



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/INPE/CNPq)

Rafaela Santos Miranda

Orientadora: Sayuri Okamoto

INPE
Cachoeira Paulista
2020



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**

Rafaela Santos Miranda

Relatório de Iniciação Científica do
programa PIBIC, orientada pela Dra.
Sayuri Okamoto.

INPE
Cachoeira Paulista
2020

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 gibsite ($Al(OH)_3$) 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 às aluminas de transição. O presente trabalho visa a obtenção do suporte alumina deste catalisador, obtido pela combinação da gibsite 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, no trabalho anterior 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. O enfoque deste trabalho atual é em relação a gibsite, consistiu em efetuar 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 gibsite obtidos. Os produtos foram submetidos a microscopia eletrônica de varredura e comparados ao catalisador americano Shell 405.

Palavras-chave: alumina, boehmita, gibsite, 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 - Imagem da gibsite obtida pela síntese avaliada como a melhor obtida no reator de 173 mL com ampliação de 5000 vezes	10
Figura 11 – Imagem do suporte do catalisador americano Shell405 com ampliação de 5000 vezes	10
Figura 12 – Imagem do cristal obtido na síntese “Adequação 1” com uso de mistura de gás na vazão de 49,9 mL/min e agitação de 100 r.p.m.	11
Figura 13 – Imagem do cristal obtido na síntese “Adequação 2” com uso de mistura de gás na vazão de 96,85 mL/min e agitação de 400 r.p.m.	11
Figura 14 - Imagem do cristal obtido na síntese "Adaptação 3" com uso de mistura de gás na vazão de 159,56 mL e agitação de 100 r.p.m.	11
Figura 15 - Imagem do cristal obtido na síntese "Adaptação 4" com uso de mistura de gás na vazão de 161,12 mL e agitação de 400 r.p.m.	11
Figura 16 - Imagem do cristal obtido na síntese "Adaptação 5" com uso de mistura de gás na vazão de 160,72 mL e agitação de 600 r.p.m.	12
Figura 17 – Evolução dos cristais de gibsite durante o processo de cristalização	12
Figura 18 – Difratoograma da amostra Adequação 1 com uso de 49,9 mL/min de gás de mistura e agitação de 100 r.p.m.	13
Figura 19 – Difratoograma da amostra Adequação 2 com uso de 96,85 mL/min de gás de mistura e agitação de 400 r.p.m.	13
Figura 20 – Difratoograma da amostra Adequação 3 com uso de 159,56 mL/min e agitação de 100 mL	13
Figura 21 – Difratoograma da amostra Adequação 4 com uso de 161,12 mL/min e agitação	

de 400 r.p.m.....	13
Figura 22 – Difratoograma da amostra Adequação 5 com uso de 16,72mL/min e agitação de 600 r.p.m.	14
Figura 23 – Difratoograma comparativo das Adaptações	15

LISTA DE TABELAS

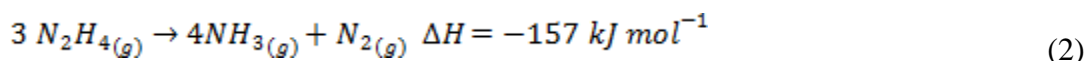
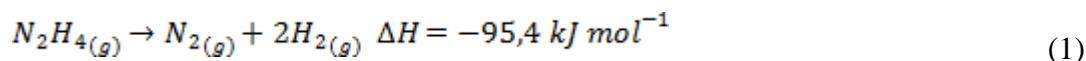
Tabela 1 -Variações da série “Adequação”	9
--	---

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
4. MATERIAIS E MÉTODOS	8
4.1. Materiais utilizados	8
4.1.1. Síntese de gibsite	8
4.2. Procedimentos experimentais	8
4.2.1. Síntese de gibsite	8
Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	9
Análise por difração de raios X	9
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	10
5.1. Estudos para obtenção da gibsite.....	10
6. CONCLUSÃO	15
7. PRÓXIMAS ETAPAS	15
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16

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, neste trabalho será priorizado a obtenção de hidróxidos de alumínio em duas formas: boehmita e gibsitita. A boehmita foi sintetizada e reportada no relatório anterior usando o método sol-gel, e, com o objetivo de conferir a alumina final resistência térmica suficiente estudou-se os efeitos 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. No estudo anterior, foi definida que a boehmita dopada com lantânio e cério mostraram ser promissoras para emprego como parte do suporte do catalisador. Nesta fase do trabalho, a ênfase dada foi em relação a gibsitita, que é o hidróxido de alumínio constituído por uma microestrutura definida por cristais hexagonais com faces chanfradas bem formadas, que 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 inicial 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 concluído na vigência anterior da bolsa;
- 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 também realizado na vigência anterior da bolsa PIBIC;
- 3- Adaptar a metodologia de síntese empregada pelo Sweegers et. al (2001) de modo a produzir hidróxido de alumínio hexagonal (gibbsite) 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

