analisarmos a morfologia das amostras com maior aumento para análise da cristalinidade e do formato dos cristais de gibsita obtidos nas sínteses. Foram realizadas análises nos aumentos de resolução em 50, 100, 500, 1000, 2000 e 5000 vezes. A análise foi realizada no equipamento da marca Tescan modelo Vega 3.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Estudos realizados com a boemita

5.1.1. Análise de área específica e volume de poros

Os resultados de área específica e volume de poros da boemita pura submetidos a calcinações em diferentes temperaturas, apresentados na Tabela 3, demonstram que ocorre uma redução nos valores da área específica conforme o aumento da temperatura de tratamento térmico, assim como relatado nas literaturas existentes. Isso acontece, geralmente, devido à formação da fase alfa-alumina, caracterizada por sua estabilidade e transformação completa a temperaturas acima de 1000 °C (SANTOS; SANTOS; TOLEDO, 2000). Estudos encontrados na literatura sugerem a adição de dopantes para postergar esse efeito de formação da alfa-alumina. Katrib et al. (1997) com o intuito de analisar a estabilidade térmica da gama alumina, utilizaram diferentes aditivos (magnésio, cálcio, estrôncio, bário, lantânio, cério, samário, praseodímio, neodímio, silício, estanho e ítrio). Com exceção da alumina dopada com magnésio, todas as aluminas mostraram um aumento da estabilidade térmica. Em um dos estudos de Matsuda *et al.* (1984), foi sintetizada alumina modificada com lantânio, o que resultou em uma área específica entre 35 e 37 m²g⁻¹ após submissão a tratamento a 1200 °C. Kumar *et al.* (1994) apresentou a influência do cério em postergar os efeitos de redução de área específica na dopagem em alumina em temperaturas abaixo de 1100 °C. Com base nos dados das literaturas consultadas, neste trabalho foram utilizados o lantânio, cério e o bário para estudar este efeito. As dopagens foram realizadas nas concentrações de 50, 100, 150 e 200 p.p.m. e cada uma das amostras obtidas foram submetidas a calcinações em temperaturas de 400, 700 e 900°C para comparação dos resultados. Em todos os materiais foram realizadas análises de área específica, volumetria por fisissorção de N₂ e difração de raios X.

Comparando-se os resultados de área específica da boemita pura calcinada a 900°C com as boemitas com dopagens também calcinadas a 900°C, pode-se observar que excetuando-se a dopagem de Ba a concentração de 100 p.p.m., todas as boemitas dopadas apresentaram resultados de área específica superiores a 75 m²/g. Pode-se dizer que, a dopagem de bário na concentração de 150 p.p.m. apresentou valor similar ao da boemita pura pois o valor de 73 m²/g está dentro da margem do erro do equipamento.

Devido às propriedades intrínsecas de cada substância, os dopantes apresentam um desempenho distinto. Enquanto o bário apresenta maior valor para área específica a 50 p.p.m., o cério tem melhor desempenho a 200 p.p.m. e o lantânio a 100 p.p.m. como pode ser observado na Tabela 3.

Em relação ao volume de poros, é possível perceber que não há uma variação significativa nos valores obtidos, sendo estes bem próximos da alumina Reynolds, com exceção do Ba 100 p.p.m. tratado a 900 °C que apresenta volume de poros inferior com valor de 0,1285 cc/g.

A alumina pura sintetizada no nosso laboratório apresenta área específica próxima a da Reynolds original de fábrica quando calcinada a 400 °C sendo até superior. No entanto, quando calcinado a 900 °C forneceu resultado de área específica inferior ao da literatura referente a alumina Reynolds calcinada a 900°C. Isto sugere que a alumina obtida no nosso trabalho não possui a propriedade de resistência térmica equivalente a do suporte do catalisador Shell 405, indicando que, nesta temperatura possa ter a formação da fase alfa da alumina de modo a justificar a importância dos efeitos da dopagem nestas amostras.

Tabela 3 - Resultados de área específica e volume de poros médio das amostras com e sem dopantes. caracterização por ASAP 2020

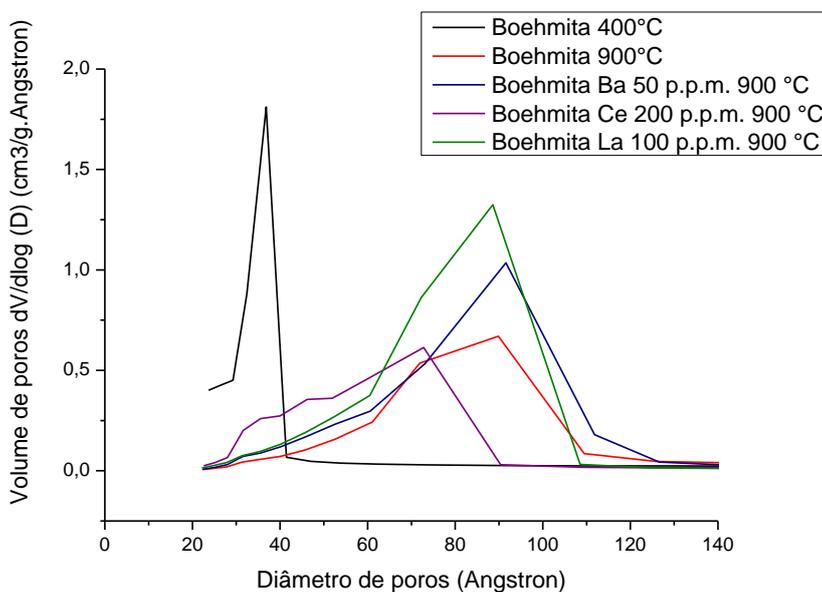
Dopante	Concentração (p.p.m.)	Temperatura de calcinação (°C)	Área específica (m ² /g)	Volume de Poros (cc/g)
Puro	0	400	299,64	0,2863
		700	150,71	0,2241
		900	75,40	0,2193
Ba	50	400	338,90	0,2858
		700	183,78	0,3084
		900	99,36	0,2540
	100	400	257,72	0,2268
		700	135,76	0,2139
		900	38,39	0,1285
	150	400	324,48	0,3377
		700	162,58	0,3408
		900	73,08	0,2828
	200	400	314,10	0,3130
		700	194,97	0,2998
		900	92,15	0,2393
Ce	50	400	284,49	0,3120
		700	167,92	0,2747
		900	99,18	0,2339
	100	400	294,62	0,2785
		700	185,17	0,2626
		900	103,63	0,2168
	150	400	335,43	0,3094
		700	199,49	0,2929
		900	123,91	0,2568
	200	400	302,19	0,2581
		700	189,31	0,2439
		900	104,75	0,2034
La	50	400	293,68	0,2848
		700	162,78	0,2880
		900	97,85	0,2326
	100	400	319,71	0,3408
		700	192,50	0,3316
		900	120,59	0,2934
	150	400	265,65	0,2568
		700	149,66	0,2231
		900	91,14	0,2010
	200	400	317,19	0,3147
		700	161,90	0,3072
		900	112,34	0,2501

