



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINAS E ALUMINAS MODIFICADAS PARA USO COMO SUPORTE DE CATALISADORES NA PROPULSÃO DE SATÉLITES E NO CONTROLE AMBIENTAL

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

Leandro Carvalho de Oliveira (EEL-USP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: leandro.c.o@hotmail.com

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues (LCP/INPE, Orientador)
E-mail: jajr@lcp.inpe.br

Julho de 2012

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINAS E ALUMINAS MODIFICADAS PARA USO COMO SUPORTE DE CATALISADORES NA PROPULSÃO DE SATÉLITES E NO CONTROLE AMBIENTAL

RESUMO

O óxido de alumínio é amplamente utilizado na catálise como suporte para catalisadores. Por conferir características desejáveis a estes, a alumina está presente em diversos processos, que vão desde processos industriais, até sistemas de propulsão de satélites. O Brasil até pouco tempo não possuía um suporte com tecnologia nacional para o catalisador irídio utilizado na reação de decomposição da hidrazina, a qual é empregada em manobras de controle de órbita e atitude de satélites, tendo que recorrer à tecnologia norte-americana. O grupo de catálise do LCP/INPE desenvolveu uma alumina com características semelhantes às daquelas do material americano, e com os conhecimentos adquiridos, se propôs a desenvolver um suporte modificado, visando melhorias nesta reação catalítica. O objetivo deste trabalho será a síntese de um novo suporte de alumina para o catalisador irídio, através da adição do óxido de nióbio na matriz deste suporte.

1 - INTRODUÇÃO

Alumina é o nome usual dado aos diversos tipos de óxidos de alumínio (Al_2O_3) obtidos após a desidratação de seus hidróxidos. Os

hidróxidos precursores são classificados de acordo com a estrutura cristalina de suas moléculas. Os tri-hidróxidos $\text{Al}(\text{OH})_3$ são encontrados na natureza e são denominados gibsite, bayerita e nordstrandita. Já os mono-hidróxidos $\text{AlO}(\text{OH})$ não existem naturalmente e são a boemita, diáspora e a pseudoboemita. Esta classificação segue a nomenclatura alemã⁽¹⁾.

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). Este composto estável é obtido de todos os tipos de hidróxidos de alumínio após tratamento térmico a temperaturas acima de 1000°C ⁽¹⁾.

A alumina possui as características mais adequadas para servir como suporte para os catalisadores e, portanto, é amplamente utilizada com este fim na catálise. Diversos trabalhos na literatura mostram que propriedades texturais, tais como porosidade e área específica, e propriedades mecânicas como resistência à compressão são importantes para obtenção de um bom suporte para catalisador.

Desde os anos 60, a decomposição da hidrazina em micropropulsores é realizada utilizando-se catalisadores irídio/alumina. No caso da decomposição da hidrazina para fins propulsivos, os suportes Al_2O_3 devem ter além destas características, uma grande resistência térmica, pois os catalisadores são submetidos a grandes variações de temperatura em um curto período de tempo.

Com o intuito de melhorar estas propriedades tão importantes, foi iniciada a investigação e desenvolvimento de um novo suporte modificado de alumina-nióbia através da adição do elemento nióbio na matriz deste suporte. Espera-se que esta adição melhore o desempenho do catalisador na reação de decomposição do monopropelente, pois a nióbia, o óxido de nióbio, possui características ácidas que aumentam a acidez de Lewis⁽²⁾, possivelmente promovendo uma melhora na reação catalítica de decomposição da hidrazina, composto semelhante à amônia

que possui características básicas. Além disso, o nióbio vem sendo cada vez mais utilizado por sua grande resistência térmica em ligas metálicas empregadas em motores de jatos e subconjuntos de foguetes.

Serão empregadas duas metodologias de síntese para a preparação destes novos catalisadores Ir/Al₂O₃-Nb₂O₅ que são: mistura física e impregnação. Na mistura física, o nióbio é adicionado ao suporte através da mistura de gibsita e óxido de nióbio após tratamento hidrotérmico em um misturador. Já na impregnação, uma solução de pentacloreto de nióbio é colocada em contato com o suporte de alumina até total evaporação do solvente. Esta última metodologia visa avaliar os efeitos na dispersão do nióbio sobre a superfície do suporte.

As características dos suportes assim obtidos foram analisadas por diversas técnicas de análise como, por exemplo, volumetria de N₂ e Hg, difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, dinamometria e picnometria a He.

O objetivo deste trabalho é a obtenção de um suporte modificado de alumina pela nióbia pela metodologia de síntese por mistura física e suas caracterizações pelas técnicas já citadas.

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - Síntese dos suportes Al₂O₃-Nb₂O₅ por mistura física.

A rota utilizada para a síntese do suporte pela metodologia da mistura física segue o fluxograma apresentado na figura 1 que será descrita detalhadamente a seguir.