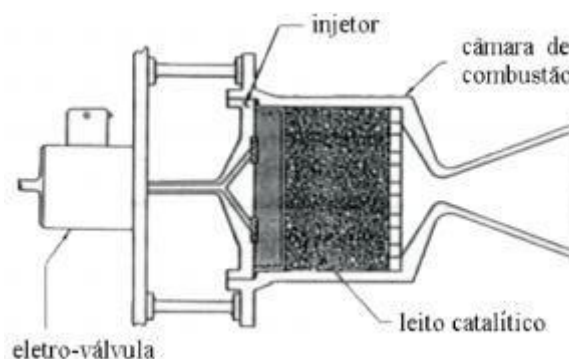
Propulsão é definida como o processo de alterar o estado de movimento ou de repouso de um corpo em relação a um dado sistema de referência. Este processo pode ser realizado por vários meios e é classificado conforme a fonte de energia utilizada como sendo propulsão química, elétrica e nuclear. Dentro desses três grandes grupos há a divisão em subgrupos. A propulsão química é subdividida de acordo com as características físicas dos propelentes como sendo sólida, líquida, gasosa e híbrida. 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 dos propulsores monopropelentes. 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 passa por uma tubeira e 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)

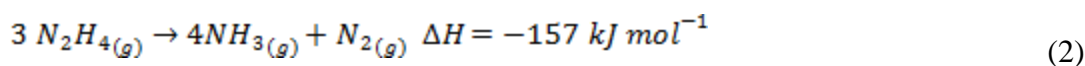
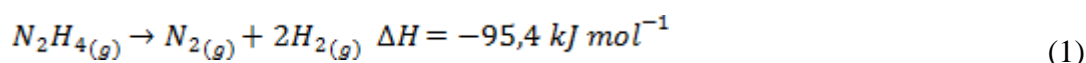
O injetor tem por objetivo aspergir o propelente e otimizar a sua distribuição sobre o leito catalítico. O leito catalítico é uma câmara onde é armazenado e empacotado o catalisador usado para decompor o propelente. Portanto, neste trabalho, o catalisador irídio/alumina a ser desenvolvido será aplicado 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 irídio impregnado na superfície de uma alumina sendo os mais famosos e utilizados o catalisador americano, Shell 405, atualmente designado como sendo S-405 e o catalisador alemão, KC12GA. 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. Os catalisadores devem ser ativos, seletivos, estáveis 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 olefinas. 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)

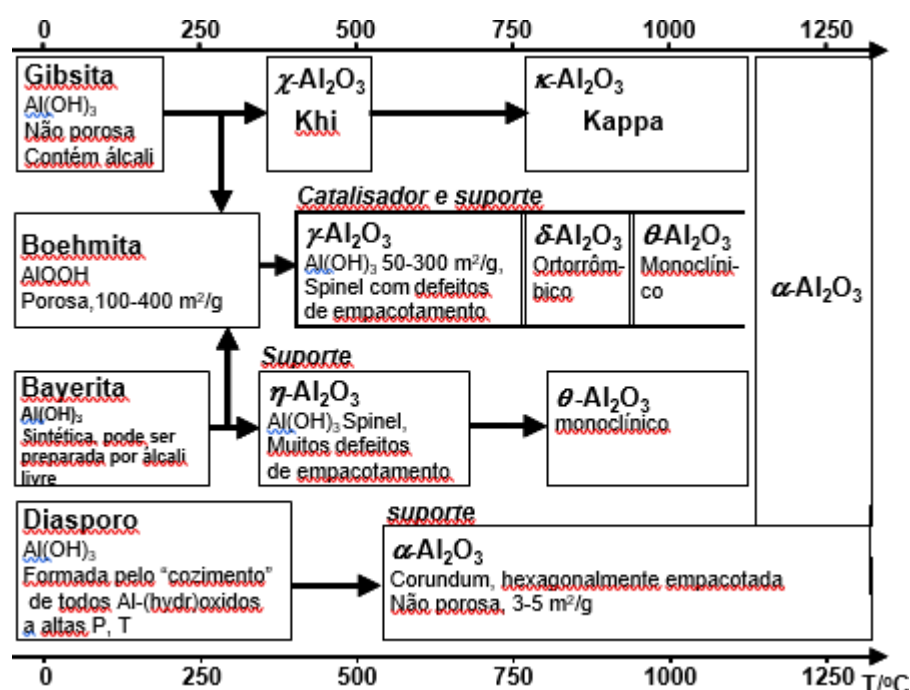
Nos catalisadores suportados, dentre as propriedades do catalisador que o suporte pode afetar estão: o tempo de vida, a seletividade e a sensibilidade ao envenenamento. (Droguett,1983). Dessa forma, este projeto realiza o estudo da estrutura do suporte e a síntese dos produtos considerados precursores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

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 gibbsite, bayerita e nordstrandita. Já os oxihidróxidos $\text{AlO}(\text{OH})$ não existem naturalmente e são a boehmita, diáspora e a pseudoboehmita.

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).

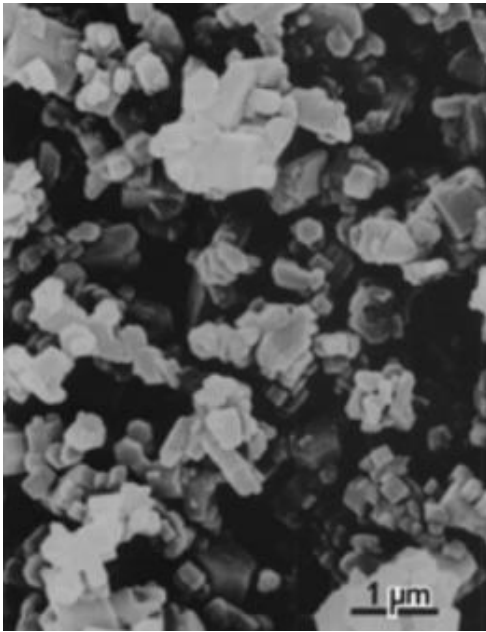
Figura 2 - Fases da alumina em função da temperatura de calcinação.