Alumina Reynolds	0	original de fábrica	278,00	0,2300
		900	95,00	0,2300

Fonte – da Própria Autora

Baseando-se nos melhores resultados de área específica obtidos para calcinações a 900°C, foram separados as amostras de aluminas obtidas com boemita pura e de aluminas obtidas com uso de boemitas dopadas com 100 p.p.m. de lantânio, 200 p.p.m. de cério e 50 p.p.m. de bário. As curvas de distribuição de tamanho de poros destas amostras foram analisadas e colocadas em um só gráfico para comparação do efeito destas dopagens em relação a amostra sem dopagem. Para estudo comparativo, foi acrescido no gráfico a curva da alumina obtida pela calcinação de boemita a 400°C para estudo do efeito da temperatura. A Figura 3 apresenta esta distribuição de tamanho de poros das amostras em relação ao volume de poros.

Figura 10 – Curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras de aluminas obtidas com boemita pura e de boemita com dopagens de: bário na concentração de 50 p.p.m., cério na concentração de 200 p.p.m. e lantânio na concentração de 100 p.p.m. calcinadas nas temperaturas de 900°C por 6h e da alumina obtida pela calcinação a 400°C de boemita pura.



Fonte: da Própria Autora

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), poros com diâmetros entre 20 Å e 500 Å são considerados mesoporos, logo, as amostras obtidas em todas as sínteses possuem porosidade classificadas como sendo mesoporos.

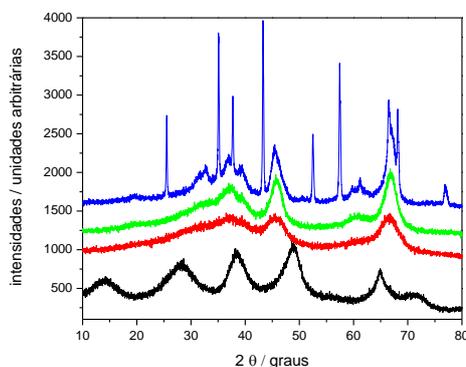
Além disso, observa-se que em todas as amostras calcinadas a 900°C há o deslocamento do máximo da curva para região de poros maiores quando comparado com a calcinação da alumina sem dopagem a 400°C. Se observar apenas as curvas das calcinações a 900°C, verifica-se que a amostra dopada com lantânio apresentou maior

volume de poros concentrados no diâmetro de poros aproximado de 88 Å, seguida da dopagem de bário cujo máximo foi no diâmetro de poros 91 Å. No entanto, a dopagem de cério foi o que apresentou menor desvio em relação ao tamanho de poros cujo diâmetro ficou entre as boemitas puras calcinadas a 400 e 900°C. Isto significa que, apesar do máximo de volume de poros não ter sido muito satisfatório, a dopagem de cério retarda a modificação do diâmetro de poros do material.

5.1.2. Difratometria de raios X

Os difratogramas das amostras foram analisados de forma comparativa entre si. Assim, analisando os difratogramas obtidos para alumina sem uso de dopagem obtêm-se as curvas representadas pela Figura 11.

Figura 11 - Boehmita tratada nas seguintes temperaturas: preto-120 °C/24h, vermelho – 400 °C/6h, verde – 700 °C/6h, azul - 900 °C/6h



Fonte: da Própria Autora

Os difratogramas da Figura 11 demonstram que a temperatura interfere na transição de fases da alumina. A boehmita sintetizada, $\text{AlO}(\text{OH})$, curva em preto, correspondente à ficha ICDD 00-021-1307, apresenta intensidades com bases largas, indicando que seus cristais tem pequenas dimensões e portanto podem ser classificadas como sendo pseudo-boemitas. Os materiais calcinados nas temperaturas de 400°C e de 700 °C, apresentam a forma oxidada, Al_2O_3 , e são constituídas basicamente por δ -alumina, que corresponde à ficha ICDD 00-046-1131. Já a amostra calcinada a 900°C é formada pela mistura de fases α -alumina, χ -alumina e δ -alumina, correspondente às fichas ICDD, 01-075-1862, 00-004-0880 e 00-046-1131, respectivamente.