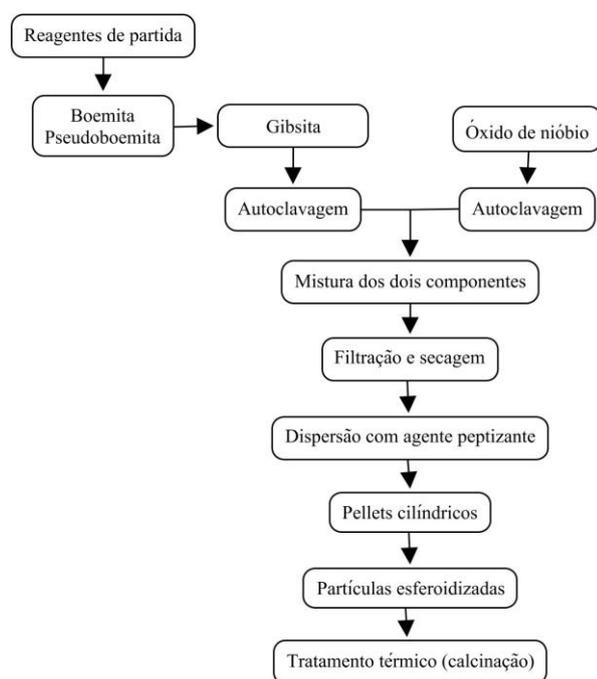


Figura 1 – Fluxograma das etapas de síntese do suporte por mistura física.

2.1.1 - Síntese do hidróxido precursor.

A síntese do hidróxido de alumínio precursor $\text{AlO}(\text{OH})$ é obtida pela reação de cloreto de alumínio hexa-hidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com hidróxido de sódio (NaOH) em quantidades estequiométricas e com controle de temperatura, pH e agitação mecânica. Desta reação obteve-se um sólido branco de aspecto arenoso.

O produto foi filtrado ainda quente (60°C) a vácuo e lavado em um funil de Büchner com 6L de H_2O destilada quente (aproximadamente 80°C) recolhendo alíquotas da lavagem a cada 2L para posterior análise e leitura de pH.

Após a lavagem, assegurou-se a retirada de todo o líquido de lavagem do filtrado e este foi secado em estufa a 50°C por cerca de 12 horas. A seguir selecionou-se granulometricamente o material em peneira com abertura de malha de 0,150mm.

2.1.2 - Síntese da gibsita.

Para a síntese da gibsita foi utilizada uma variação do processo Bayer. Esta reação procede-se com a temperatura controlada por um banho termostático a 75°C sob agitação mecânica constante de 600 rpm e adição de um agente precipitante (dióxido de carbono - CO₂). O fim desta reação é determinado quando se atinge o pH de 10,8 que é ideal para a formação de cristais bem definidos e obtenção de um maior rendimento. Neste pH observa-se a precipitação do sólido branco que é filtrado e lavado até a eliminação de íons remanescentes de sódio por ele ser um contaminante do produto.

Esta síntese fornece cerca de 80g de material seco.

Selecionou-se o sólido granulometricamente em peneiras com abertura de malhas de 0,073mm, 0,045mm e 0,038mm antes do seu uso na próxima etapa.

2.1.3 – Autoclavagem.

O óxido de nióbio precursor HY-340, gentilmente cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), é submetido à ação de uma solução de ácido oxálico e transferido para uma autoclave de 180mL. A gibsita é misturada com uma solução de ácido nítrico e colocada em uma autoclave de 670mL. Estas foram colocadas em estufa a uma temperatura de 170°C por 4 horas, gerando uma alta pressão sobre os materiais. Após o término do processo, filtrou-se os sólidos, seguindo-se secagem em estufa a 50°C por 24 horas.

2.1.4 - Moldagem, esferoidização e calcinação.

O óxido de nióbio e a gibsita já autoclavados foram colocados em um misturador tipo V da marca Treu de capacidade 4/2L por 20 minutos.

As misturas desses materiais foram realizadas com diferentes teores massa/massa (10%, 20% e 30%) de óxido de nióbio em gibsita.

Cada mistura de sólidos foi colocada em um moinho com almofariz e pistilo da marca Marconi modelo MA 590 e foi utilizado um agente peptizante (solução de clorohidróxido de alumínio) para conferir uma maior homogeneização da mistura. Após esta etapa, a mistura destes sólidos foi transferida para uma extrusora de acrílico com 14cm de comprimento para produzir pellets cilíndricos de diâmetro 0,6mm. Estes pellets foram secados em estufa a 50°C por 24 horas e quebrados em peneiras com abertura de malhas de 1mm e 0,50mm.

As partículas com granulometria intermediária foram submetidas ao processo de esferoidização por atrito ao ar a fim de se obter partículas mais esféricas para uma maior acomodação destas no propulsor.

Após esta etapa, as partículas já esferoidizadas foram submetidas à calcinação a 600°C durante um período de 5 horas e posteriores caracterizações.

2.2 - Síntese dos suportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ por impregnação.

A rota utilizada para a preparação do suporte pela metodologia da impregnação segue o fluxograma apresentado na figura 2 e será discutida a seguir.