Fonte: SCHUCHARDT; RINALDI (2004)

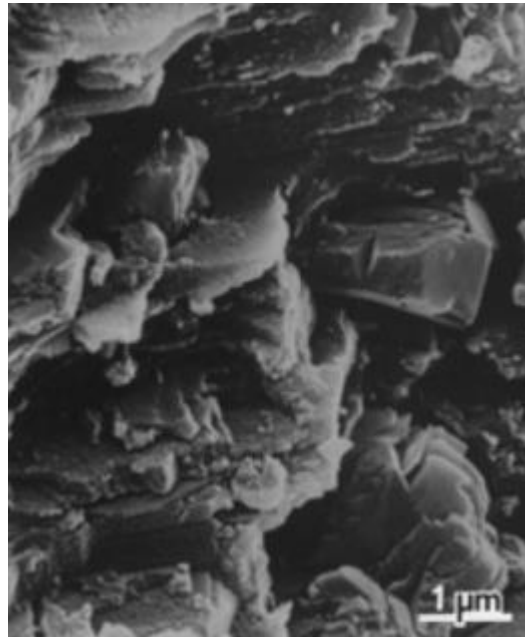
As estruturas de Al_2O_3 metaestáveis são predominantemente cúbica de face centrada e arranjo hexagonal compacto de ânions de oxigênio. É a distribuição de cátions dentro de cada subgrupo que resulta nos diferentes polimorfos. As estruturas de Al_2O_3 com base no empacotamento de oxigênio da estrutura cúbica de face centrada incluem gama (γ), eta (η) cúbica, theta (θ) monoclinica e delta (δ) que pode ser tanto tetragonal quanto ortorrôm-bica. Por outro lado, as estruturas de Al_2O_3 com base no empacotamento hexagonal compacto são representadas pelas fases alfa (α) trigonal, kappa (κ) ortorrôm-bica 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



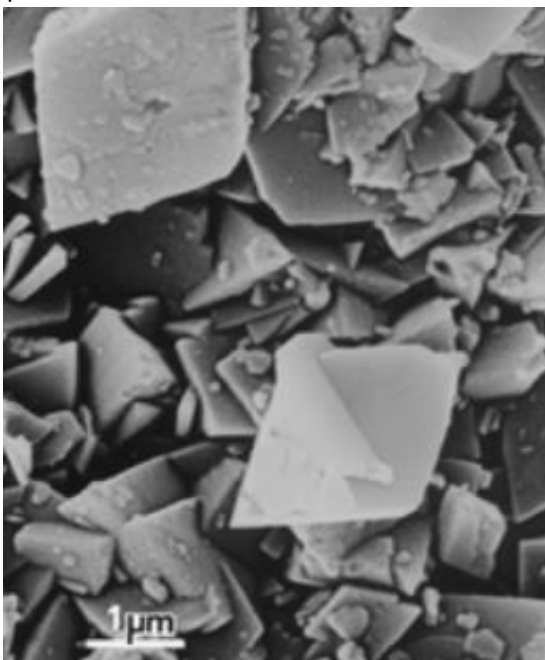
Fonte: Santos et al., 2000

Figura 4 – Micrografia eletrônica de varredura da κ - Al_2O_3



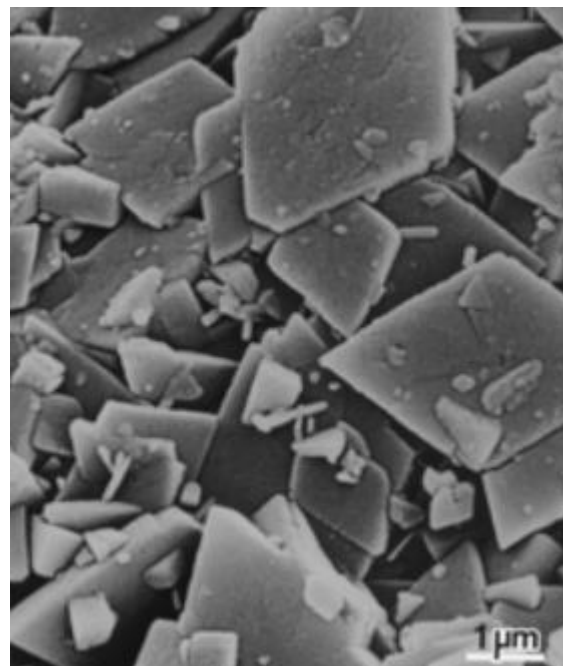
Fonte: Santos et al., 2000

Figura 5 – Micrografia eletrônica de varredura da γ - Al_2O_3



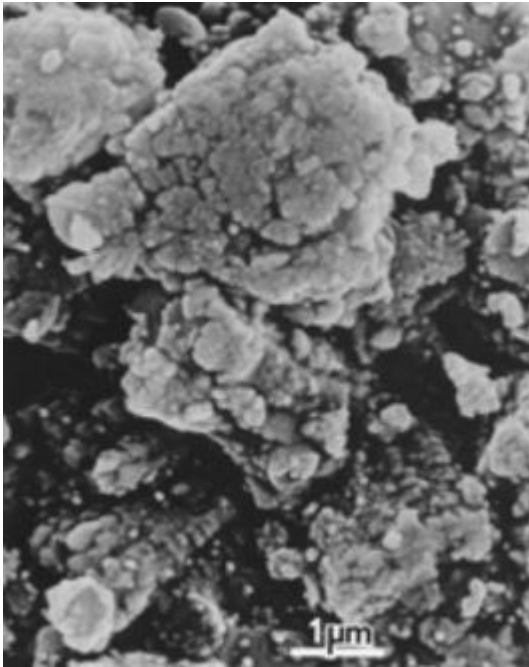
Fonte: Santos et al., 2000

Figura 6 – Micrografia eletrônica de varredura da δ - Al_2O_3



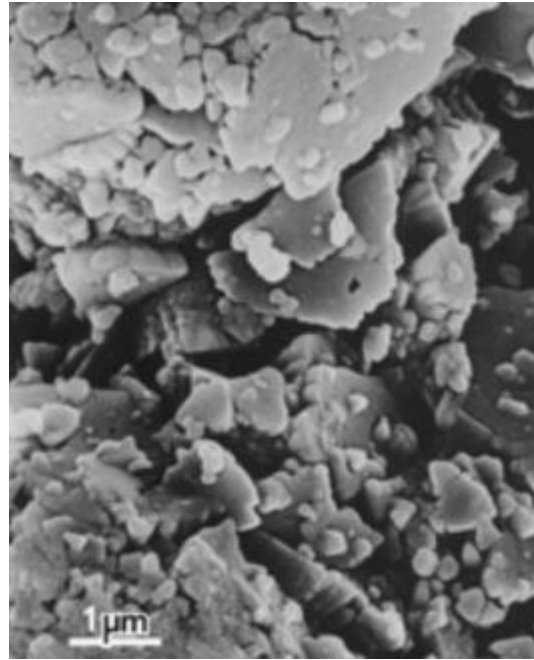
Fonte: Santos et al., 2000

Figura 7 – Micrografia eletrônica de varredura da θ - Al_2O_3



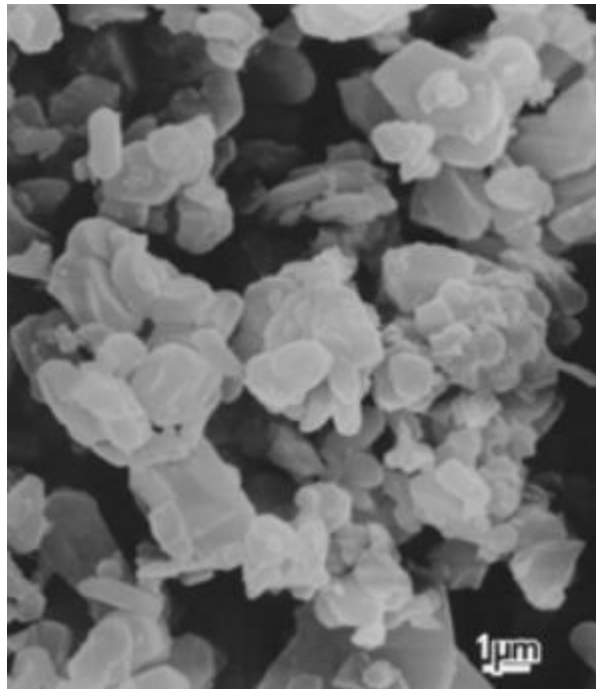
Fonte: Santos et al., 2000

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.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais utilizados

4.1.1. 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 (CO₂) 99,99%
- Nitrogênio gasoso (N₂) 99,999%

4.2. Procedimentos experimentais

4.2.1. 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%

v/v 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 cuja haste com hélice naval media 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 1.

Tabela 1 – 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 apenas 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.

Devido a problemas de quebra do reator encamisado de vidro, foi necessário a substituição deste por outro reator cuja capacidade era inferior ao anteriormente empregado (1384 mL para 1000 mL) realizando-se as sínteses com agitação de 600 e 700 r.p.m. neste novo reator.

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de caracterização por microscopia eletrônica de varredura 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 no equipamento da marca Tescan modelo Vega 3.

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° , velocidade de 3s/ponto de contagem no difratômetro de raios X para pó da marca Panalytical modelo X’Pert 3. 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.

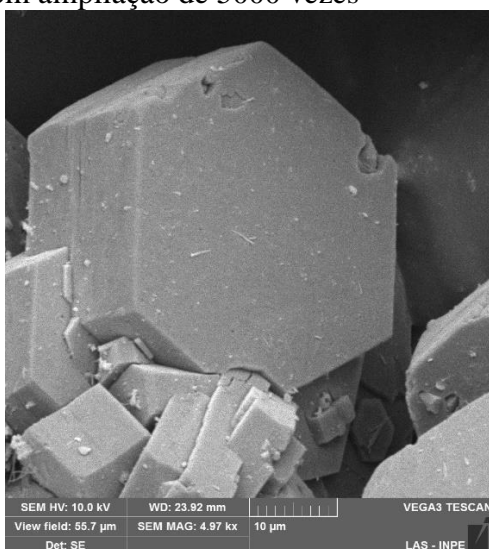
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Estudos para obtenção da gibsita

As Figuras 10 e de 12 a 16 apresentam as imagens obtidas pela microscopia de varredura, com 5000 vezes de aumento, dos cristais de gibsita 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 10, obtida nos estudos prévios a este trabalho. Embora, estudos preliminares em reator menor, tenha obtido cristais hexagonais grandes (Figura 10), 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, conforme apresentado na Figura 11.

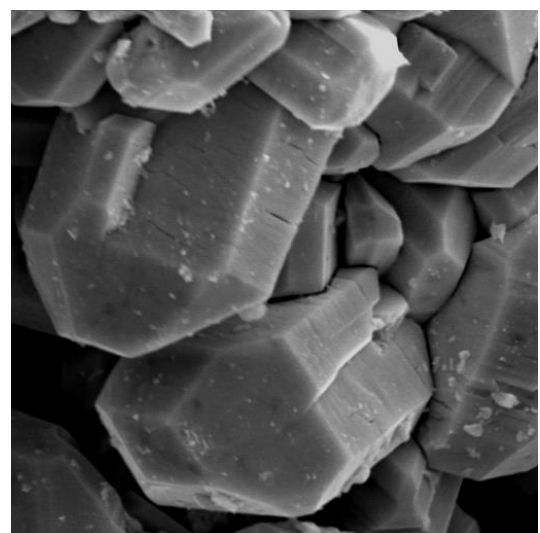
Comparando a micrografia da Figura 10 com a do catalisador americano Shell405 é possível averiguar que ambos são largos, constituídos por blocos, de modo a se diferirem no formato da base, sendo o da gibsita obtida no laboratório de face hexagonal, enquanto o do Shell405 possui aspecto de face hexagonal cranfrada. Conforme discutido por Sweegers et. all (2001), a utilização de íons alcalinos na solução cáustica, provenientes de K⁺ e Cs⁺, favorecem o crescimento lateral e a formação de cristais prismáticos de características semelhantes ao Shell, o que será estudado na continuidade deste projeto.

Figura 10 – Imagem da gibsita obtida pela síntese avaliada como a melhor obtida no reator de 173 mL com ampliação de 5000 vezes



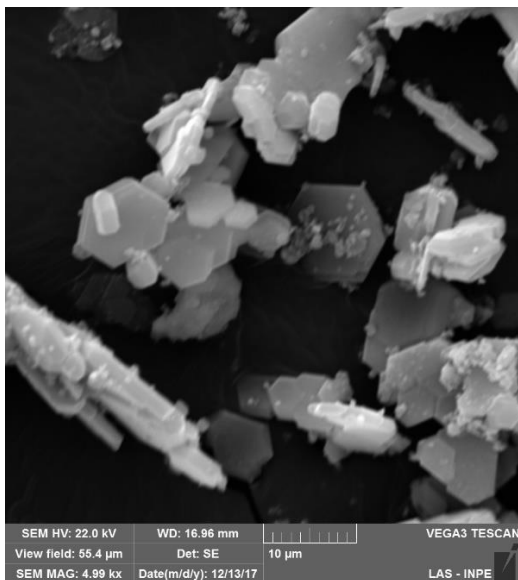
Fonte: da Própria Autora

Figura 11 – Imagem do suporte do catalisador americano Shell405 com ampliação de 5000 vezes



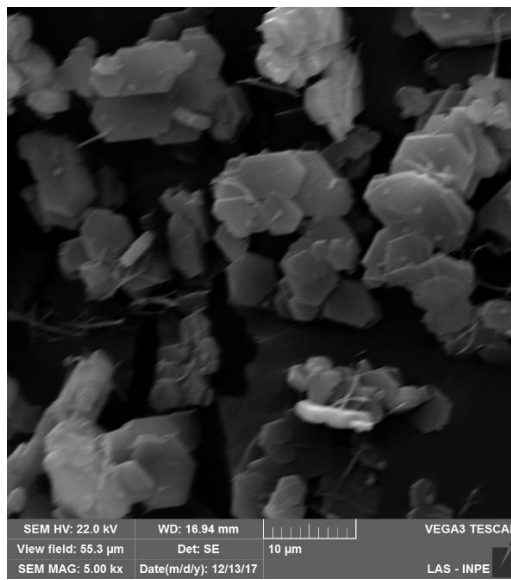
Fonte: da Própria Autora

Figura 12 – Imagem do cristal obtido na síntese “Adequação 1” com uso de mistura de gás na vazão de 49,9 mL/min e agitação de 100 r.p.m.



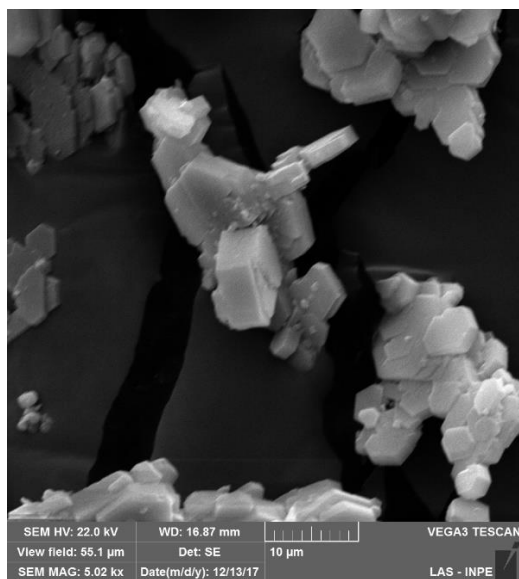
Fonte: da Própria Autora

Figura 13 – Imagem do cristal obtido na síntese “Adequação 2” com uso de mistura de gás na vazão de 96,85 mL/min e agitação de 400 r.p.m.