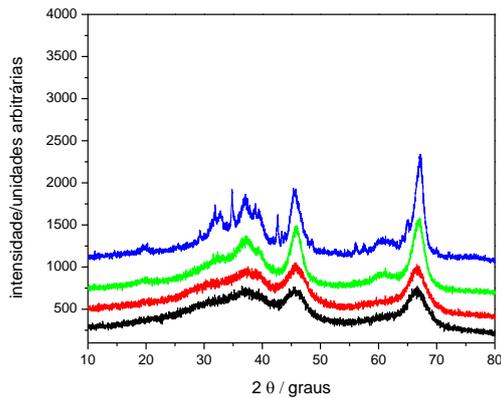
É importante destacar que a fase da alumina de transição formada no tratamento térmico de 400°C é mantida nas demais temperaturas, ocorrendo apenas o aparecimento de outras fases de transição a 900 °C. Uma delas, a α -alumina, é a responsável pela redução nos valores de área específica das amostras calcinadas nesta temperatura conforme indicado nos resultados apresentados na Tabela 3 e Figura 10.

Nas análises dos difratogramas das amostras dopadas, o difratograma da boehmita pura tratada a 400 °C/6h será utilizada como parâmetro para as comparações. A alumina sem dopagens calcinada a 400°C servirá de padrão para análise comparativa

das alterações provocadas nas propriedades texturais e morfológicas da alumina quando dopadas ou quando tratadas a temperaturas mais altas.

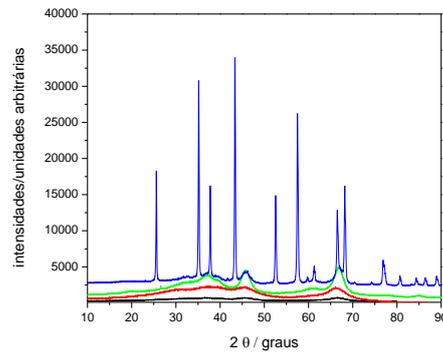
Em relação às dopagens, os difratogramas das dopagens por uso de Bário são apresentados nas Figuras 12,13,14 e 15.

Figura 12 - Boemita com e sem dopagem de Ba de 50 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C



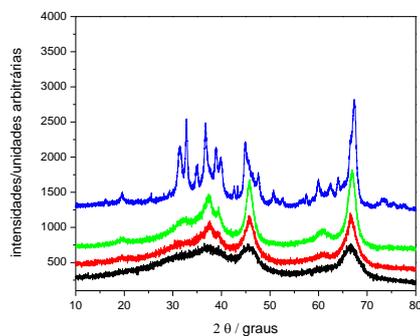
Fonte: da Própria Autora

Figura 13 - Boemita com e sem dopagem de Ba de 100 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto- boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C verde – 700 °C, azul - 900 °C



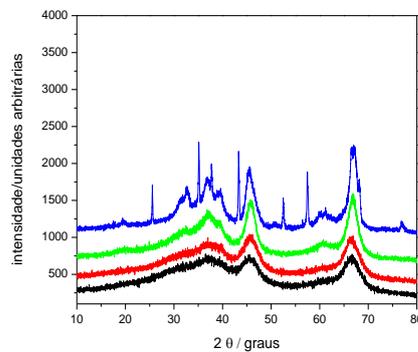
Fonte: da Própria Autora

Figura 14 - Boemita com e sem dopagem de Ba de 150 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto- boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C verde – 700 °C, azul - 900 °C



Fonte: da Própria Autora

Figura 15 - Boemita com e sem dopagem de Ba de 200 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto- boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C



Fonte: da Própria Autora

Os difratogramas da dopagem com Ba de concentração teórica de 49,4 p.p.m., representada pela Figura 12, demonstram as diversas fases de transição do óxido de alumínio (Al_2O_3), constituído a 400 °C por η -alumina e δ -alumina, correspondente às fichas ICDD 00-047-1292 e 00-046-1131, respectivamente. Em 700 °C observam-se a existência dessas duas fases e o aparecimento da fase χ -alumina, correspondente à ficha 00-004-0880. Em 900 °C as fases já citadas ainda são observadas, além da formação da α -alumina (ICDD 01-075-1862).

Os difratogramas da dopagem com Ba de concentração teórica de 98 p.p.m., Figura 13, demonstram as diversas fases da composição do material, constituído a 400 °C por Al_2O_3 na fase δ -alumina (ICDD 00-046-1131). Em 700 °C observa-se a existência dessa fase e o início da formação da fase alfa que aparece de forma pronunciada a 900 °C (ICDD 01-075-1862).

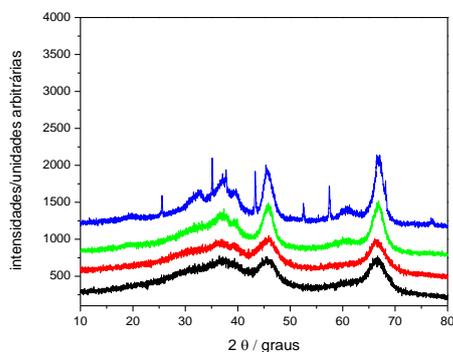
Os difratogramas da dopagem com Ba de concentração teórica de 152,5 p.p.m., da Figura 14, demonstram as fases do óxido de alumínio (Al_2O_3) presentes nas três temperaturas de calcinação. Em 400 °C verifica-se a existência da δ -alumina, (ICDD 00-046-1131). Em 700 °C além da fase δ -alumina, há formação da χ -alumina (ICDD 00-004-0880). Em 900 °C aparecem a χ -alumina e a α -alumina (ICDDs 00-023-1009 e 00-046-1212).