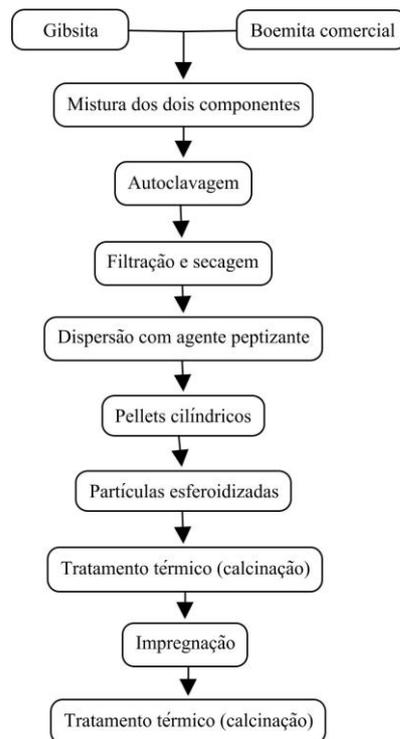


Figura 2 – Fluxograma das etapas de síntese por impregnação.

2.2.1 – Síntese da gibsita.

A gibsita utilizada foi sintetizada segundo a metodologia descrita no item 2.1.2.

2.2.2 – Autoclavagem.

A gibsita e uma boemita comercial (Catapal-A) foram colocadas em um misturador tipo V da marca Treu com capacidade 4/2L por 20 minutos. Após esta etapa, esta mistura foi submetida à ação de uma solução de ácido nítrico e transferida para uma autoclave de 670mL. Esta foi colocada em uma estufa a 170°C por 4 horas. Após o término do processo, filtrou-se e secou-se em estufa a 50°C por 24 horas.

2.2.3 – Moldagem, esferoidização e calcinação.

A mistura de sólidos já autoclavada foi transferida para um moinho com almofariz e pistilo da marca Marconi modelo MA 590 e foi utilizado um agente peptizante (solução de ácido acético) para conferir uma maior homogeneização desta mistura. Ao término do processo, o sólido foi transferido para uma extrusora de acrílico com 14cm de comprimento para produzir pellets cilíndricos de diâmetro de 0,6mm. Estes pellets foram secos em estufa a 50°C por 24 horas e quebrados em peneiras com abertura de malhas de 1mm e 0,50mm.

As partículas com granulometria intermediária foram submetidas ao processo de esferoidização por atrito ao ar.

Após esta etapa, as partículas já esferoidizadas foram submetidas à calcinação a 600°C durante um período de 5 horas.

2.2.4 – Impregnação com solução de NbCl_5 e calcinação.

O suporte alumina foi impregnado com uma solução alcoólica de NbCl_5 . Para isto, adicionou-se a alumina em um balão do evaporador rotativo da marca Marconi modelo MA120, cerca de 9,60mL da solução alcoólica de pentacloreto de nióbio e 470,4mL de etanol, para que ao final obtenha-se um suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teor de 10% em massa de nióbia. Foram preparados dois suportes com tempos de contato distintos, de 1 hora e de 18 horas, com a solução. Após este período, o meio foi aquecido a 60°C sob vácuo até a quase secura da alumina impregnada. A seguir o material foi secado em estufa a 50°C por 12 horas. Terminando esta etapa, o suporte impregnado sofreu tratamento térmico a 600°C por 5 horas e encaminhado para caracterizações.

2.3 – Caracterização dos suportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

As características dos materiais e suas composições estão sendo determinadas por difratometria de raios-X (DRX), volumetria de nitrogênio pelo método BET, volumetria de mercúrio (Hg), microscopia eletrônica de varredura (MEV), dinamometria, picnometria a hélio e espectrometria de emissão atômica (ICP-AES).

2.3.1 – Difratometria de raios-X (DRX).

Difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica onde a amostra recebe um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido. Estes raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia, geralmente um elétron, é desacelerada rapidamente. Quando os átomos do composto bloqueiam estes feixes, ocorre o fenômeno da difração. Através do ângulo de difração (theta) é possível calcular por meio da Lei de Bragg, a distância entre os átomos no cristal e assim descobrir sua estrutura cristalina. A figura 3 ilustra a difração de raios-X.

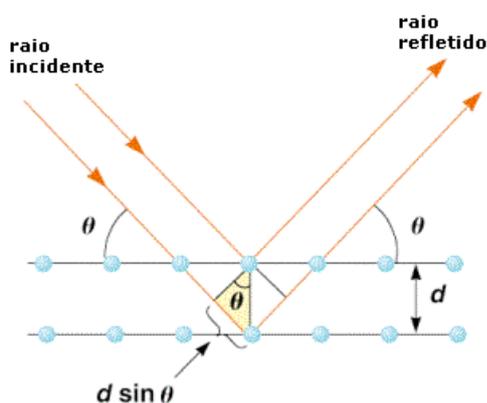


Figura 3 – Fenômeno da difração de raios-X.

A equação da lei de Bragg é apresentada a seguir:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

em que:

n – número inteiro;

λ – comprimento de onda da radiação incidente;

d – distância entre os planos atômicos;

θ – ângulo de incidência.

Cada material possui um ângulo de difração diferente o que torna possível a determinação de sua constituição. Materiais bastante cristalinos refletem melhor os feixes de raios-X, produzindo picos bem definidos e com intensidades maiores no difratograma, que é um gráfico obtido quando se plota o ângulo 2θ em relação à intensidade. Já materiais amorfos, pouco cristalinos ou com dimensão inferior a 1Å geram picos com bases mais largas e intensidades mais baixas por esta técnica.

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X da marca Phillips modelo PW1830. As condições estabelecidas para a obtenção dos difratogramas foram: radiação $\text{CuK}\alpha$ obtida em 40 kV com corrente de filamento em 25A, varredura com passo angular de $0,05^\circ$ nos intervalos de medição de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

2.3.2 – Volumetria de N_2 .

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.

2.3.3 – *Picnometria a hélio.*

Para a determinação da densidade real dos suportes modificados utilizou-se a técnica da picnometria a He. A densidade ou massa específica é definida como a razão entre a massa e o volume ocupado pelo material. Através dos métodos usuais não é possível encontrar o valor real desta grandeza, pois no cálculo de volume são incluídos os espaços vazios ou poros deste sólido, sendo denominada densidade aparente. Nesta técnica utiliza-se o hélio, pois além deste ser um gás inerte, ele penetra facilmente nos poros do material, devido ao pequeno tamanho de seu átomo.

O picnômetro a hélio consiste em duas câmaras de volumes conhecidos, a câmara da amostra e uma câmara de expansão ligada por uma válvula de expansão. A câmara da amostra é então pressurizada até uma pressão P1 e a válvula de expansão é aberta repetidas vezes, ocorrendo um abaixamento para uma pressão P2. O volume da amostra pode então ser calculado pela seguinte equação:

$$V = V_{cel} - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (2)$$

em que:

V – volume da amostra;

V_{cel} – volume da câmara da amostra;

V_e – volume da câmara de expansão.

O cálculo de densidade real foi feito pelo próprio equipamento da marca Quantachrome modelo Ultrapyc 1200e.

2.3.4 – Volumetria de mercúrio.

A técnica de volumetria de Hg tem como objetivo a determinação do volume e da distribuição de poros de um material. De acordo com a classificação adotada pela IUPAC, estes poros são classificados por seus diâmetros médios. O porosímetro é um equipamento projetado para aplicar uma pressão controlada de mercúrio sobre a amostra e registrar o volume de penetração nos poros. O aumento gradativo da pressão provoca a penetração do mercúrio em poros de diâmetro cada vez menor até se atingir o limite do equipamento (até aproximadamente 64 Å). O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome modelo PoreMaster GT.

2.3.5 – Espectrometria de emissão atômica (ICP-AES).

A espectrometria de emissão atômica é uma técnica utilizada para determinação quantitativa de metais. O princípio fundamental desta técnica consiste na ionização dos elementos analisados pelo plasma indutivo do gás argônio. Durante este processo, a luz emitida é filtrada e separada por região do espectro. Cada região está relacionada a uma transição eletrônica e as intensidades luminosas são medidas, sendo proporcionais à concentração do elemento. Esta análise foi efetuada em um espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES radial) da marca Spectro modelo Arcos – SOP. Foi utilizado um comprimento de onda para nióbio de 309,718nm.

2.3.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica importante para se analisar as características morfológicas dos materiais. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JMS 5310.

2.3.7 – Dinamometria.

Esta técnica consiste em submeter os “pellets” esferoidizados de alumina à compressão por um êmbolo, com taxa aproximadamente constante de aumento de carga até a ruptura do mesmo. Por se tratar de uma partícula esferoidizada, a força aplicada neste ensaio é dada em unidades de força (N, kgf etc.). A metodologia conduzida nesta análise é baseada na norma ASTM D4179-01 denominada “Standard Test Method for Single Pellet Crush Strength of Formed Catalyst Shapes”. O equipamento utilizado é um dinamômetro da marca Chatillon, modelo DFIS-50.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os materiais obtidos através da metodologia da mistura física foram denominados de acordo com o teor percentual em massa de óxido de nióbio, sendo M10AlNbE/11, M20AlNbE/11 e M30AlNbE/11 os suportes com 10%, 20% e 30% respectivamente. Os suportes obtidos por impregnação foram denominados adotando-se o critério do tempo de contato com a solução de pentacloreto de nióbio e de teor de nióbio, sendo eles I10AlNbE-01 e I10AlNbE-18 os suportes com tempo de contato de 1 hora e 18 horas respectivamente e teor de nióbia de 10%.

3.1 – Caracterização dos suportes por mistura física.

Os suportes alumina-nióbia, bem como suporte alumina e nióbia puros, foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. A figura 4 mostra uma micrografia dos materiais obtidos com um aumento de 100 vezes.

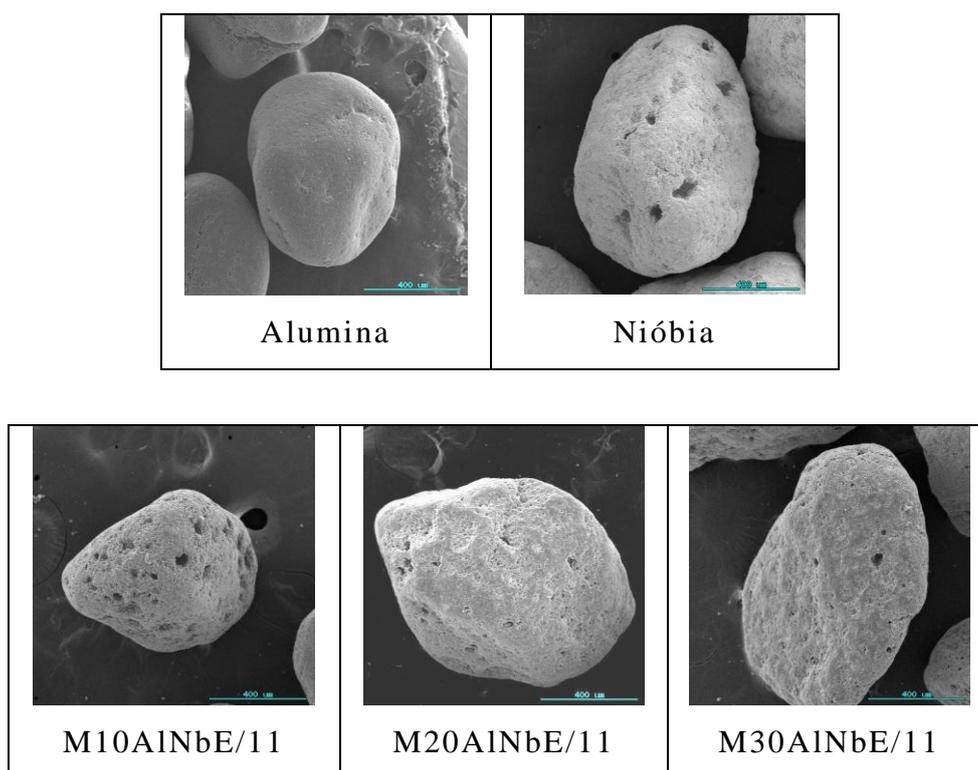


Figura 4 – Micrografia obtida por MEV com aumento de 100 vezes após tratamento térmico a 600°C.

Através da análise das imagens obtidas por MEV, podemos observar que a adição da nióbia na alumina gerou macroporos na superfície deste suporte que não podem ser vistos na alumina pura, mas que estão presentes na nióbia pura.

A figura 5 apresenta as micrografias obtidas dos materiais com um aumento de 2000 vezes.

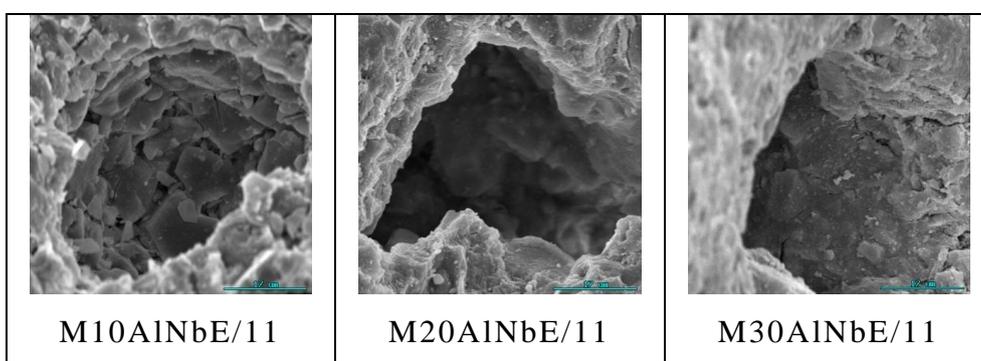
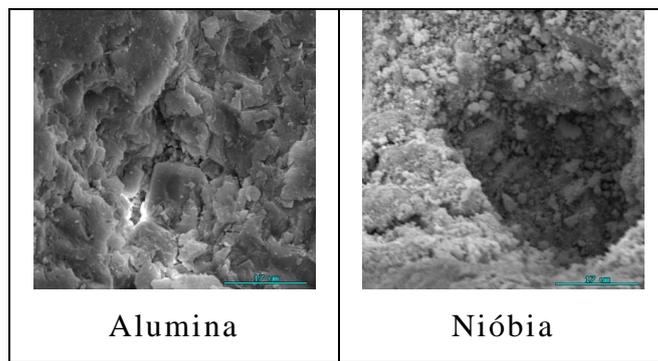


Figura 5 – Micrografia obtida por MEV com aumento de 2000 vezes após tratamento térmico a 600°C.

Através de um maior aumento, podemos ver com mais detalhes os efeitos da adição de nióbia. Pelas imagens vemos que a adição de nióbia tornou o material mais homogêneo, sendo cada vez mais difícil diferenciar a fase mais amorfa do óxido de nióbio da fase cristalina característica da gibsita. Em um teor de nióbia mais baixo (10%), ainda é possível observar os cristais hexagonais característicos da gibsita⁽³⁾ que ficam menos perceptíveis a medida que aumentamos o teor de nióbio na amostra. Isto significa que, a nióbia deve estar fazendo um papel de ligante e que na amostra 10%, por possuir menos nióbia, os cristais de gibsita ficam mais evidentes.

Para a confirmação da composição dos suportes sintetizados, utilizou-se a técnica de difratometria de raios-X. Os difratogramas dos suportes por mistura física foram comparados com os difratogramas de

alumina e nióbia pura. A figura 6 apresenta os difratogramas obtidos destes materiais.

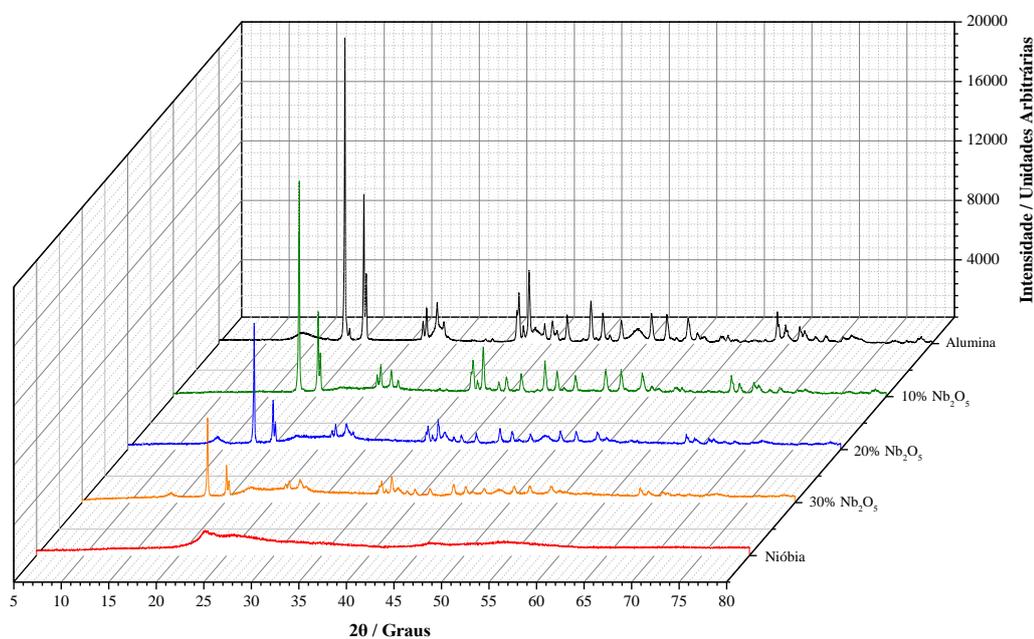
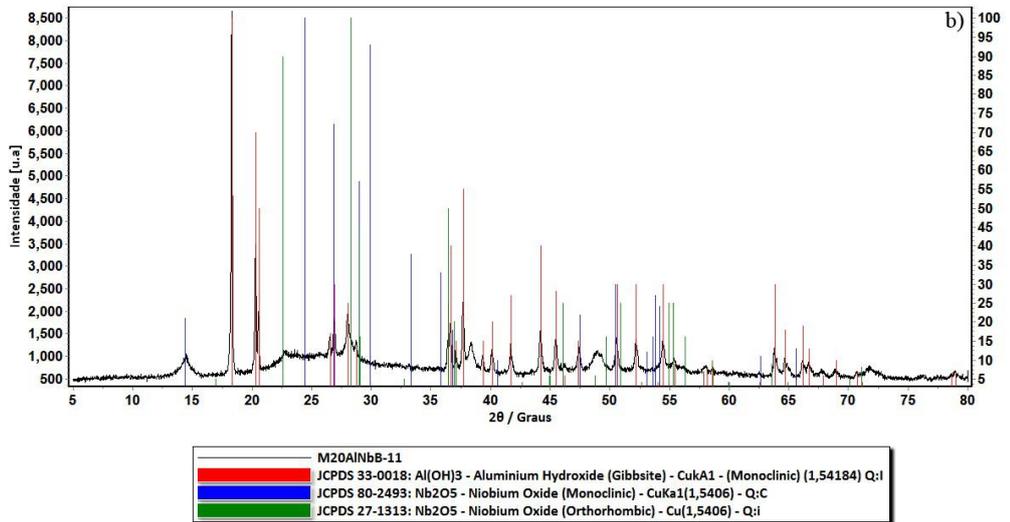
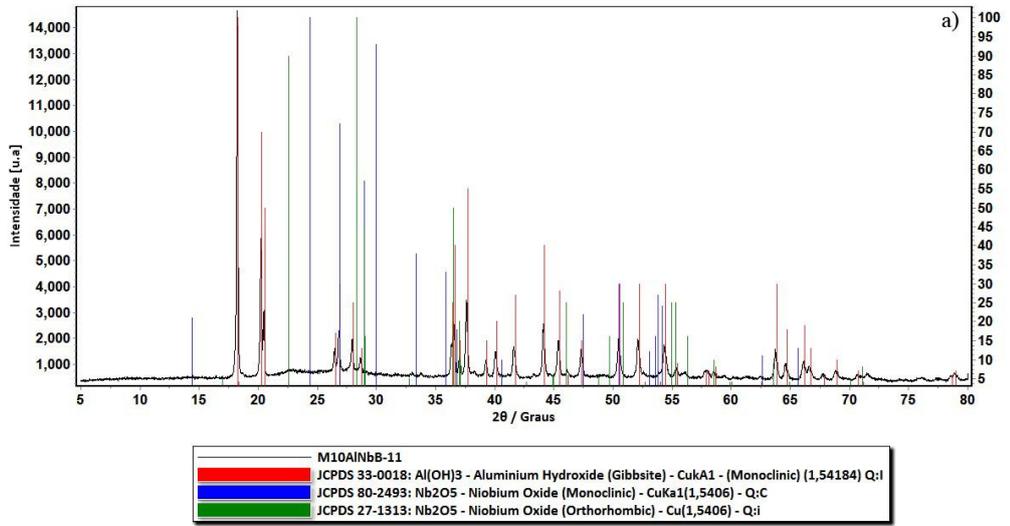


Figura 6 – Difratogramas de raios-X da alumina, nióbia e dos suportes por mistura física.

Podemos observar por meio deste difratograma que a intensidade da nióbia é muito baixa, evidenciando seu caráter praticamente amorfo aos raios-X. Vemos também que o aumento do teor de nióbia na alumina acarreta uma gradual diminuição da intensidade provocada pela fase mais amorfa.

Os suportes alumina-nióbia também foram analisados individualmente para identificação de seus componentes.

A figura 7 mostra os difratogramas obtidos dos materiais antes do tratamento térmico.



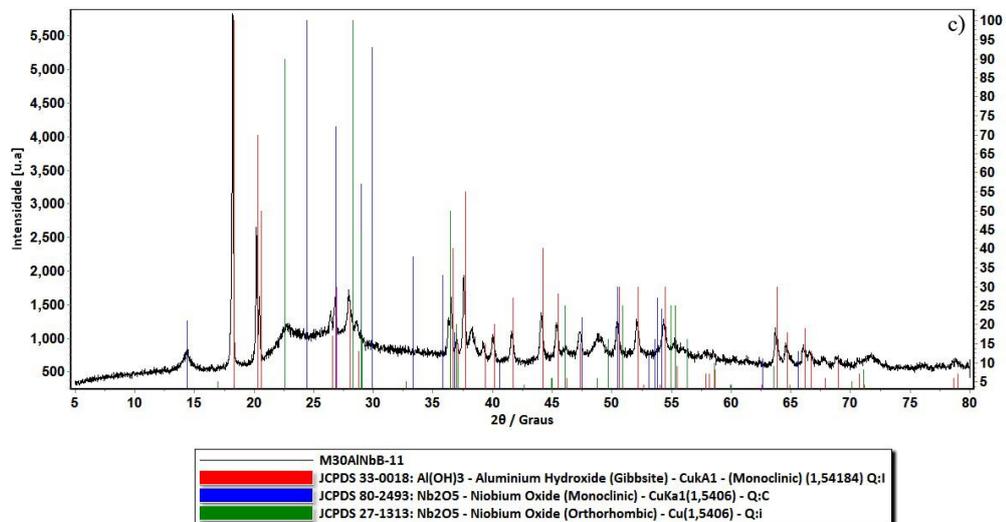


Figura 7 – Difractogramas de raios-X dos suportes alumina-nióbia:
a) 10% de nióbia b) 20% de nióbia e c) 30% de nióbia

Uma das técnicas de identificação do produto é comparar as fichas JCPDS existentes com o difratograma obtido. Pelas localizações das intensidades apresentadas sabe-se que estas são compatíveis com as fichas JCPDS 33-0018, JCPDS 80-2493 e JCPDS 27-1313 e, portanto, identifica-se que as amostras são constituídas por gibsite e óxido de nióbio com estruturas cristalinas monoclinica e ortorrômbica.

Outra caracterização efetuada nos materiais foi a volumetria de nitrogênio. A tabela 1 apresenta os valores obtidos de área específica, diâmetro médio de poros e volume de poros.

Tabela 1 – Resultados obtidos por volumetria de N₂.

Amostra	Área Específica (m².g⁻¹)	Volume de poros (cm³.g⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
Alumina	180	0,25	56
Nióbia	15	0,05	114
M10AlNbE/11	128	0,17	51
M20AlNbE/11	135	0,20	56
M30AlNbE/11	137	0,19	55

Pelos resultados obtidos, vemos que a alumina apresenta uma alta área específica o que é característica das aluminas de transição, apresentando valores superiores a 100m²/g⁽⁴⁾. O aumento gradual do teor da nióbia, um composto que apresentou baixa área específica, praticamente não alterou a área específica dos suportes modificados. Nota-se também, que não houve alteração no volume de poros e no diâmetro médio de poros dos materiais, apresentando valores muito próximos.

Para a determinação da densidade real dos suportes e da resistência mecânica à compressão, foram efetuadas as técnicas de picnometria a hélio e dinamometria. A tabela 2 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 2 – Valores de densidade real e resistência à compressão.

Amostra	Densidade Real (g.cm⁻³)	Resistência Mecânica (N)
Alumina	3,35	5,4
Nióbia	5,01	2,5
M10AlNbE/11	3,29	3,7
M20AlNbE/11	3,43	7,1
M30AlNbE/11	3,48	5,9

A partir dos resultados apresentados na tabela 2 podemos afirmar que os suportes modificados com mais de 10% de Nb₂O₅ apresentam uma maior resistência à compressão, fator muito importante devido às severas condições em que o suporte será submetido no propulsor, sendo o suporte com um teor de nióbio de 20% aquele que apresentou o resultado mais elevado. Ainda a partir da tabela podemos constatar que houve um pequeno aumento na densidade real dos suportes modificados em relação à alumina devido à adição da nióbia.

Para a determinação do volume e distribuição de poros utilizou-se a técnica da porosimetria de mercúrio. A tabela 3 apresenta os resultados de volume de macroporos das amostras.

Tabela 3 – Resultados de volume de poros por volumetria de Hg.

Amostra	Volume de poros (cm³.g⁻¹)
Nióbia	0,58
M10AlNbE/11	0,55
M20AlNbE/11	0,53
M30AlNbE/11	0,54

Pelos resultados obtidos, podemos afirmar que praticamente não houve mudanças no volume de poros (o equipamento apresenta uma imprecisão de 10%) entre a nióbia pura e os suportes com diferentes teores de nióbio.

A figura 8 mostra o gráfico de distribuição de poros dos materiais.

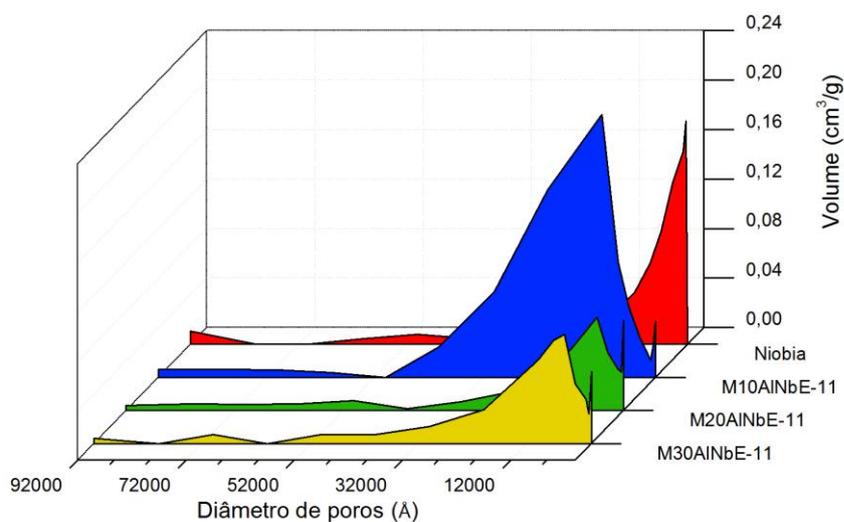


Figura 8 – Distribuição de poros por volumetria de mercúrio.

A partir do gráfico da distribuição de poros dos materiais, podemos observar que as amostras apresentam uma semelhança no volume de poros entre os diâmetros de 92000Å a 30000Å. Também observamos que os suportes modificados possuem um grande volume de poros concentrados na região com diâmetro em torno de 20000Å, sendo o suporte M10AlNbE-11 aquele com o maior volume de poros nesta faixa. A nióbia pura foi o material que apresentou o maior volume de poros com diâmetros inferiores a 10000Å. O aumento do teor de nióbio reduziu o volume de poros com diâmetro abaixo de 20000Å nas amostras M20AlNbE-11 e M30AlNbE-11, sendo que estas apresentaram uma distribuição porosa bem semelhante. A presença de um volume elevado de macroporos é uma característica muito importante para fins propulsivos. Os gases formados durante a decomposição da hidrazina precisam de uma via de escape, sendo os macroporos os grandes responsáveis por essa dissipação.

Os teores teóricos e reais de óxido de nióbio foram comparados. A tabela 4 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4 – Valores teóricos e reais de nióbia.

Amostra	Composição	Composição real			
	teórica (%Nb ₂ O ₅)	Resultado 1 (%Nb)	Resultado 2 (%Nb)	Média (%Nb)	(%Nb ₂ O ