



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Ru/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃ E Ir-Ru/Al₂O₃

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

Lana Leticia de Oliveira Silva (EEL/USP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: lanaleticia@yahoo.com.br

Turibio Gomes Soares Neto (LCP/INPE, Orientador)
E-mail: turibio@lcp.inpe.br

COLABORADORES

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues (LCP/INPE)
Priscila de Fátima Camargo (LCP/INPE)

Julho de 2016

FOLHA DE APROVAÇÃO

À minha família,

CLÁUDIA CRISTINA DE OLIVEIRA SILVA E CARLOS HENRIQUE SOUZA.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sempre estar comigo me sustentando em todos os momentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo auxílio financeiro com uma bolsa de Iniciação Científica dentro do Programa PIBIC/CNPq/INPE.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - LCP e sua equipe pela ajuda, destacando-se Dr. José Augusto Jorge Rodrigues e Priscila de Fátima Camargo pelo conhecimento passado e orientação na realização deste trabalho e pela estagiária Odaize Ribeiro pela ajuda na execução.

A ex-bolsista Bianca Daniela Costa pelo trabalho deixado para continuação.

Ao orientador Dr. Turíbio Gomes Soares Neto por toda a orientação na realização deste trabalho e confiança depositada para a execução deste projeto.

RESUMO

Este trabalho, iniciado em janeiro de 2016, tem como objetivo a continuidade ao projeto de Iniciação Científica em andamento desde 2015, para preparar e caracterizar catalisadores de Ru/Al₂O₃, Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ que serão utilizados em um propulsor de 400N. Estes catalisadores decompõem a hidrazina gerando gases quentes como H₂, N₂ e NH₃. Desde a década de 80, quando o Grupo de Catálise do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) se formou, o objetivo tem sido desenvolver um catalisador que alcance propriedades próximas às do catalisador norte americano S405. Os catalisadores são classificados como homogêneos e heterogêneos, o desenvolvido no LCP é do tipo heterogêneo, contendo um suporte alumina com características específicas de resistência mecânica, área específica, porosidade e resistência térmica. Realiza-se a síntese do suporte do catalisador e sua impregnação com Ru/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ e eventualmente Ir/Al₂O₃, a partir de precursores metálicos clorados. Até o momento, realizou-se apenas a síntese e moldagem do suporte no LCP/INPE. Sintetizou-se a gibsitita e selecionou-se a granulometria menor que 38 µm, pois são os grãos que possuem melhor estrutura cristalina para o suporte; após essa seleção, caracterizou-se sua estrutura cristalina através de difratometria de raio-X (DRX) e pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV), além da sua área específica e porosidade pelo método BET. Após autoclavagem deste material, fez-se a moldagem do suporte em pellets e em partículas esferoidizadas e suas caracterizações, como teste de resistência mecânica, porosidade e área específica, partindo-se para a etapa de impregnação.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1 - Propulsor de 200 N	11
Figura 2 - Componentes de um sistema micropropulsivo	12
Figura 3 - Sequência de transformação térmica dos hidróxidos de alumínio	15
Figura 4 - Esquema de célula unitária hexagonal simples	17
Figura 5 - Microscopia eletrônica de varredura de gibsita	18
Figura 6 - Fluxograma simplificado da produção do suporte do catalisador	21
Figura 7 - Esquema do reator da síntese	22
Figura 8 - Rampa de aquecimento da calcinação da gibsita	24
Figura 9 - Fenômeno de difração de raios X	26
Figura 10 - Decomposição Térmica do hidróxido de alumínio	28
Figura 11 - DRX da Gibsita (Trihidróxido de Alumínio)	31
Figura 12 - MEV G _{LM} 01	32
Figura 13 - MEV G _{LM} 02	32
Figura 14 - MEV G _{LM} 03	32
Figura 15 - MEV G _{LM} 04	32
Figura 16 - MEV G _{LM} 05	33
Figura 17 - MEV G _{LM} 06	33
Figura 18 - MEV G _{LM} 07	33
Figura 19 - MEV G _{LM} 08	33
Figura 20 - MEV G _{LM} 09	34
Figura 21 - MEV G _{LM} 10	34

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 1 - Massa de gibsita por reação em gramas (g).....	27
Tabela 2 - Massa (g) de gibsita para tamanho de partícula inferior a 38 μm	29
Tabela 3 - Área e volume de poros obtidos por volumetria de N_2	30

LISTA DE SÍMBOLOS

g = grama

mL = mililitro

L = litro

min = minuto

μm = micrometro

°C = graus Celcius

N = newtons

φ = tamanho médio de partícula

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 - INTRODUÇÃO.....	10
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1. Suporte (Alumina).....	13
2.1.1 – Aplicações	16
2.1.2 – Gibsita.....	16
2.1.3 – Morfologia	16
2.2. Catalisadores.....	18
3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	20
3.1. Preparação do catalisador.....	20
3.1.1 – O suporte	20
3.1.1.1 – Síntese da alumina	21
3.1.1.1.1 – Garantia de Produto (GP)	22
3.1.1.2 – Granulometria	23
3.1.1.3 – Autoclavagem	23
3.1.1.4 – Moldagem.....	23
3.1.1.5 – Calcinação	23
3.2 – Técnicas de caracterização	24
3.2.1 – Volumetria de nitrogênio	25
3.2.2 – Difratomia de raios-X (DRX)	25
3.2.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
4 – RESULTADOS.....	27
4.1. Suporte alumina	27
4.1.1 – Sínteses.....	27
4.1.1.1 – Calcinação	28
4.1.1.2 – Seleção granulométrica	29
4.1.1.3 – Volumetria de N ₂	30
4.1.1.4 – DRX	31
4.1.1.5 – MEV	31
4.1.1.6 – Cálculo da quantidade de catalisador na câmara catalítica	34

5 – CONCLUSÃO	35
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

1 – INTRODUÇÃO

Os satélites sempre foram sinônimos de poder, desde a “corrida espacial” em meio à Guerra Fria, na segunda metade do século XX, enquanto a União Soviética e os Estados Unidos disputavam pela supremacia na exploração e tecnologia espacial. Até os dias atuais, apresentam grande importância em todos os aspectos da sociedade no sentido do acesso à tecnologia, tais como telemóveis, televisão, internet e rádio, uma vez que as mais revolucionárias tecnologias utilizam os satélites como modo de transmissão dos seus dados. Uma das funções dos satélites que está no nosso dia a dia é a previsão meteorológica, para previsão de tempestades que facilmente podem ser detectadas através de uma imagem de satélite devidamente colocado.

Um satélite é composto por vários subsistemas, cada qual com um papel importante visando garantir o bom desempenho da missão à qual se destina. Dentre seus diferentes subsistemas está o micropropulsivo e, portanto, faz-se necessário conhecer um pouco mais os principais aspectos a ele relacionados (SOARES NETO, 1998).

A reação de decomposição da hidrazina (N_2H_4) em gases quentes H_2 , N_2 e NH_3 é utilizada em sistemas micropropulsivos de satélites. É necessário o emprego de catalisadores para esta reação, sendo o sistema mais utilizado o Ir/Al_2O_3 contendo entre 30 e 36% de metal. A micropropulsão é usada para ajuste de órbita e controle de altitude. Catalisadores de Ru/Al_2O_3 e $Ir-Ru/Al_2O_3$, como materiais alternativos, podem ser aplicados para este sistema de micropropulsão, em função dos menores custos de produção. Para um propulsor de 400N, descrito no projeto, é necessária uma grande quantidade de metal, neste ponto o Ru apresenta vantagens em relação ao Ir por ter um custo substancialmente menor e alta atividade na reação de decomposição da hidrazina (SOARES NETO, 1998; SOARES NETO *et al.* 2003 A,B e 2005).

Os processos químicos consistem na transformação de matérias primas em produtos por meio de reações químicas. Reações com interesse industrial têm que ser rápidas, o que se consegue frequentemente à custa de um catalisador (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

Ostwald definiu catalisador como uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reação química sem aparecer nos produtos (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989).

O catalisador desenvolvido nesse projeto é do tipo heterogêneo, contendo um suporte alumina. A grande maioria dos processos catalíticos exige aluminas mais refinadas. Características como resistência mecânica e térmica, pureza química e textura passam a ter importância vital para o processo catalítico (MOURE *et al.*, 1997)

O Rutênio é cerca de seis vezes mais barato que o Irídio, sendo capaz de substituí-lo parcial ou completamente. (JOFRE *et. al.*, 2012)

O objetivo da proposta inicial deste trabalho foi preparar e caracterizar catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃ e avaliar seus respectivos desempenhos em testes em micropropulsor de satélite. Tal objetivo foi proposto em função de testes com um catalisador 33% Ir/Al₂O₃, desenvolvido pelo LCP/CTE/INPE, que foi qualificado em propulsor de 5N desenvolvido pela empresa Fibraforte de São José dos Campos. Este catalisador suportou um tempo de operação correspondente ao dobro do previsto para sua utilização no espaço. Este resultado indica um grande avanço na metodologia de preparação de um novo suporte alumina, e se mostrou extremamente resistente às grandes variações de temperatura e pressão. Condições mais severas de operação ocorrem obtidas por disparos do propulsor. A partir destes resultados promissores obtidos com os materiais contendo Ru, propôs-se preparar lotes maiores de catalisadores de Ir-Ru/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃ para serem utilizados num propulsor de muito maior empuxo, neste caso, de 200 N, o qual já foi finalizado e está em espera para testes. O propulsor é apresentado esquematicamente na Figura 1.

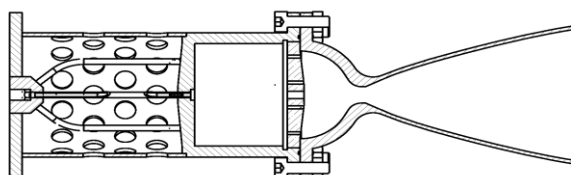


Figura 1 – Propulsor de 200 N.

Este relatório está relacionado a catalisadores empregados em um propulsor de 400 N, utilizado no controle de atitude do veículo lançador de satélite. O processo do sistema micropropulsivo é demonstrado esquematicamente na Figura 2. O dispositivo é composto por um reservatório, onde é armazenado um gás pressurizante e o monopropelente hidrazina, tubulações, eletroválvula, e o corpo do micropropulsor.

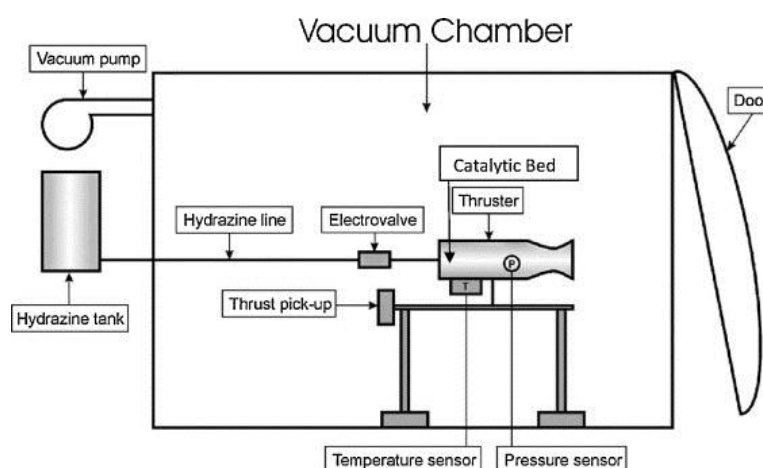


Figura 2 - Componentes de um sistema micropropulsivo (SOARES NETO *et al.*, 2011)

Com o aumento do empuxo em um propulsor, se decompõe maior quantidade de hidrazina. Dessa maneira, os leitos catalíticos possuem um volume maior e requerem quantidades mais significativas de catalisadores para carregamento nos propulsores. Devido ao preço do Ru ser cerca de seis vezes menor do que o Ir, e também à sua maior abundância, a economia se torna um fator de atratividade proporcionada pela utilização do Ru nos catalisadores de propulsores de maior empuxo.

O presente trabalho tem como objetivo um conjunto de estudos, como síntese e moldagem do suporte do catalisador; Preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ e eventualmente Ir/Al₂O₃ a partir de precursores metálicos clorados, tais catalisadores serão preparados empregando-se uma alumina como suporte, sendo a mesma sintetizada no LCP/INPE; Determinação das condições ideais para análise química do teor de rutênio/irídio dos catalisadores; e Caracterização dos catalisadores.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A Revisão Bibliográfica foi realizada a partir de consultas a artigos e publicações que permitiram a aprendizagem de conceitos básicos técnico-científicos, referenciados neste relatório, para síntese da alumina para uso como suporte nos catalisadores e posterior impregnação.

2.1 – Suporte (Alumina)

O alumínio não ocorre na forma elementar na natureza. Devido à alta afinidade pelo oxigênio, ele é encontrado como íon Al^{3+} , na forma combinada, em rochas e minerais. O alumínio é encontrado em rochas ígneas, como os feldspatos (aluminossilicatos tridimensionais) e as micas (silicatos lamelares); em minerais como a ciolita ($Na_3[AlF_6]$), e o espinélio ($MgAl_2O_4$), a granada ($[Ca_3Al_2(SiO_4)]$) e o berilo ($Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$); e no coríndon (Al_2O_3) que é o mineral que apresenta maior teor de Al (52,9%) (CONSTANTINO *et al.*, 2001).

O óxido de alumínio, conhecido genericamente como alumina (Al_2O_3), possui a característica de possibilitar uma boa dispersão do componente ativo para o uso como catalisador sólido, no nosso caso os metais Ir e Ru, o que leva a uma maior acessibilidade das moléculas reativas aos centros catalíticos. (PEREGO & VILLA, 1997). O baixo custo, a promoção da estabilidade térmica na reação e a maior dispersão das espécies ativas por possuir valores elevados de área superficial faz com que a alumina seja amplamente utilizada em catálise como suporte da fase ativa (LEVIN & BRANDON, 1998).

A alumina é obtida após a desidratação de seus hidróxidos. De acordo com a estrutura cristalina, os hidróxidos denominados por Gibsita, Bayerita e Nordstrandita (tri-hidróxidos $Al(OH)_3$) são encontrados naturalmente. A Bohemita, Diáspora e Pseudoboemita (mono-hidróxidos $AlO(OH)$) não existem na natureza.

A maior parte (cerca de 90%) da alumina mundial obtida pela calcinação do $Al(OH)_3$ é usada no processo eletrolítico Hall-Héroult para a preparação do alumínio metálico (aproximadamente 0,5 tonelada de Al é produzido por tonelada de alumina). Os outros 10% são aplicados em diversos setores da indústria para a fabricação de materiais refratários, abrasivos, velas de ignição, cerâmicas e outros. (BUCHNER *et al.*, 1989)

A síntese da gibsita foi realizada a partir de fluxo de dióxido de carbono e de nitrogênio, sendo este um gás inerte na reação. A adição de dióxido de carbono para soluções de aluminato de sódio reduz simultaneamente o pH e precipita a alumina como o tri-hidrato. (ELMORE *et al.*, 1945)

A rota a ser utilizada para a obtenção do hidróxido de alumínio pode definir características e gerar materiais com purezas variadas. Dependendo do método utilizado, podem-se obter pós com características físicas (fase, tamanho, forma das partículas etc) e químicas com purezas variadas. (MARCOS, 2008)

Um dos mais importantes meios de controlar a textura e a resistência mecânica de um catalisador envolve a escolha correta de um suporte e a maneira correta da preparação do mesmo. Dependendo das condições de reação, é possível precipitar as muitas formas de hidróxidos e oxihidróxidos de alumínio, os mais comuns são gibsita (α -Al(OH)₃), bayerita (β -Al(OH)₃) boehmita (AlO(OH)) e pseudoboehmita, também chamada de boehmita gelatinosa (TRIMM & STANISLAUS, 1986).

Sabe-se que vários aditivos utilizados em diferentes pontos durante a preparação de alumina, podem ter um efeito marcante sobre a sua porosidade. Tanto o raio de poro médio e o volume do poro podem ser controlados, em alguns casos para tolerâncias muito específicas. (TRIMM & STANISLAUS, 1986)

As aluminas de transição, formadas a partir de hidróxidos de alumínio cristalinos a temperaturas abaixo de 1000 °C possuem as seguintes fases: Chi (χ), Delta (δ), Eta (η), Gama (γ), Kappa (κ), Rho (ρ) e Teta (Θ) e a fase mais estável Alfa (α), esta última pode ser obtida através de todos os hidróxidos de alumínio após tratamento térmico a temperaturas acima de 1000 °C, como descrito na Figura 3 a seguir (MARCOS, 2008; SANTOS *et al.*, 2000; FIGUEIREDO *et al.*, 1997).

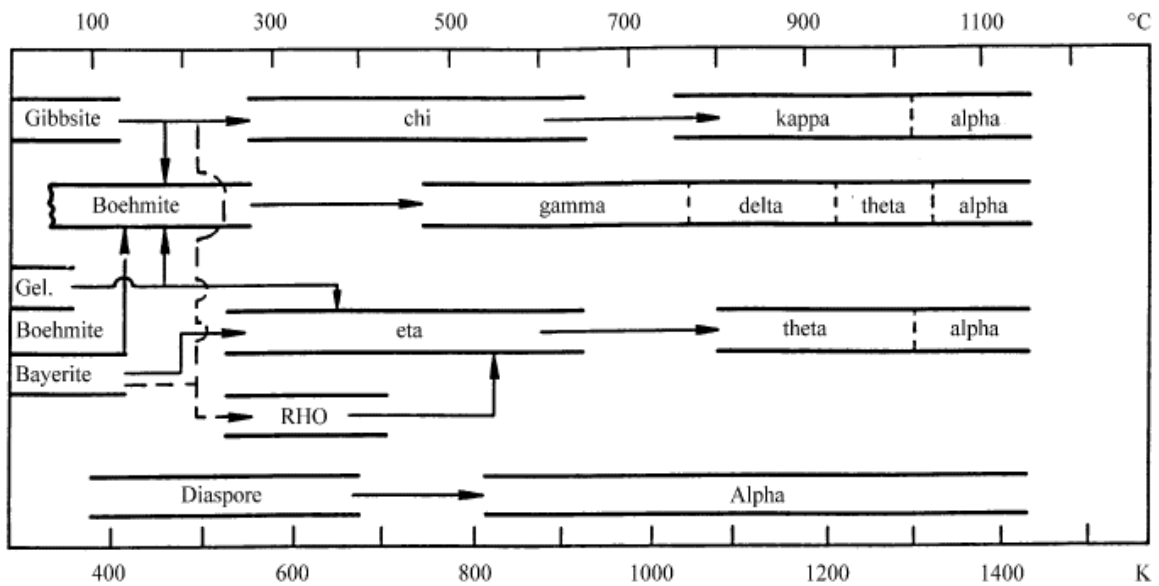


Figura 3 – Sequência de transformação térmica dos hidróxidos de alumínio (WEFERS; MISRA, 1987, p. 47)

Todas as aluminas de transição podem ser produzidas a partir da gibbsita; A gibbsita é o único hidróxido de alumínio que produz cristais de χ -alumina por desidroxilação térmica; a κ -alumina é formada somente a partir do aquecimento da χ -alumina e que a sua transformação em α -alumina ocorre acima de 1000 °C; A γ -alumina pode ser produzida apenas por desidroxilação da boemita e da pseudoboemita; A δ -alumina é produzida somente a partir da γ -alumina; A θ -alumina pode ser produzida por duas rotas: a partir de alumina $-\delta$ ou $-\eta$; A η -alumina pode ser produzida por duas rotas: a partir de baierita ou pseudoboemita; O diásporo é o único hidróxido de alumínio cristalino que não produz aluminas de transição, mas que produz α -aluminas a 550 °C; A nordstrandita, que não está presente na Figura 3, apresenta a mesma sequência de transformações térmicas da baierita (WEFERS, 1987)

Para a maioria dos processos catalíticos, é requerido que alumina seja de alta pureza, garantindo desejáveis características texturais, térmicas e mecânicas. Além disso, a presença de impurezas, pode comprometer da atividade catalítica e a estabilidade do produto final, especialmente em se tratando de processos heterogêneos (MELLO, 2000).

2.1.1 – Aplicações

A alumina em catálise pode ser usada para obtenção de diversos produtos e em diferentes processos químicos. Dependendo da reação ou produto desejado, pode ser empregada como catalisador ou suporte (MELLO, 2000).

A síntese de nanopartículas de gibsite ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) é de particular interesse, devido à sua numerosa aplicabilidade como adsorvente, retardador de fogo, agente de polimento na pasta de dentes, enchimento na fabricação de papel, adjuvante para formulação de vacina, e como sistema modelo para o estudo da dinâmica de cristais líquidos no caso de nanopelets gibsite coloidais. Além disso, a gibsite é um material de partida universal para a fabricação de todas as fases da alumina. (LOUAER *et al.*, 2013)

Utilizada em áreas nobres como: indústria farmacêutica, setores óptico e cosmético, a alumina de alta pureza também é utilizada na área aeroespacial, na reação de decomposição da hidrazina para propulsão de satélites, como suporte de sistemas com a fase catalítica de Iridio desde a década de 60. O desenvolvimento da produção de alumina no Brasil como suporte de catalisadores para aplicação em sistemas propulsivos iniciou-se na década de 80 no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LCP/INPE). (CRUZ *et al.*, 2013)

2.1.2 – Gibsite

A gibsite possui uma estrutura cristalina bem definida, conferindo a ela alta porosidade após calcinação, o que possibilita a difusão rápida do calor e de gases gerados, no caso da aplicação em propulsão, durante a decomposição da hidrazina.

2.1.3 – Morfologia

A gibsite apresenta estrutura cristalina tipicamente hexagonal (SWEEGERS *et al.*, 2001). A Figura 4 apresenta o modelo esquemático da morfologia hexagonal (MARCOS, 2008).

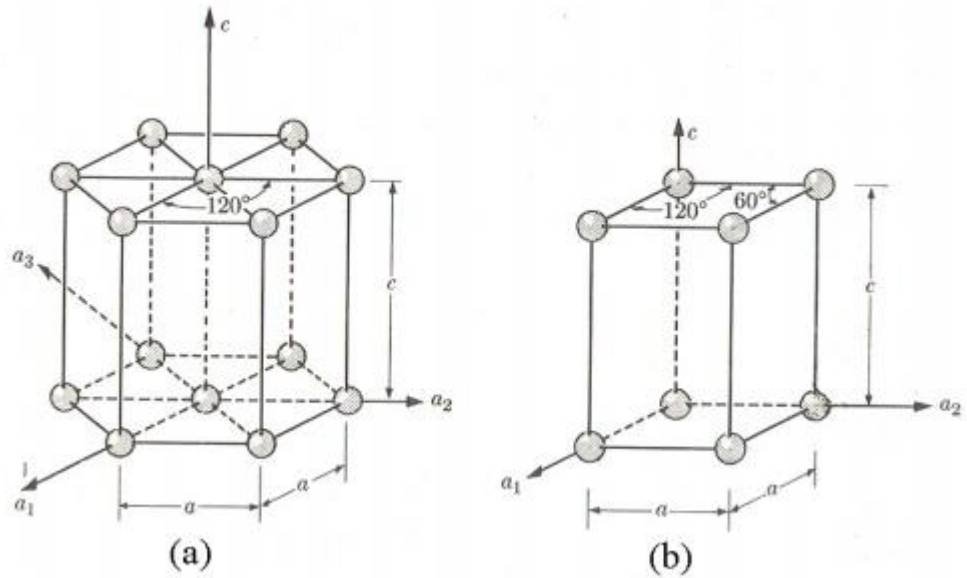


Figura 4 – Esquema de célula unitária hexagonal simples. (a) Representação hexagonal. (b) Representação rômbrica, indicando o ângulo de 60° , complemento do ângulo de 120° . (MARCOS, 2008)

O processo de formação de partículas inicia-se pela nucleação, podendo incluir, em alguns casos, o processo de aglomeração dos cristais. Para a gibsita com aplicação em propulsão de satélites, é muito importante o processo de aglomeração de cristais, já que aumenta a porosidade. Grandes poros propiciam a liberação rápida e eficiente dos gases e calor gerados pela decomposição da hidrazina, que é uma reação exotérmica.

A Figura 5 a seguir apresenta a microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma gibsita produzida no LCP/INPE, onde é possível visualizar o grau de aglomeração dos cristais.

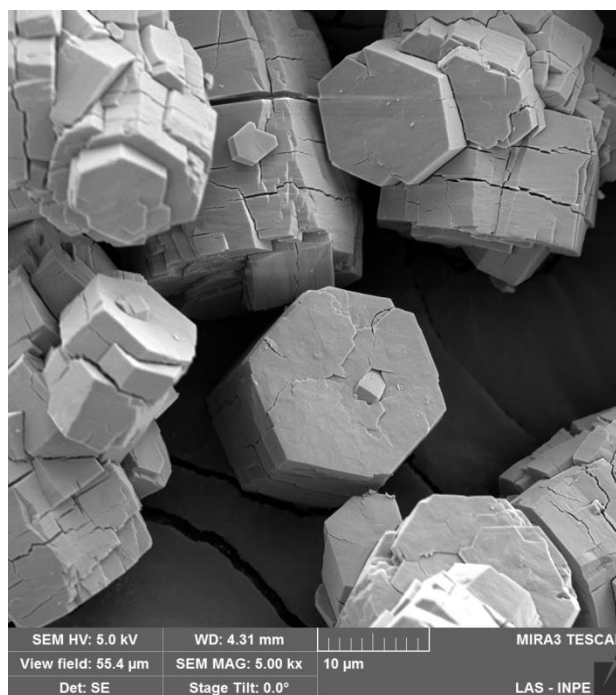


Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura de gibsita com aumento de 5000X (Fonte: arquivos internos do LCP/INPE)

2.2 – Catalisadores

Devido às suas características desejáveis em reações para propulsão de satélites, a alumina tem sido usada como suporte de catalisadores. Soares Neto (1998) preparou os seguintes catalisadores suportados em alumina para uso em micropropulsor: $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ir-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$, com teores metálicos entre 2 e 30% em peso. Os catalisadores contendo 30% de metal foram caracterizados antes e após os testes, através de medidas de área específica total, medidas de diâmetro de partículas metálicas, a partir de dados de MET, quimissorção de H_2 , entre outras. A reação de hidrogenação do benzeno a 60°C , sobre catalisadores $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ir-Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ antes de seu emprego em micropropulsores, forneceu resultados de frequência de rotação (FR) muito elevados. Esses resultados foram calculados com base nos números de sítios ativos fornecidos pelas medidas de quimissorção de H_2 . Tal fato pode ser atribuído à interferência do cloro residual na quantificação dos sítios ativos de Ru (MAZZIERI *et al.*, 2003), e conseqüentemente, nas medidas cinéticas de frequência de rotação. As condições do teste no micropropulsor de 2N, como temperatura, pressão e ação redutora, são extremas. O teste de quimissorção

de H₂ indicou ter ocorrido um aumento aparente da dispersão de Ru, tanto no catalisador monometálico quanto no bimetálico, mas foi contrário ao que ocorreu com o Irídio, onde o catalisador apresentou um aparente crescimento das partículas. Apesar de ter havido perda de massa metálica e uma ligeira sinterização após o teste para todos os catalisadores, as medidas de MET mostraram claramente não haver variação significativa dos diâmetros médios de partícula provocada pelos testes em micropropulsor. O aumento aparente da dispersão de Ru deve ser imputado à maior remoção do cloro, presente a partir da solução precursora de RuCl₃ usada para impregnação.

Soares Neto (1998) confirmou em seu trabalho que as estequiometrias de quimissorção O/Ms são diferentes sobre os metais Ir e Ru e foi evidenciado um enriquecimento de Ru na superfície daqueles catalisadores, em que o teor deste último metal foi acentuado. Catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃, com 30% de metal, foram preparados pelos métodos da coimpregnação e de impregnações sucessivas incipientes, a partir do suporte preparado no LCP/INPE que apresentou melhor resultado nos testes preliminares dos catalisadores 30%Ir/Al₂O₃.

Procurou-se correlacionar o desempenho destes catalisadores com a evolução de suas propriedades, durante os testes destes materiais no micropropulsor. Pode-se concluir que a substituição parcial ou total de Ir por Ru, este último um metal de custo bem menor, mostra-se promissora, principalmente para emprego em propulsores que vão operar em missões de curta duração.

3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 – Preparação do catalisador

Primeiramente, é feita a síntese do suporte do catalisador, a seleção granulométrica e sua moldagem; em seguida, faz-se a escolha dos precursores metálicos para sua impregnação.

O suporte alumina foi obtido a partir do aluminato de sódio em diferentes etapas:

- **Síntese da gibsita**, onde se fez a seleção granulométrica, sendo de interesse apenas os grãos menores que a granulometria desejada.

- **Calcinação**, cujo objetivo é a retirada de toda a umidade da amostra, para gerar o óxido de alumínio esperado.

- **Caracterização da amostra** feita por Difractometria de raios-X, Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Picnometria de gás, Área específica (BET), Porosidade por adsorção de nitrogênio (BJH), e por Porosimetria de mercúrio, sendo que essa última análise é destrutiva.

- **Moldagem** através de tratamento com ácido, adição de boemita, autoclavagem e extrusão. Em alguns casos, são utilizados os pellets da extrusão, em outros, quebra-se os pellets para fazer a esferoidização.

Dependendo da umidade dos pellets extrudados, eles apresentam certa plasticidade, sendo necessário ficarem na estufa de 120°C durante algumas horas e assim é possível verificar que após o período na estufa os pellets ficam mais susceptíveis à quebra. Essa quebra é feita para seguir para a etapa de esferoidização.

3.1.1 – O suporte

O suporte é feito a partir da síntese da gibsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), faz-se a caracterização do hidróxido com o DRX, pois é necessário identificar se realmente a síntese resultou na gibsita, com estrutura cristalina desejável para um bom suporte. Retira-se uma amostra desse produto sintetizado para fazer a calcinação e analisa-lo como óxido de alumínio, através do MEV e da análise de área.

3.1.1.1 – Síntese da alumina

A produção de alumina acompanhou a Garantia de Produto (GP) pertencente ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. A fim de se melhorar o rendimento da gibsita com cristais inferiores a granulometria desejada, granulometria desejável para o suporte, alguns parâmetros foram modificados.

O suporte é resultado da calcinação da gibsita sintetizada a partir do aluminato de sódio. A Figura 6 mostra um fluxograma simplificado da produção do suporte.

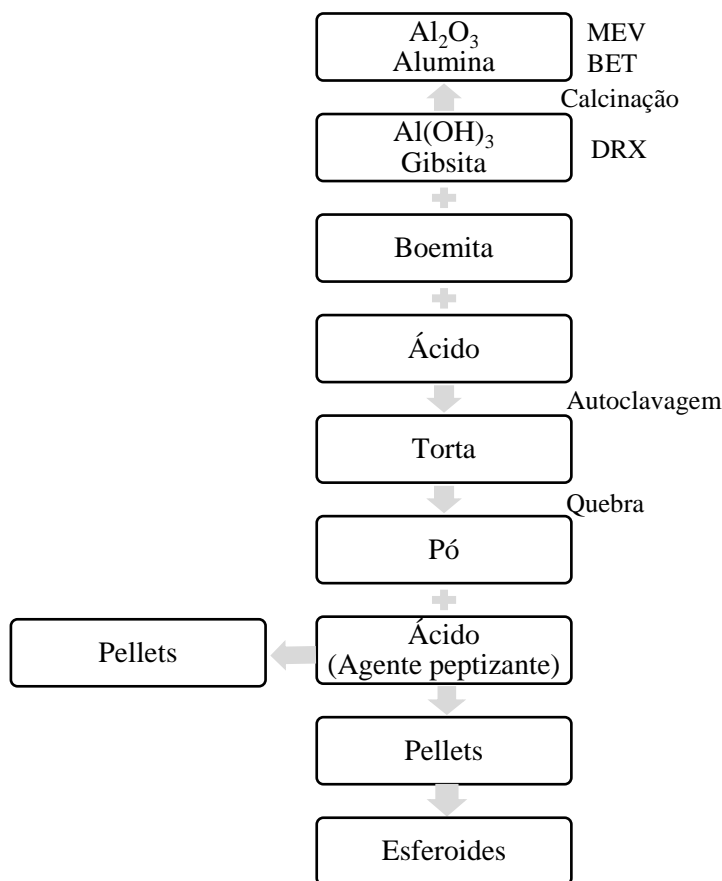


Figura 6: Fluxograma simplificado da produção do suporte do catalisador

3.1.1.1.1 – Garantia de Produto (GP)

A síntese da gibsita segue a Garantia de Produto. Diluiu-se o precursor aluminato de sódio em água deionizada com mistura mecânica a 300 rpm, transferiu-se para um reator encamisado de batelada, com agitação mecânica a 800 rpm com entrada de gás N₂ e CO₂. O nitrogênio é inerte à solução e é utilizado para evitar que o CO₂ do ar precipite a reação antes do desejado. Quando o reator atingiu a temperatura de 75°C, liberou-se a passagem de CO₂. A reação precipita um hidróxido de alumínio que depois é tratado para tornar-se o óxido de alumínio γ -alumina, denominada gibsita. A reação é interrompida após se atingir o pH desejado. A solução foi lavada com água quente, a vácuo, com dois filtros em um Funil de Büchner Chiarotti 150 e um kitassato de 4 litros. O precipitado tem aparência arenosa, sendo de fácil filtração. A gibsita foi recolhida e a massa úmida, pesada. Após secagem no forno, a síntese da gibsita termina. Esse material deve ser calcinado para retirar toda a água da estrutura a fim de se formar a alumina, óxido de alumínio. A Figura 7 a seguir apresenta o esquema do reator para a síntese da gibsita.

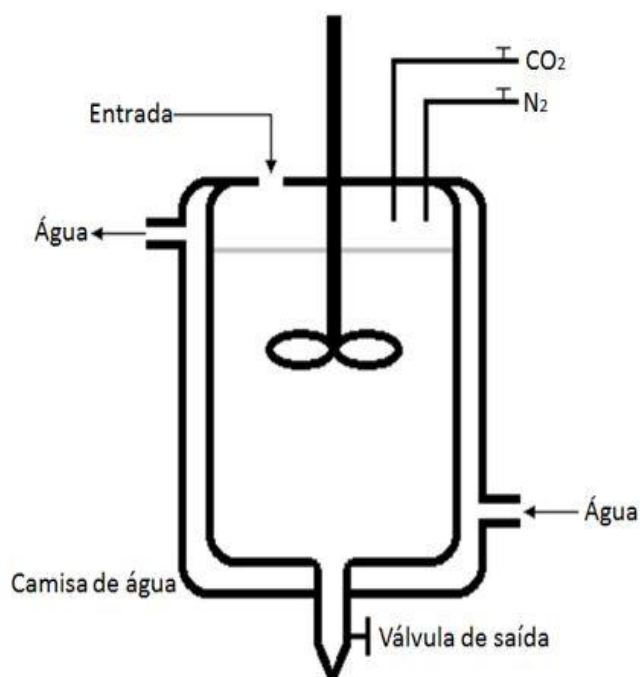


Figura 7 – Esquema do reator da síntese

3.1.1.2 - Granulometria

A partir de trabalhos realizados anteriormente, sabe-se que a granulometria desejável para o suporte de gibsita é a menor que 38 μm . Para separação granulométrica da gibsita sintetizada foi feito o peneiramento das partículas com peneira de 38 μm . Após seca em estufa, a gibsita foi colocada na peneira sobre uma base vibratória até que as partículas menores que 38 μm passassem pela peneira e caíssem no prato, essas são utilizadas na calcinação.

3.1.1.3 – Autoclavagem

Com a amostra na granulometria requerida, adiciona-se boemita e ácido para fazer a autoclavagem. Essa etapa garante a resistência mecânica do suporte, pois a boemita age como agente peptizante, formando uma torta.

3.1.1.4 – Moldagem

A torta formada na etapa de autoclavagem é quebrada e selecionam-se os grãos inferiores a 150 μm , adiciona-se um agente peptizante, geralmente é um ácido, e a partir daí faz-se a moldagem em pellets ou esferoides. Os pellets são feitos por extrusora e os esferoides são pelletes quebrados em pequenos pedaços e esferoidizados.

3.1.1.5 – Calcinação

Para fazer os testes de MEV e BET, é necessário que se tenha somente o óxido de alumínio, portanto, faz-se a calcinação da amostra para garantir a retirada de umidade. É importante ressaltar que essa calcinação é feita apenas para realizar os testes, pois o suporte só está efetivamente pronto para calcinação depois de sua autoclavagem e moldagem.

A Calcinação é a última etapa do processo de preparação do suporte do catalisador, a partir desta etapa, fazem-se os testes de resistência mecânica.

O forno foi mantido a temperatura ambiente (25°C). Para a calcinação da alumina, o aquecimento foi programado de acordo com o gráfico na Figura 7 mostrada a seguir:

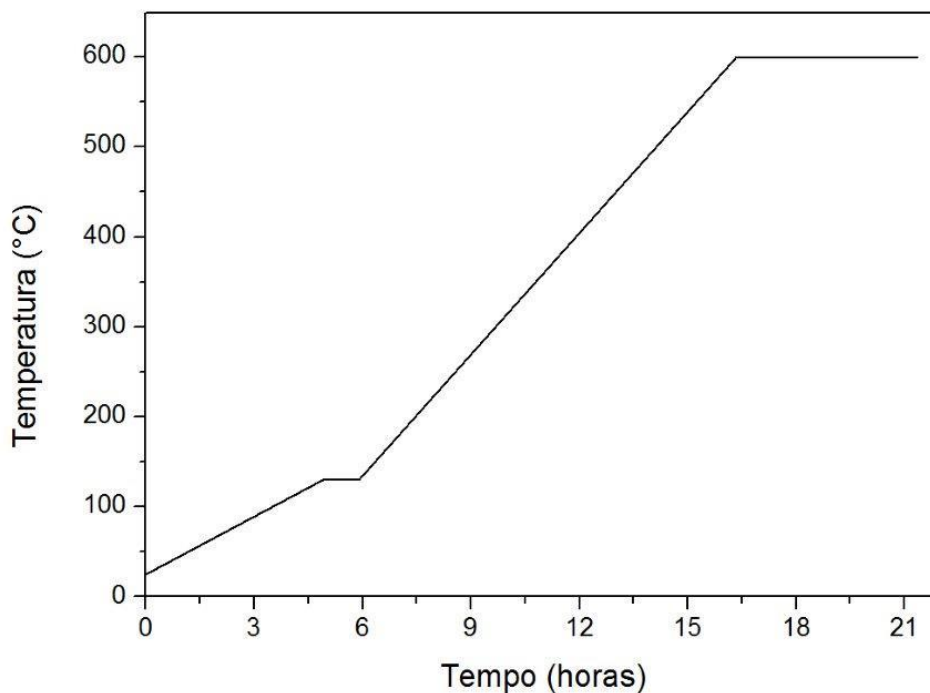


Figura 8: Rampa aquecimento da calcinação da gibsitita

A calcinação iniciou à temperatura ambiente, 25°C, até 130°C, numa taxa de 35°C/min, onde permaneceu a essa temperatura por um período de uma hora. Após esse período, elevou-se a temperatura até 600°C à taxa de 75°C/min, mantendo essa temperatura por 5 horas, então o forno retornou à temperatura ambiente.

3.2 - Técnicas de caracterização

O suporte foi caracterizado antes da impregnação e o catalisador preparado após as três etapas de impregnação, com o objetivo de acompanhar a evolução da área específica, do volume de mesoporos e sua distribuição. Para as medidas destas propriedades utilizou-se o método BET, através da adsorção de N₂ na temperatura de nitrogênio líquido. Foram caracterizadas também as aluminas obtidas nas sínteses.

3.2.1 – Volumetria de Nitrogênio

As áreas específicas dos materiais foram obtidas pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), que é baseado na determinação das isotermas de adsorção e dessorção das moléculas de nitrogênio e sua pressão parcial, a partir de uma monocamada do gás adsorvido na superfície externa e nos poros das partículas. A pressão de nitrogênio é variada e o volume adsorvido fisicamente do gás é acompanhado, obtendo-se assim as isotermas de adsorção e dessorção deste gás.

Para se determinar a distribuição porosa foi utilizado o método Barret, Joyner e Halenda (BJH). Neste caso, o processo de adsorção de nitrogênio prossegue até a formação de multicamadas moleculares, sendo primeiramente preenchidos os poros de tamanhos menores até o preenchimento total dos poros variando-se a pressão do gás. Todos os cálculos foram realizados pelo próprio software do equipamento da marca Quantachrome modelo Nova 1000. Esta técnica foi realizada no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE de Cachoeira Paulista - SP.

3.2.2 – Difractometria de raios-X (DRX)

A Difractometria de raios-X utiliza uma radiação monocromática de comprimento de onda λ . A amostra é constituída por um grande número de cristais cuja orientação é estatisticamente aleatória, existindo certo número de cristais que estão em posição de Bragg para uma dada família de planos hkl, isto é, para uma incidência θ , tal que $n\lambda=2d(hkl) \text{ sen}\theta$ (lei de Bragg)

n – número inteiro de comprimentos de onda

θ – ângulo de Bragg

d – distância entre os planos atômicos

hkl – índices de Miller, da família de planos hkl, são números inteiros e correspondem à razão entre as dimensões da malha cristalina a, b e c e as distâncias de intersecção dos respectivos planos nos eixos cristalográficos.

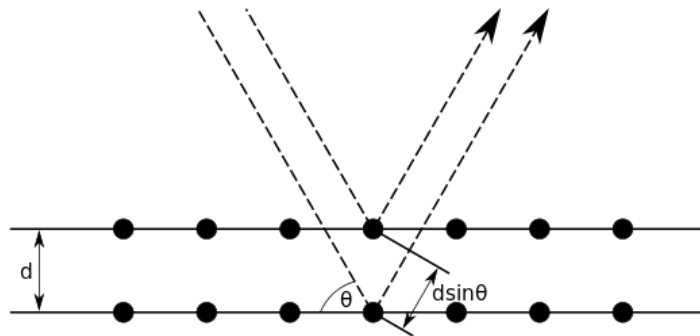


Figura 9: Fenômeno de difração de raios X

Cada elemento apresenta um ângulo de difração diferente, assim, é possível identificar pelo DRX qual é o elemento presente na amostra. Materiais bastante cristalinos refletem melhor os feixes de raios-X, com picos bem definidos e com intensidades maiores no difratograma.

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca Philips, modelo X'pert. As condições estabelecidas para a obtenção dos difratogramas foram: radiação $\text{CuK}\alpha$ obtida em 45 kV, varredura com passo angular de $0,02^\circ$. Esta técnica foi realizada no LAS/INPE em São José dos Campos-SP.

3.2.3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 100.000 X) e resolução. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de metal (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada. Esta técnica foi realizada no LAS/INPE em São José dos Campos-SP.

4 – RESULTADOS

4.1. - Suporte alumina

Realizaram-se trinta sínteses da gibsita, passando por vários processos, e obtendo-se um precursor com tamanho de partículas menor do que 38 μm , dimensão de grânulo desejada para a moldagem do suporte, o que favorece a melhor resistência mecânica e térmica, importante para a aplicação do catalisador. Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos.

4.1.1 – Sínteses

Os lotes para a produção de alumina para a moldagem são denominados por G_{LM} (Gibsita Lote de Moldagem). A Tabela 1 abaixo apresenta a quantidade de gibsita obtida nas sínteses.

Tabela 1 – Massa de gibsita por reação em gramas (g)

Lote	M_{total}
G_{LM} 01	52,47
G_{LM} 02	51,34
G_{LM} 03	56,19
G_{LM} 04	58,07
G_{LM} 05	48,30
G_{LM} 06	50,47
G_{LM} 07	49,26
G_{LM} 08	52,86
G_{LM} 09	52,35
G_{LM} 10	50,85
G_{LM} 11	52,91
G_{LM} 12	52,77
G_{LM} 13	52,58
G_{LM} 14	52,62
G_{LM} 15	50,52
G_{LM} 16	50,45
G_{LM} 17	52,04
G_{LM} 18	51,50
G_{LM} 19	51,78
G_{LM} 20	51,89
G_{LM} 21	52,12
G_{LM} 22	52,64
G_{LM} 23	52,95
G_{LM} 24	52,63
G_{LM} 25	53,96

G_{LM} 26	50,19
G_{LM} 27	52,90
G_{LM} 28	51,79
G_{LM} 29	46,58
G_{LM} 30	50,59

Obteve-se uma massa média total de 51,90 g com um desvio padrão de 2,11 g.

4.1.1.1 – Calcinação

O comportamento na decomposição térmica do hidróxido de alumínio para ser transformado em óxido de alumínio (alumina) está descrito na Figura 10 a seguir:

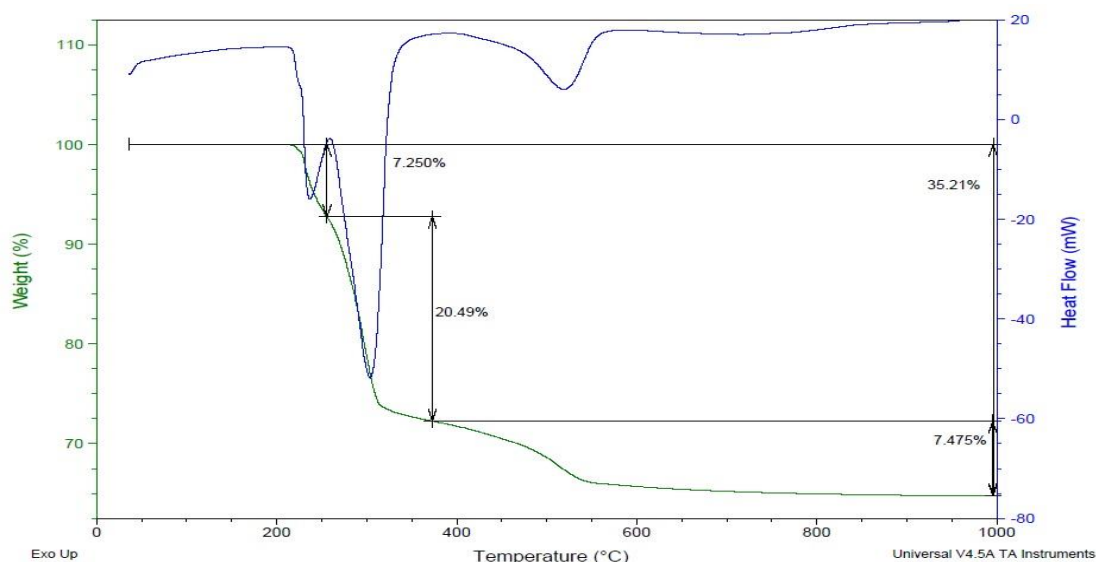


Figura 10 – Decomposição Térmica do hidróxido de alumínio

A decomposição térmica pela termobalança (TGA-DSC) indica uma perda de massa total de 35, 21%. O fluxo térmico indica reações endotérmicas, que aparentemente se deve à saída de água do sistema quando o hidróxido se transforma em óxido de alumínio pela reação (eq. 1):



4.1.1.2 - Seleção Granulométrica

A Tabela 2 a seguir apresenta os valores das massas que passaram pela seleção granulométrica com o tamanho médio das partículas abaixo de 0,038 mm para os 30 lotes de alumina GLM.

Tabela 2 – Massa (g) de gibsita para tamanho de partícula inferior a 38 μm .

Lote	$\varnothing < 38 \mu\text{m}$ (g)
GLM 01	24,00
GLM 02	24,50
GLM 03	21,20
GLM 04	21,05
GLM 05	13,02
GLM 06	20,48
GLM 07	17,90
GLM 08	15,00
GLM 09	17,74
GLM 10	15,81
GLM 11	22,26
GLM 12	18,62
GLM 13	17,99
GLM 14	19,56
GLM 15	17,03
GLM 16	16,34
GLM 17	19,25
GLM 18	14,97
GLM 19	21,01
GLM 20	19,98
GLM 21	19,60
GLM 22	20,29
GLM 23	24,31
GLM 24	20,77
GLM 25	21,76
GLM 26	17,79
GLM 27	16,55
GLM 28	16,06
GLM 29	21,51
GLM 30	17,51

A média das massas obtidas com os grãos menores que 38 μm foi de 19,13 g com desvio padrão 2,88 g; o que mostra que os experimentos atingiram boa reprodutibilidade.

4.1.1.3 - Volumetria de N₂

A volumetria de N₂ foi feita através do aparelho que utiliza a técnica BET para área superficial e BJH para volume de poros (Análise de micro e mesoporos), com amostras da alumina de granulometria menor que 38µm, e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados de área e volume de poros obtidos por volumetria de N₂

Lote	Área (m²/g)	V_{poros} (cm³/g)
GLM 01	121,6	0,222
GLM 02	116,4	0,223
GLM 03	119,3	0,225
GLM 04	121,3	0,229
GLM 05	126,0	0,232
GLM 06	115,4	0,222
GLM 07	121,9	0,213
GLM 08	118,6	0,200
GLM 09	106,8	0,175
GLM 10	119,6	0,185
GLM 11	109,1	0,192
GLM 12	137,1	0,225
GLM 13	122,6	0,201
GLM 14	141,0	0,220
GLM 15	141,5	0,244
GLM 16	116,2	0,202
GLM 17	129,2	0,215
GLM 18	123,5	0,199

A área superficial apresentou um valor médio em torno de 122 m²/g com desvio padrão 9,6 m²/g e o volume de poros médio foi 0,21 cm³/g com desvio padrão 0,02 cm³/g em todos os lotes. Na literatura, a área específica da gibsita é, em média, 140 m²/g (CASTEL, 1990).

Os lotes GLM de 19 a 30 ainda estão em fase de análise.

4.1.1.4 – DRX

O DRX foi realizado em todos os lotes antes da calcinação. Foram obtidos os difratogramas característicos do trihidróxido de alumínio (gibbsite) a fim de monitorar se as sínteses foram efetivas e resultaram em gibbsite. A Figura 11 está representando o difratograma típico das amostras de gibbsite. Essa amostra foi obtida da síntese G_{LM} 11. Todas as amostras obtiveram difratogramas similares, indicando boa reprodutibilidade dos experimentos. Para a identificação das fases cristalinas, foi utilizado um programa computacional desenvolvido pelo LCP, onde é possível comparar os dados obtidos da análise com as fichas JCPDS existentes e cadastradas no programa.

Na Figura 11, pode ser observado que os picos de intensidade do material analisado estão coincidindo com as linhas significativas do material desejado gibbsite, em vermelho, da ficha de caracterização JCPDS confirmando que a síntese foi bem sucedida.

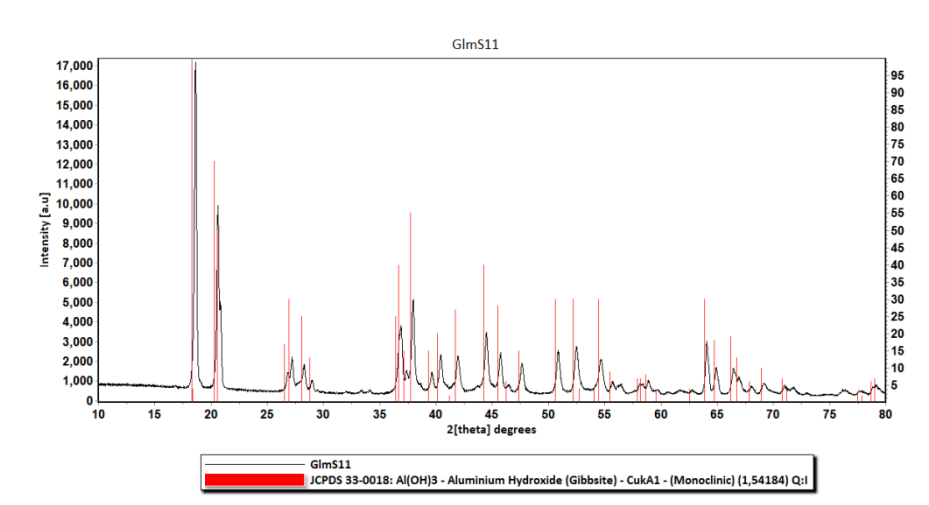


Figura 11 – DRX da Gibbsite (Trihidróxido de Alumínio)

4.1.1.5 – MEV

As amostras com partículas com $\varnothing < 38\mu\text{m}$ das sínteses foram analisadas pelo MEV para a observação da formação cristalográfica. A alumina possui cristalografia no formato hexagonal. Nas Figuras 12 a 21, com aumento de

5000X, observa-se uma forma cristalográfica semelhante em todas as amostras dos lotes sintetizados. Os lotes 22 a 30 ainda estão em análise.

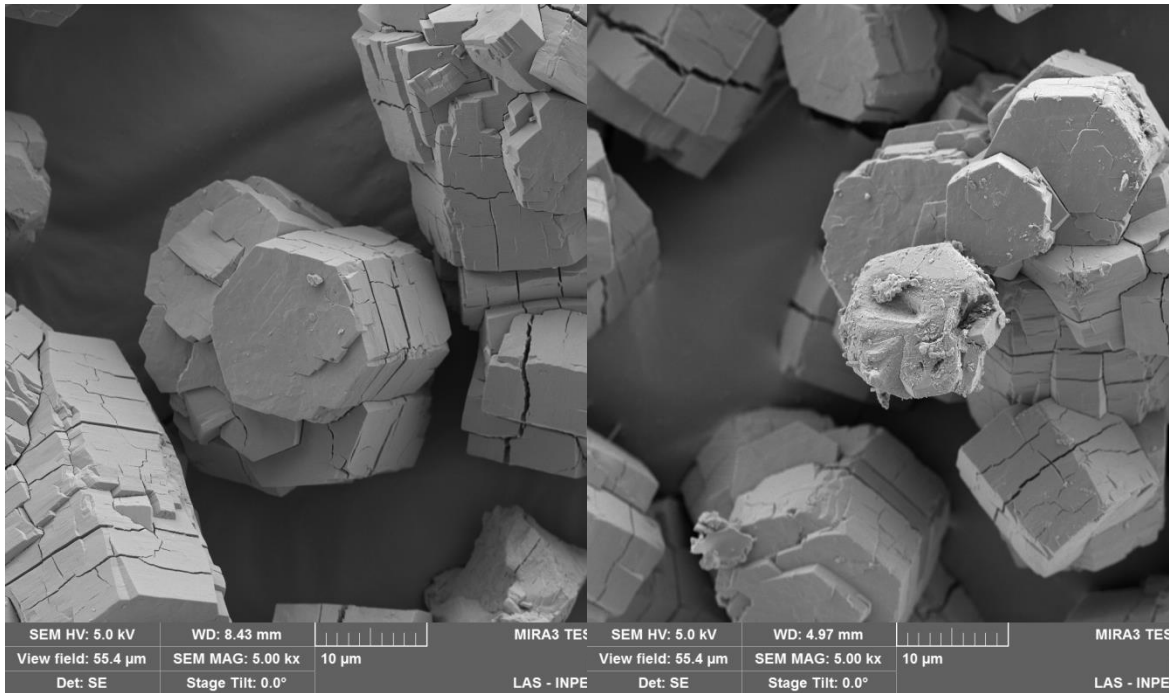


Figura 12: MEV G_{LM} 01

Figura 13: MEV G_{LM} 02

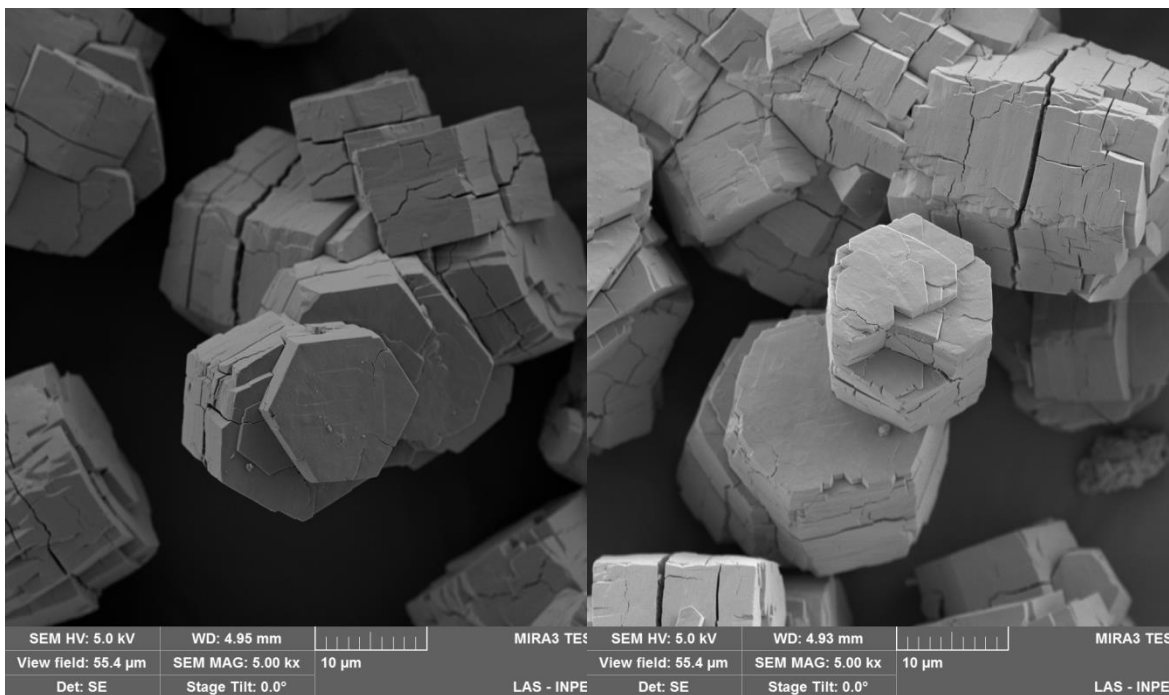


Figura 14: MEV G_{LM} 03

Figura 15: MEV G_{LM} 04

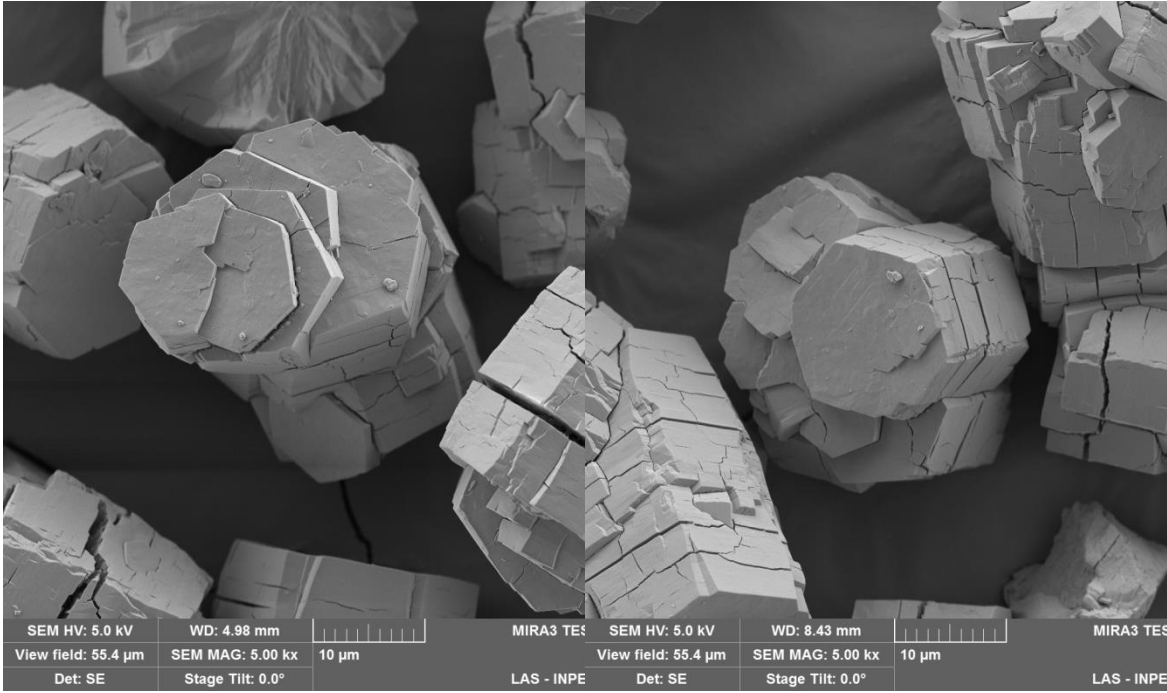


Figura 16: MEV G_{LM} 05

Figura 17: MEV G_{LM} 06

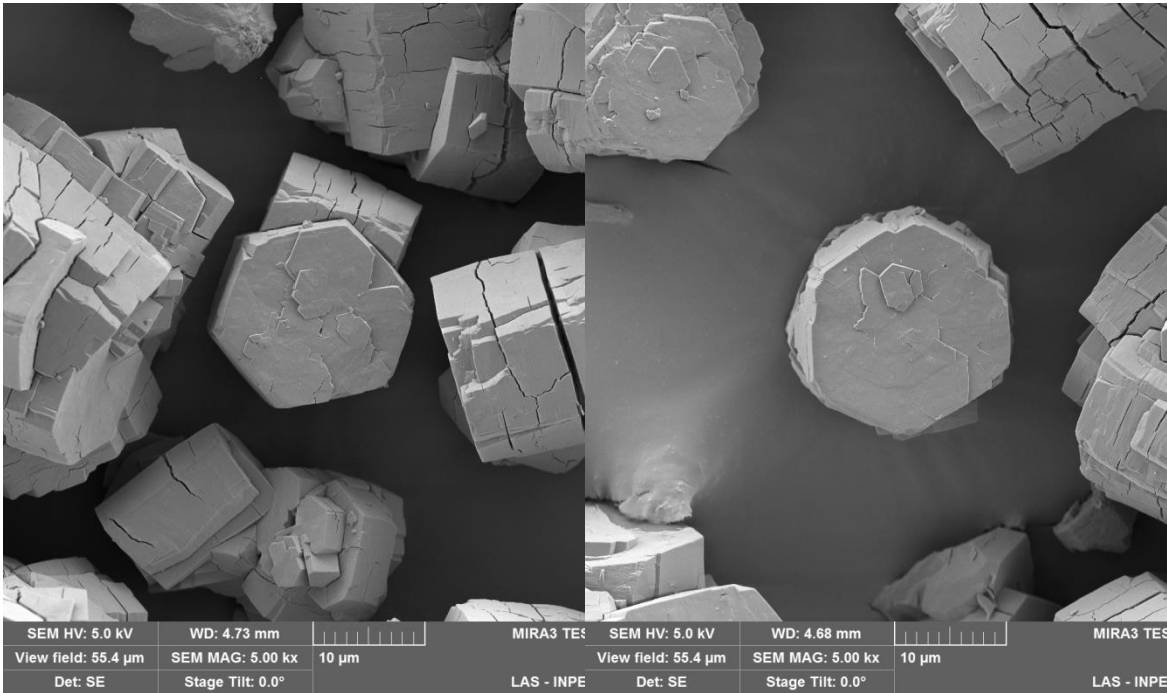


Figura 18: MEV G_{LM} 07

Figura 19: MEV G_{LM} 08

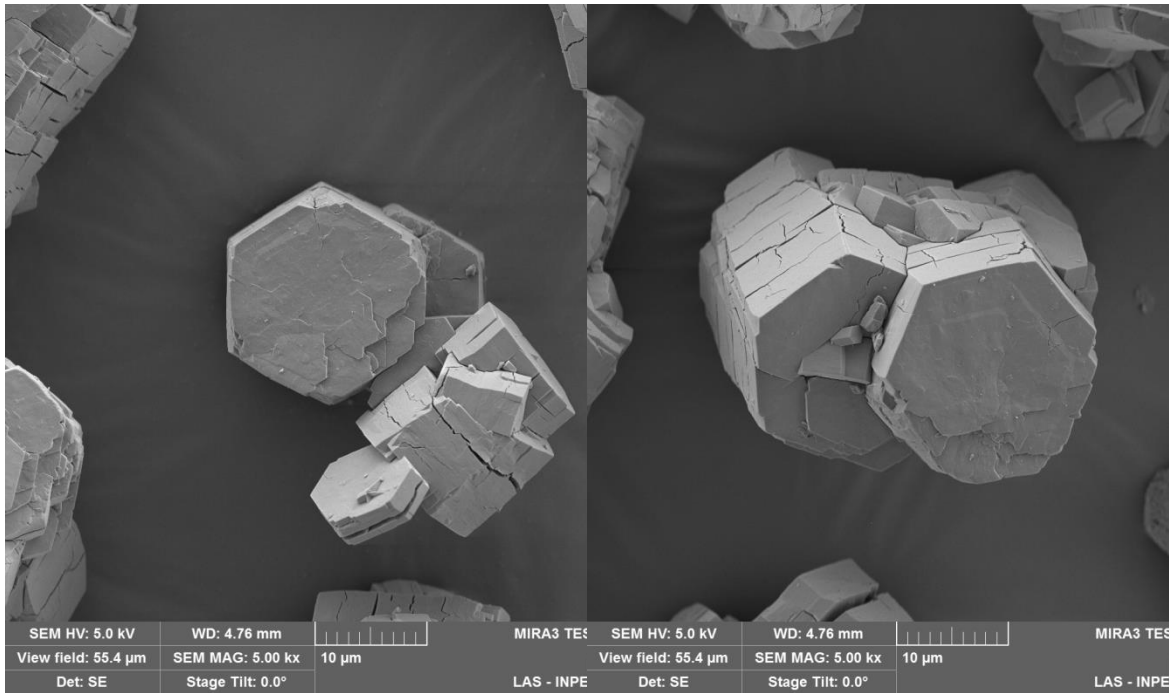


Figura 20: MEV G_{LM} 09

Figura 21: MEV G_{LM} 10

4.1.1.6 – Cálculo da quantidade de catalisador na câmara catalítica

De acordo com o trabalho realizado anteriormente, o cálculo aproximado da quantidade necessária de suporte para o propulsor de 400N foi feito a partir de uma estimativa dos valores de massa do suporte utilizada em propulsores de 5, 35 e 200 N de empuxo. Chegou-se no resultado final de que para a primeira câmara catalítica necessita de aproximadamente 39g do catalisador esferoidizado com 30% de metal e diâmetro médio $0,6 \text{ mm} < \varnothing < 0,8 \text{ mm}$. A alumina para o catalisador esferoidizado foi preparada neste trabalho. Enquanto na segunda câmara catalítica é necessário aproximadamente 66g do catalisador, também com 30% de teor metálico, em forma de pellets com \varnothing de 2,5 mm e comprimento médio de 3,5 mm, que foi preparado no trabalho anterior a este.

5 – CONCLUSÃO

Este projeto de iniciação científica, foi a continuação do preparo da quantidade necessária do suporte do catalisador para o propulsor de 400 N. Produziu-se alumina, tanto para moldagem em pellets quanto para esferoidização. A reação para produção dessa alumina seguiu a metodologia apresentada no documento denominado Garantia de Produto do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LCP/INPE.

A caracterização das amostras feita no BET indicou uma área específica média de 122 m²/g com desvio padrão de 9,6 m²/g, valor próximo ao esperado pela literatura, o que demonstra que o experimento teve êxito nesse quesito. Além disso, pela análise BJH, obteve-se volume de poros médio desejáveis, 0,210 cm³/g com desvio padrão 0,02 cm³/g, evidenciando boa reprodutibilidade.

A análise de DRX indicou a presença do produto desejado em todos os lotes analisados, ou seja, obteve-se boa reprodutibilidade do método.

Em relação ao MEV, pode-se observar que todos os lotes analisados apresentam estruturas muito semelhantes e os cristais são bem visíveis e uniformes e, além disso, possuem o formato hexagonal característico da gibsite. Pode-se concluir que as sínteses foram reprodutivas também quanto a esse quesito.

A partir das caracterizações, pode-se concluir que todas as sínteses obtiveram materiais similares, o que mostra uma boa reprodutibilidade no processo. Devido à demora na produção da massa desejada de suporte, não foi possível dar início a etapa de moldagem e de impregnação com as soluções metálicas de Ir e Ru.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J., Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, 60, p. 309-319, 1938.

BUCHNER, W.; SCHIELBS, R.; WINTER, G.; BUCHEL, K.H., **Industrial Inorganic Chemistry**, VCH Publishers: New York, 1989, p. 247-255.

CASTEL, B. **Les Alumines**. Paris: Nathan, 1990.

TRIMM, D.L and STANISLAUS, A., **The control of pore size in alumina Catalyst Supports: A review**; Elsevier Science Publishers, Applied Catalysis, 21 (1986) 215-238.

FIGUEIREDO, J.L; RIBEIRO, F.R., **Catálise Heterogênea**; Fundação Calouste Gulbenkian; Orgal-Orlando & Ca., Ltda; 1997; pág 5 e 6.

JOFRE, J.B.F.; SOARES NETO, T.G.; DIAS F.F.; CRUZ, G.M., Evaluation of Ir/Al₂O₃, Ir–Ru/ Al₂O₃ and Ru/ Al₂O₃ catalyst performance in a 5N satellite thruster; **Published by Elsevier Ltd. All rights reserved**, 2012.

JOFRE, J.B.F., **Catalisadores de Ir-Ru/ Al₂O₃ e Ru/ Al₂O₃ Aplicados em Sistemas Propulsivos**, Dissertação (Mestrado), EEL/USP, Lorena, 2008.

ELMORE, K. L.; MASON, C. M.; Hatfield, J. D., **Mechanism of the Precipitation of Alumina from Sodium Aluminate Solutions**. Contribution from the Chemical Research Division, Department of Chemical Engineering, Tennessee Valley Authors, Wilson Dam, Alabama, 1945

LEVIN, I., BRANDON, D., Metastable alumina polymorphs: Crystal structures and transition sequences. **J. Am. Ceram. Soc.**, 81, p. 1995-2012, 1998.

LOPES, H. M.; RODRIGUES, J. A. J.; CRUZ, G. M., **Novos catalisadores suportados em alumina-niobia para uso na propulsão de satélites [Relatório final de iniciação científica]**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. Cachoeira Paulista. 2013.

MARCOS, K. N. P., **Área específica, morfologia e estruturas de aluminas obtidas a partir de alguns precursores**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008

MARTENEY P.J.; KESTEN S.A., Catalyst particle wetting and breakup in hydrazine systems, **Journal of Spacecraft**, 13 (7) (1976), p. 430

MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; ARCOYA, A.; L'ARGENTIÈRE, P. C. e FÍGOLI, N. S., **XPS, FTIR and TPR characterization of Ru/Al₂O₃ catalysts**, 210, P. 222-230, 2003.

MELLO, S. A. C., **Obtenção de aluminas de alta pureza, a partir do alumínio de amônio**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo. 2000

MOURE, G. T.; MORGADO, E. Jr., FIGUEIREDO, C. M. C., **Aluminas Cataliticamente Ativas e Suportes de Catalisadores: Dez anos de pesquisa**; Bol. Téc. PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 1997.

SANTOS, S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P., Standard transition aluminas electron microscopy studies. **Materials Research**, vol. 3, nº 4, p. 104-114, 2000.

LOUAER, S.; WANG, Y.; and GUO, L., **Fast Synthesis and Size Control of Gibbsite Nanoplatelets, Their Pseudomorphic Dehydroxylation, and Efficient Dye Adsorption**; American Chemical Society, Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5, 9648-9655

SOARES NETO T. G.; DIAS F. F.; COBO A. J. G.; CRUZ, G. M., Evolution of textural properties and performance of Ir/Al₂O₃ catalysts during hydrazine catalytic decomposition in a 2 N satellite thruster. **Chemical Engineering Journal**, 173, 1, 220-225, 2011.

SOARES NETO, T. G.; COBO, A. J. G.; CRUZ, G. M., Evolution of morphologic properties on the preparation of Ir/Al₂O₃ catalysts with high metallic contents. **Applied Surface Science**, 240, 1-4, 355-365, 2005

SOARES NETO T. G.; COBO A. J. G.; CRUZ G. M. Textural properties evolution of Ir and Ru supported on alumina catalysts during hydrazine decomposition in satellite thruster. **Applied Catalysis A-General**, 250, 2, 331-340, 2003

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

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; SILVA, D. O.; OLIVEIRA, W., **Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático**. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 3, 490-498, 2002

PEREGO, C, VILLA, P., Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, 34, p.281-305, 1997

WEFERS, K; MISRA, C. **Oxides and hydroxides of aluminum**. Alcoa Technical Paper nº19. Revised. Pennsylvania: Aluminum Company of America, 1987.

Orientador

Bolsista