Os difratogramas da dopagem com Ba de concentração teórica de 199,4 p.p.m., Figura 15, demonstram as fases do óxido de alumínio (Al_2O_3) nas três temperaturas de calcinação. Em 400 °C temos a fase δ -alumina (ICDD 00-046-1131). Em 700 °C tem o aparecimento da χ -alumina, ICDD 00-004-0880, além da δ -alumina já existente. Em 900 °C são observados o aparecimento de α -alumina (fichas ICDD 00-005-0712 e 00-043-1484), além de σ -alumina e γ -alumina, fichas ICDDs 00-047-1292 e 00-050-0741, respectivamente.

Isto significa que todas as dopagens de bário quando submetidas a calcinação a 900°C apresentaram a formação da alumina na fase alfa. O que justifica a redução nos valores apresentados pela área específica e pelo volume de poros. A partir destes resultados, é possível destacar a dopagem teórica de 49,4 p.p.m. como sendo a concentração de Bário que apresenta o melhor desempenho. Essa conclusão é sugerida visivelmente pela intensidade dos picos de difração correspondente a alumina na fase alfa ser menos pronunciada entre os difratogramas das amostras calcinadas a 900°C. A dopagem de 100 p.p.m. apresenta picos mais finos e bem pronunciados indicando alta cristalinidade com conseqüente diminuição do valor de áreas específicas e volume de poros, justificando os valores observados na Tabela 3.

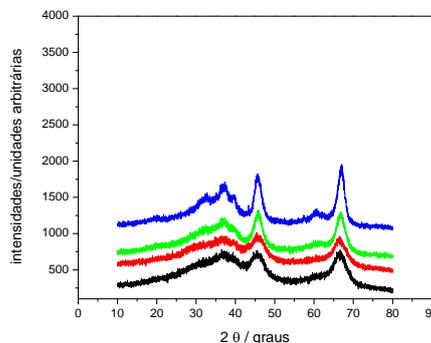
Analisando os resultados para dopagem de Cério temos as Figuras 16,17,18 e 19 com dopagens de concentração teórica de 50 p.p.m., 100,3 p.p.m., 151 p.p.m., 199,3 p.p.m., respectivamente.

Figura 16 - Boemita com e sem dopagem de Ce de 50 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto- boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C/6h



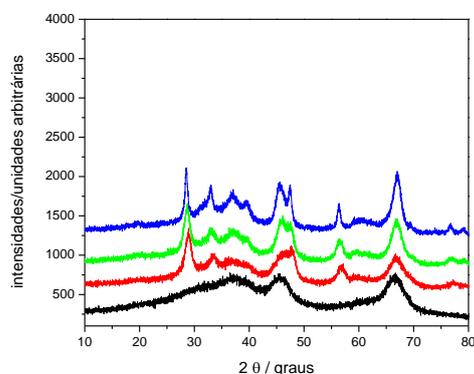
Fonte: da Própria Autora

Figura 17 - Boemita com e sem dopagem de Ce de 100 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto- boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C



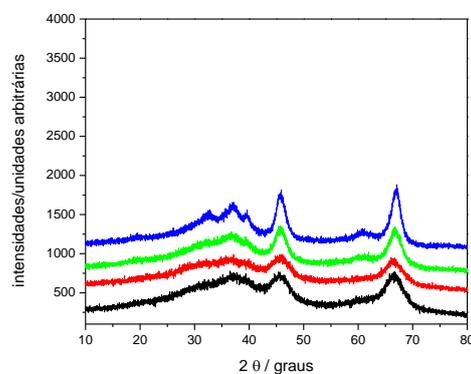
Fonte: da Própria Autora

Figura 18 - Boemita com e sem dopagem de Ce de 150 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto- boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C



Fonte: da Própria Autora

Figura 19 - Boemita com e sem dopagem de Ce de 200 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto- boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C



Fonte: da Própria Autora

Os difratogramas das amostras com dopagem de Ce de concentração teórica de 50 p.p.m., da Figura 16, demonstram as fases do óxido de alumínio (Al_2O_3) presentes nas três temperaturas de calcinação. Nas temperaturas de 400 °C e 700 °C verifica-se a existência da δ -alumina (ICDD 00-046-1131). Em 900 °C, a mesma fase observada nas temperaturas anteriores é mantida, com o aparecimento da α -alumina (ICDD 01-075-1862).

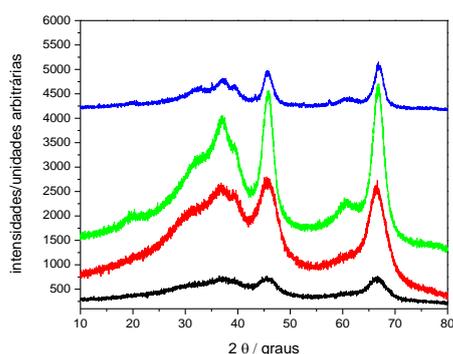
Na concentração teórica de 100,3 p.p.m., da Figura 17, demonstram as fases do óxido de alumínio (Al_2O_3), com a δ -alumina (ICDD 00-046-1131) presente nas três temperaturas de calcinação. Em 900 °C além dessa fase há o aparecimento α -alumina (ICDD 01-075-1862).

Os difratogramas de concentração teórica de 151 p.p.m. da Figura 18, demonstram as fases do óxido de alumínio (Al_2O_3) presentes nas três temperaturas de calcinação concomitantemente com o óxido de cério, CeO_2 . Em 400 °C observa-se a existência da δ -alumina, correspondente à ficha ICDD 00-046-1131. Nas temperaturas de 700 °C e 900 °C verifica-se a existência da γ -alumina, ICDD 00-050-0741. Isto significa que houve segregação do óxido de cério nesta concentração de dopagem. No entanto, os difratogramas na concentração teórica de 199,3 p.p.m., representada pela Figura 19, demonstram a fase de transição do óxido de alumínio (Al_2O_3), constituído apenas por γ -alumina, correspondente à ficha ICDD 01-074-2206, em todas as temperaturas de calcinação.

Ao confrontar os resultados obtidos dos difratogramas e das áreas específicas, observa-se que na dopagem de 150 p.p.m. de Ce ocorre aumento no valor da área específica, enquanto que no difratograma é a única concentração de dopagem em que se observa a segregação do óxido de cério. Portanto, os resultados desta amostra não poderiam ser utilizados para estudo comparativo com as demais dopagens realizadas. Com isso, a dopagem teórica de 199,3 p.p.m. foi selecionada para estudos posteriores. A vantagem aparente do uso de cério como dopante na concentração de 200 p.p.m. está sustentada pelo não aparecimento da fase alfa da alumina em calcinação a 900°C, além do valor obtido para área específica que é o segundo maior dentre as concentrações utilizadas para síntese, bem como o volume médio de poros ser compatível ao desejado.

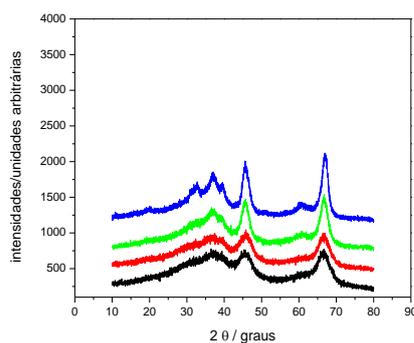
As Figuras 20, 21, 22 e 23 apresentam os difratogramas das dopagens de lantânio, com concentração teórica de 48,66 p.p.m., 90,1 p.p.m., 152 p.p.m. e 205 p.p.m., respectivamente.

Figura 20 - Boemita com e sem dopagem de La de 50 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto- boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C



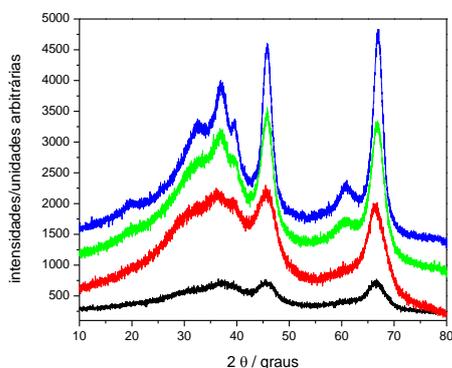
Fonte: da Própria Autora

Figura 21 - Boemita com e sem dopagem de La de 100 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C/6, verde – 700 °C, azul - 900 °C



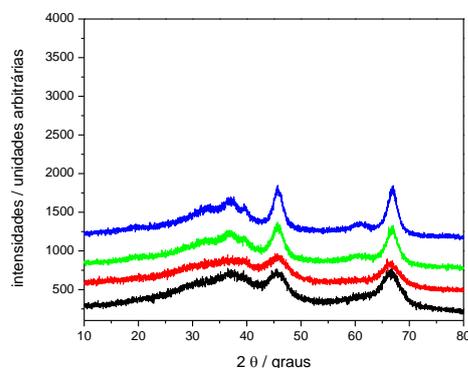
Fonte: da Própria Autora

Figura 22 - Boemita com e sem dopagem de La de 150 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto- boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C



Fonte: da Própria Autora

Figura 23 - Boemita com e sem dopagem de La de 200 p.p.m. tratadas nas seguintes temperaturas durante 6h: preto-boemita pura 400 °C (parâmetro de comparação), vermelho – 400 °C, verde – 700 °C, azul - 900 °C



Fonte: da Própria Autora

Os difratogramas da série La de concentração teórica de 48,66 p.p.m., da Figura 20, demonstram as fases do óxido de alumínio (Al_2O_3) presentes nas três temperaturas de calcinação. Em 400 °C verifica-se a existência da δ -alumina, correspondente à ficha ICDD 00-046-1131. Em 700 °C observa-se a γ -alumina, correspondente à ficha ICDD 00-050-0741. Em 900 °C ocorre a presença da fase δ -alumina e o surgimento da α -alumina e da η -alumina, equivalentes às fichas ICDDs 01-075-1862 e 00-047-1292, respectivamente.

Os difratogramas de concentração teórica de 90,1 p.p.m., da Figura 21, mostram que em 400 °C verifica-se a existência da δ -alumina, ficha ICDD 00-046-1131. Em 700 °C observa-se a γ -alumina (ICDD 00-050-0741) e em 900 °C aparece apenas a fase δ -alumina.

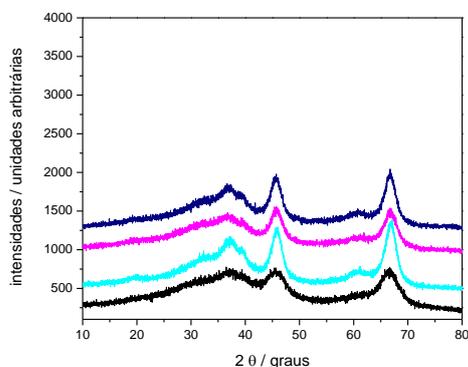
Na concentração teórica de 152 p.p.m., da Figura 22, demonstram as fases do óxido de alumínio (Al_2O_3), com a presença de γ -alumina, correspondente à ficha ICDD 00-050-0741, presente nas três temperaturas de calcinação e, em 900 °C, há o aparecimento η - alumina, correspondente à ficha ICDD 00-047-1292.

A concentração teórica de 205 p.p.m., da Figura 23, demonstram as fases do óxido de alumínio (Al_2O_3), como sendo a δ -alumina (ICDD 00-046-1131) presente apenas a 400°C e γ -alumina, ICDD 00-050-0741, nas três temperaturas de calcinação. Isto indica que a dopagem teórica de 90,1 p.p.m. apresenta-se como sendo a melhor concentração de dopagem para o lantânio. Dentre os dopantes estudados, o lantânio é o único a não apresentar a fase alfa da alumina quando calcinado a 900°C em todas as concentrações, excetuando na concentração de 50 p.p.m. No entanto, pelas intensidades do sinal apresentado, indica que a fase α foi formada em pequena quantidade quando tratado a 900 °C. Este resultado confere com o que foi concluído com os resultados da análise das áreas específicas e do volume de poros apresentados na Tabela 3.

As concentrações de cada dopante selecionadas como sendo de melhor desempenho em relação à propriedade de resistência térmica foram submetidas à comparação com a boemita pura tratada a 400°C. As Figuras 24 e 25 apresentam

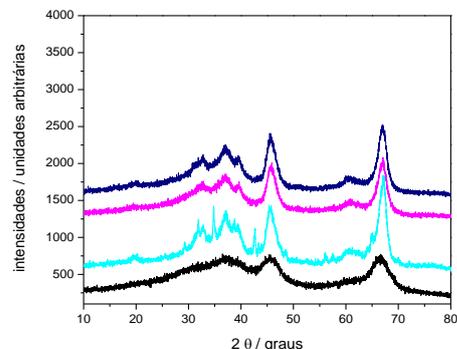
comparações deste difratograma com as amostras dopadas calcinadas a 700 °C e 900 °C, respectivamente.

Figura 24 – Comparação da boemita pura tratada a 400 °C/6h com as melhores dopagens tratadas a 700 °C/6h: ciano – Ba 50 p.p.m., magenta – Ce 200 p.p.m., azul marinho – La 100 p.p.m.



Fonte: da Própria Autora

Figura 25 – Comparação da boemita pura tratada a 400 °C/6h com as melhores dopagens tratadas a 900 °C/6h: ciano – Ba 50 p.p.m., magenta – Ce 200 p.p.m., azul marinho – La 100 p.p.m.



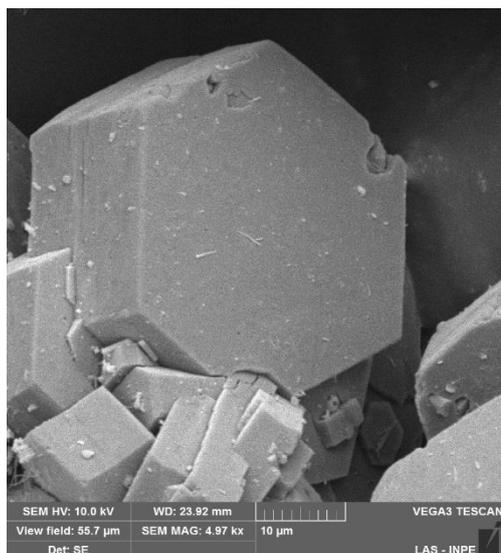
Fonte: da Própria Autora

A partir das análises de difração de raios X efetuadas é possível concluir que o cério na concentração de 200 p.p.m. e o lantânio na concentração de 100 p.p.m. apresentaram melhor inibição quanto a formação da fase alfa da alumina. Isso reflete nos resultados da área específica e do volume de poros. A partir destes dados pode-se sugerir que a boemita dopada com lantânio e com cério nas concentrações de 100 e 200 p.p.m., respectivamente, são bons candidatos a serem utilizados para obtenção do suporte do catalisador irídio/alumina quando associados com a gibsite conferindo maior resistência térmica ao catalisador.

5.2. Estudos para obtenção da gibsite

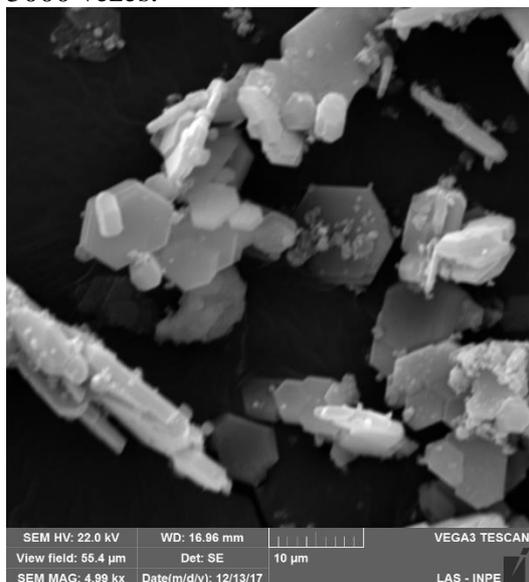
As Figuras 27 a 31, apresentam as imagens obtidas pela microscopia de varredura, com 5000 vezes de aumento, dos cristais de gibsite obtidos nos estudos denominados “Adequação”. Nesta série foram realizados estudos para tentar adequar o procedimento experimental obtido em reatores laboratoriais de 173 mL para reatores de batelada com capacidade para 1 L. Manteve-se a proporção estequiométrica dos reagentes e a proporção da mistura de gases em 35% de CO₂ em N₂, condições estas, consideradas ótimas nos estudos preliminares anteriores a este trabalho. Foram alteradas a vazão total e a velocidade de agitação da reação química para verificar as modificações necessárias para obtenção dos cristais com dimensões semelhantes ao da Figura 26, obtida nos estudos prévios a este trabalho. Embora, estudos preliminares em reator menor, tenha obtido cristais hexagonais grandes (Figura 26), as reações realizadas em reatores de batelada produziram cristais finos hexagonais dispersos. Os produtos apresentaram resultados diferentes do almejado, cuja morfologia se assemelhava ao do catalisador americano Shell405, caracterizado por cristais hexagonais prismáticos.

Figura 26 – Imagem da gibsita obtida pela síntese avaliada como a melhor obtida no reator de 173 mL



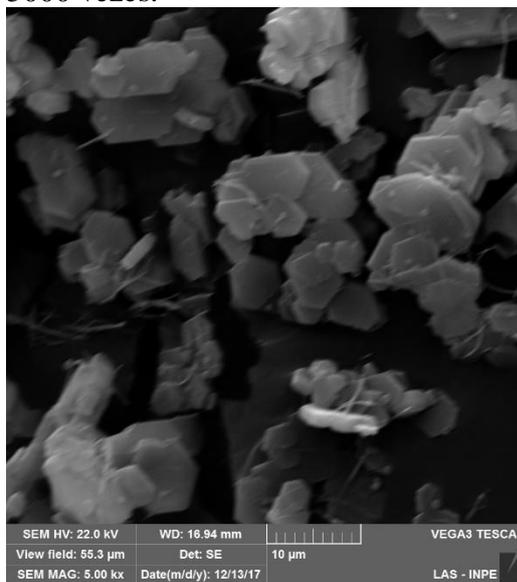
Fonte: da Própria Autora

Figura 27 – Imagem do cristal obtido na síntese “Adequação 1” com ampliação de 5000 vezes.



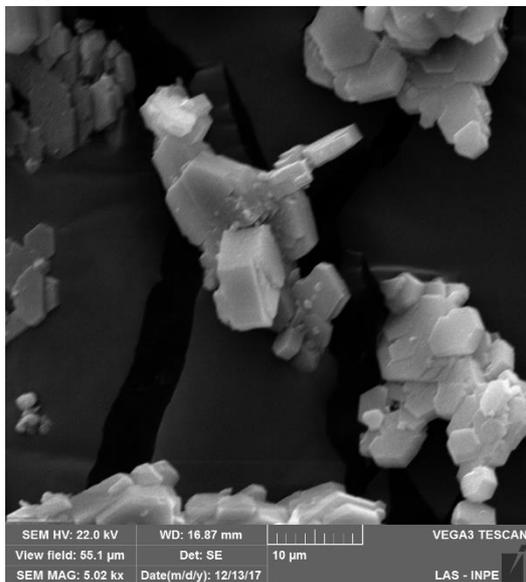
Fonte: da Própria Autora

Figura 28 – Imagem do cristal obtido na síntese “Adequação 2” com ampliação de 5000 vezes.



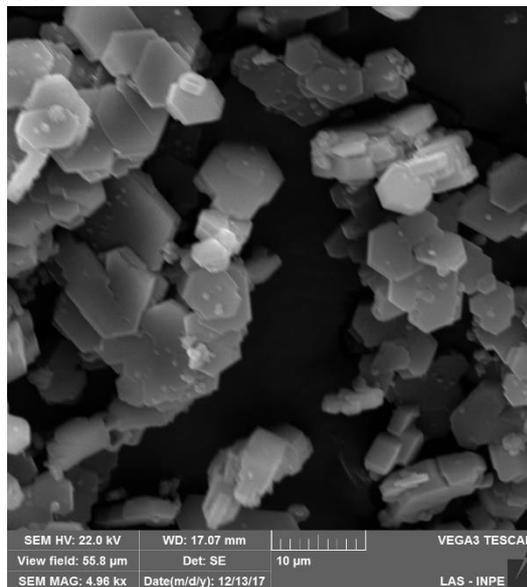
Fonte: da Própria Autora

Figura 29 – Imagem do cristal obtido na síntese “Adequação 3” com ampliação de 5000 vezes



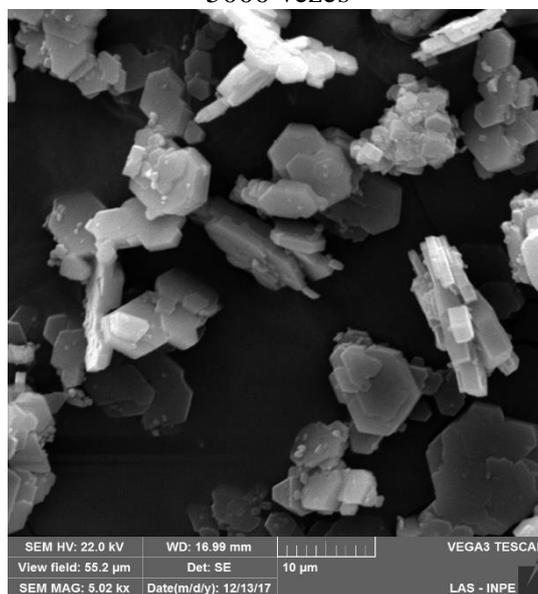
Fonte: da Própria Autora

Figura 30 – Imagem do cristal obtido na síntese “Adequação 4” com ampliação de 5000 vezes



Fonte: da Própria Autora

Figura 31 – Imagem do cristal obtido na síntese “Adequação 5” com ampliação de 5000 vezes



Fonte: da Própria Autora

Estes resultados sugeriram que as condições empregadas para reprodução da síntese realizada no reator de 173 mL estavam inadequadas. Através da análise das condições como volume morto do reator, relação do diâmetro dos reatores/ diâmetro da hélice dos agitadores empregados descobriu-se que existia uma diferença na relação entre o diâmetro do reator empregado e o diâmetro da hélice do agitador entre os sistemas utilizados. Deste modo, foi necessário solicitar usinagem de nova haste para o

agitador com hélices no formato e diâmetro adequados e realizar nova série de reações cujas caracterizações serão efetuadas na continuidade deste projeto.

6. CONCLUSÕES

Durante esta bolsa, foi possível obter uma boehmita que aponta para obtenção de uma alumina com alta área superficial com resistência térmica melhorada para a aplicação como parte do suporte do catalisador.

A dopagem realizada com lantânio na concentração de 100 p.p.m. e com cério na concentração de 200 p.p.m. mostraram ser melhores candidatos a serem aplicados para este fim, pois não apresentam a formação da fase alfa da alumina, além de melhorarem consideravelmente a área específica quando comparado com alumina sem dopagem calcinada na mesma temperatura.

Os estudos realizados com gibsite mostram que são necessários mais estudos com uso da haste de agitação com dimensões corrigidas para verificar se há necessidade de mais alguma alteração nas condições de síntese para obter cristais no formato e tamanho desejados. No entanto, sabe-se que, é possível obter cristais hexagonais de gibsite com os reagentes sugeridos como sendo de partida.

7. PRÓXIMAS ETAPAS

Na continuidade deste projeto, estão previstas as seguintes etapas:

- a. Adequação da metodologia escolhida de síntese da gibsite para reatores de batelada com capacidade para 1 L;
- b. Promover dopagem dos cristais de gibsite com cátions K e La a fim de investigar o efeito destes na orientação do crescimento de cristais e nas propriedades morfológicas e texturais destes cristais;
- c. Pesquisar e aplicar técnicas adequadas para obtenção do produto esferoidizado com estrutura morfológica semelhante ao do suporte alumina do Shell-405;
- d. Caracterização do suporte obtido pelas técnicas de adsorção de nitrogênio, porosimetria de mercúrio, picnometria por hélio, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CASTEL, Bernard. **Les alumines et leur applications**. França: Techno-nathan, 1990.

FAJARDO, Humberto Vieira. **Síntese seletiva da metil vinil cetona usando catalisadores nano particulados de SnO₂ e MgO**. 2004. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS, **Propulsão**. Disponível em: <<http://www.lcp.inpe.br/linhas-pesquisa/propulsao/index.php>>. Acesso em: 11 jun. 2018.

JANG, I. J.; SHIN, H.S.; SHIN, N.R.; KIM, S.H.; KIM, S.K.; YU, M.J.; CHO, S.J. Macroporous–mesoporous alumina supported iridium catalyst for hydrazine decomposition. *Catalysis today*, v. 185, n. 1, p. 198-204, 2012.

KATO, A.; YAMASHITA, H.; MATSUDA, S. Lanthanide B-Alumina Supports for Catalytic Combustion Above 1000° C. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, p. 25-32, 1989

KATRIB, A. et al. Estrutura eletrônica de superfície e reações de isomerização de alcanos em alguns óxidos metálicos de transição. **Surface science** , v. 377, p. 754-758, 1997.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons: New York, 4a ed., 1992, vol. 2,231-302.

KUMAR, J; KUMAN, N. P.; TRANTO, J. ; NAIR, B. N.; HOJ, J. W; ENGELL, J. E. Effect of Sintering Atmosphere on the Pore-Structure Stability of Ce-Doped Structured Alumina. *Mater. Res. Bull.*, v. 29, p.551–58, 1994.

MATSUDA, S.; KATO A.; MIZUMOTO, M.; YAMASHITA, H. Stabilization of alumina by addition of lanthanum. In: INT. CONG. CATALYSIS, n.VIII, 1984, Verlag Chemie, Weinheim, Dechema. p. 879.

MEETIN, Ronald J.; NEWTON, Neil C. Shell-405 Catalyst Improvement. Air force rocket propulsion lab edwards afb calif, 1974. 59 p.

OLIVEIRA, Vanessa G.; OLIVEIRA, Pedro Henrique R. de; TOLENTINO, Nathalia M. C.. Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos. **Revista Virtual de Química**, [Http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v7n4a30.pdf](http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v7n4a30.pdf), v. 7, n. 4, p.1570-1578, 29 maio 2015.

PETTY, W. L. Variation in Shell 405 catalyst physical characteristics, test catalyst preparation. Texas: Air Force Rocket Propulsion Laboratory, 1973. 19 p.

SANTOS, João Batista Oliveira dos. **Decomposição catalítica de hidrazina sobre carbetos e nitretos de tungstênio**.1998. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas,1998.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S.P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. *Materials Research*, São Paulo, v. 3, n. 4, p.104-114, 2000.

SCHUCHARDT, U.; RINALDI, R.; Alumina Catalized Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide: An Environmentally Correct Reaction. XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, São Carlos, São Paulo, Brazil,2004.

SWEEGERS, C. et al. Morfologia, evolução e outras características de cristais de gibbsita cultivadas a partir de soluções aquosas de aluminato de sódio puro e impuro. **Journal of Crystal Growth** , v. 233, n. 3, p. 567-582, 2001.

TORSONI, G. B. Obtenção de filmes finos supercondutores do sistema BSCCO dopados com prata. 2008. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física da Matéria Condensada, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.

VAZQUEZ A., LOPEZ T., GOMEZ R., BOKHIMI X., Synthesis, Characterization and catalytic properties of Pt/CeO₂-Al₂O₃ e Pt/La₂O₃-Al₂O₃ sol-gel derived catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 167,2001;91-99.

VIEIRA, Ricardo et al. Novos materiais à base de nanofibras de carbono como suporte de catalisador na decomposição da hidrazina. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 665-669,2003

WEFERS, K.; MISRA, C., Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Technical Paper, n.19, ALcoa Laboratories, Pittsburgh, PA,1987.