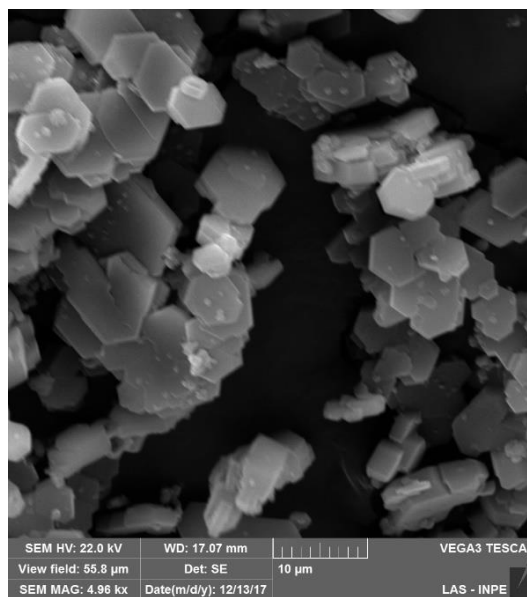
Fonte: da Própria Autor

Figura 14 – Imagem do cristal obtido na síntese “Adequação 3” com uso de mistura de gás na vazão de 159,56 mL e agitação de 100 r.p.m.



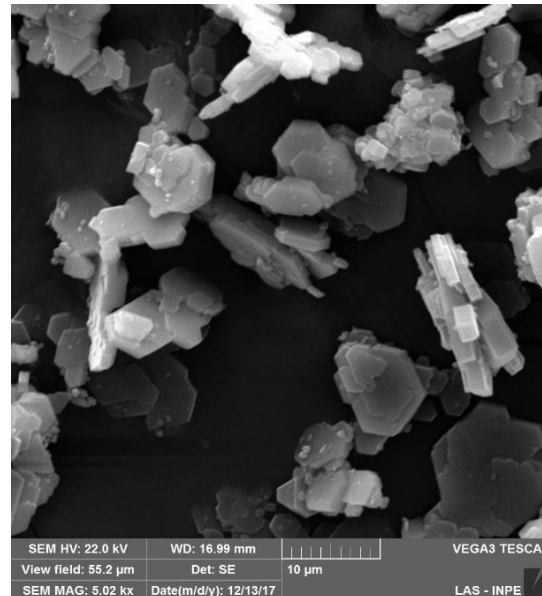
Fonte: da Própria Autora

Figura 15 – Imagem do cristal obtido na síntese “Adequação 4” com uso de mistura de gás na vazão de 161,12 e agitação de 400 r.p.m.



Fonte: da Própria Autora

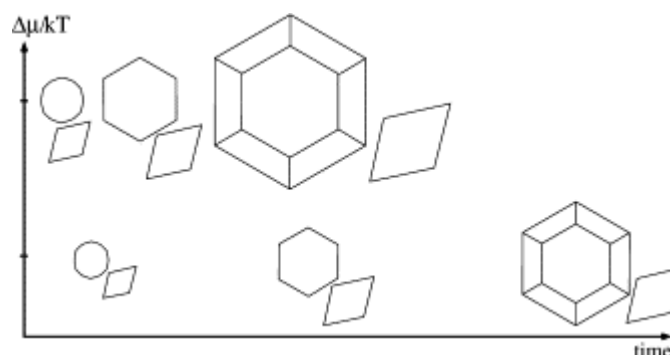
Figura 16 – Imagem do cristal obtido na síntese “Adequação 5” com uso de mistura de gás na vazão de 160,72 mL e agitação de 600 r.p.m.



Fonte: da Própria Autora

As imagens obtidas na série Adequação, referentes as Figuras de 12 a 16, apresentam em sua maioria cristais no formato de finos losangos, o que sugerem que o processo de cristalização não tenha sido completado, seja pela utilização de uma força motriz insuficiente ou pelo tempo de reação. Conforme descrito por Sweegers et al. (2001) e apresentado na Figura 17, a cristalização começa com a formação de pequenos hexágonos arredondados e losangos facetados. Os cristais hexagonais se desenvolvem em placas grandes e, após um crescimento adicional, se conformam em grandes cristais prismáticos com faces chanfradas. Com força motriz mais alta, a evolução da morfologia prossegue mais rapidamente no tempo e os cristais se desenvolvem para um tamanho maior.

Figura 17 – Evolução dos cristais de gibsita durante o processo de cristalização



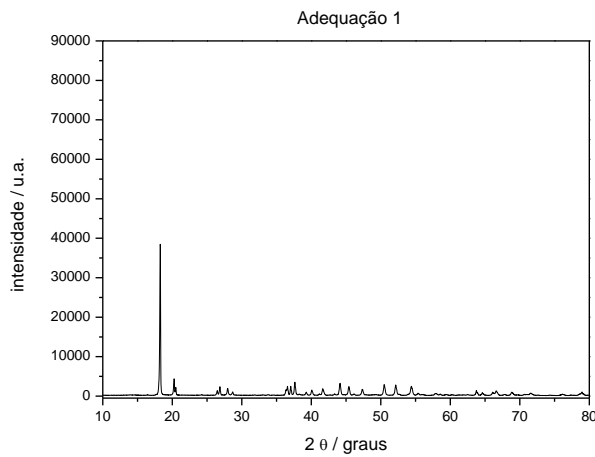
Fonte: Sweegers et al. (2001)

A partir das micrografias apresentadas no estudo realizado por Santos et al. (2000), é possível verificar que na alumina obtida em laboratório e calcinada a 600 °C há indícios da formação da alumina de transição χ , Figura 3. Esta alumina apresenta os aglomerados de textura granular fina de formato hexagonal característicos da alumina de transição χ , que é uma das aluminas encontradas em cristais de gibsita quando submetidos a tratamentos térmicos. O outro tipo de alumina de transição é a κ , que se difere pela irregularidade no

perfil, devido a existência de diferentes tamanhos das placas aglomeradas, o que sugere sua decorrência de gibsitas constituídas por cristais tabulares e prismáticos, como o Shell 405. Esta comparação complementa o estudo de Sweegers (2001), para a modificação de condições do meio reacional para a obtenção desta outra morfologia de gibsita.

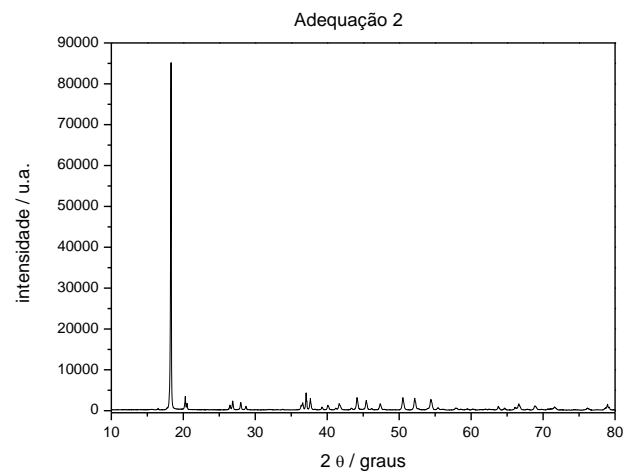
Analisando os difratogramas obtidos para a série Adequação, Figuras 18 a 21, é possível verificar divergência nas intensidades dos picos característicos da gibsita, o que demonstra o efeito da agitação causado no crescimento dos cristais de gibsita.

Figura 18 – Difratograma da amostra Adequação 1 com uso de 49,9 mL/min de gás de mistura e agitação de 100 r.p.m.



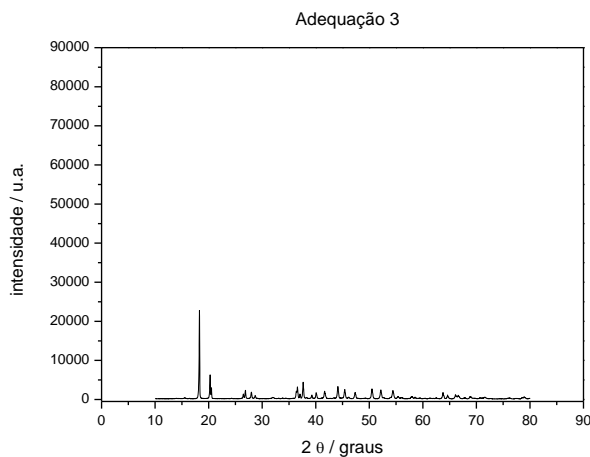
Fonte: da Própria Autora

Figura 19 – Difratograma da amostra Adequação 2 com uso de 96,85 mL/min de gás de mistura e agitação de 400 r.p.m.



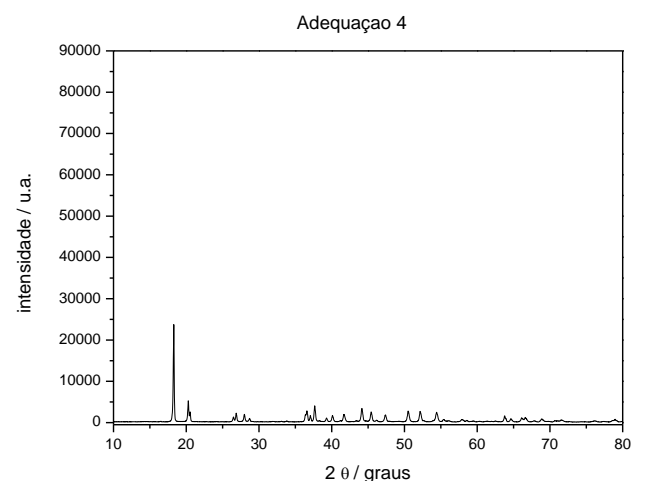
Fonte: da Própria Autora

Figura 20 – Difratograma da amostra Adequação 3 com uso de 159,56 mL/min de gás de mistura e agitação de 100 r.p.m.



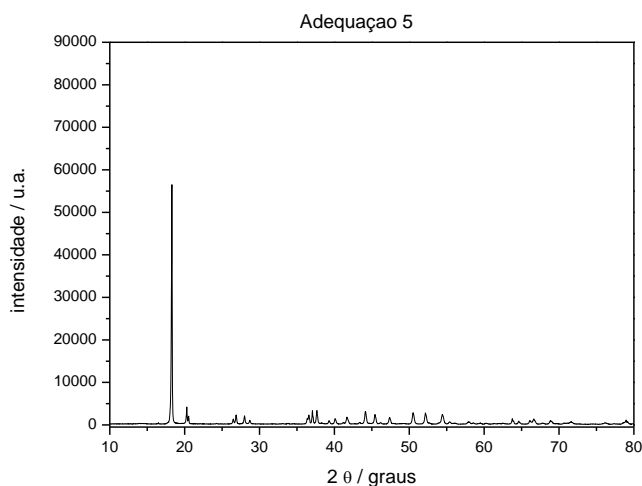
Fonte: da Própria Autora

Figura 21 – Difratograma da amostra Adequação 4 com uso de 161,12 mL/min de gás de mistura e agitação de 400 r.p.m.



Fonte: da Própria Autora

Figura 22 – Difratoograma da amostra Adequação 5 com uso de 160,72 mL/min de gás de mistura e agitação de 600 r.p.m.



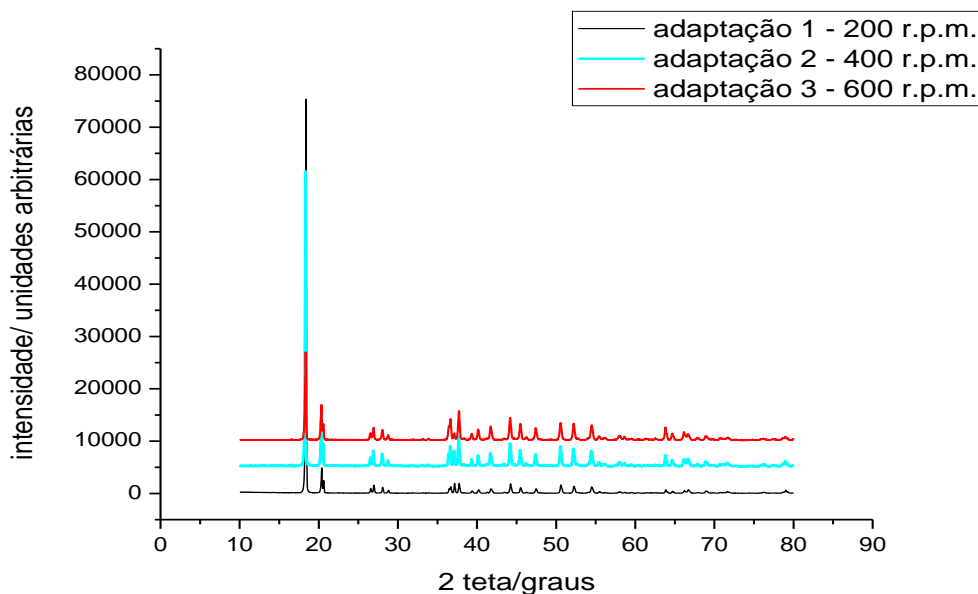
Fonte: da Própria Autora

A síntese que apresentou maior intensidade do pico na região de 2 theta 18 graus foi a síntese da adequação 2 com emprego da agitação 400 rpm e vazão de gases próxima de 96 mL/min. Isto indicaria que, apesar de todos os difratogramas apresentarem picos bem distintos, os cristais de adequação 2 estaria melhor definido. No entanto, as imagens dos cristais obtidos pelo microscópio (Figura 13) mostra que os tamanhos dos cristais estão bem semelhantes aos demais sínteses impossibilitando definir alguns destes como sendo melhor desempenho para formação e definição dos cristais de gibsita.

Os tamanhos dos cristais obtidos nos experimentos da série Adequação 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 agitador com hélices no formato e diâmetro adequados e realizar nova série de reações, denominada por “Adaptação”.

Os difratogramas, apresentados na Figura 23, foram analisados de forma comparativa entre si e comparados com as fichas ICDD que confirmaram a formação de gibsita em todas as sínteses. A gibsita é caracterizada por um pico de alta intensidade na região de 18 graus seguido por um pico menor na região de 20 graus correspondendo a ficha ICDD 01-076-1782. A característica de picos finos bem definidos estão relacionados a boa cristalinidade dos cristais.

Figura 23 – Difratoograma comparativo das Adaptações



Fonte: da Própria Autora

Os difratogramas da série “Adaptação” apresentaram formação de gipsita com intensidades semelhantes ao apresentado na série “Adequação”, o que sugere a formação do componente almejado, em relação a fórmula química. Para uma análise mais precisa e detalhada aguarda-se os resultados das micrografias eletrônicas de varredura.

Os estudos realizados com gipsita, até o presente momento, mostram que são necessários mais estudos relacionados ao crescimento cristalino e os parâmetros de controle que influenciam o crescimento destes. Parâmetros como o uso da haste de agitação com dimensões adequadas, velocidade de agitação, vazão da mistura de gases, promovem grande influência neste processo.

6. CONCLUSÕES

Durante esta bolsa, foi possível verificar a influência de alguns parâmetros como a velocidade de agitação, tamanho do reator e tamanho do haste de agitação utilizados em relação a morfologia da formação dos cristais. Os estudos realizados com gipsita 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 reproduzir cristais no formato e tamanho desejados. No entanto, sabe-se que, é possível obter cristais hexagonais de gipsita com os reagentes sugeridos como sendo de partida.

Devido a pandemia do covid-19 o trabalho foi prejudicado devido a indisponibilidade de acesso aos equipamentos de caracterização, bem como ao laboratório de síntese.

7. PRÓXIMAS ETAPAS

Na continuidade deste projeto, estão previstas as seguintes etapas:

- a. Adequação da metodologia escolhida de síntese da gipsita para reatores de batelada com capacidade para 1 L;

- b. Promover dopagem dos cristais de gibbsita 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.

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.sbq.org.br/imagebank/pdf/v7n4a30.pdf](http://rvq.sbq.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

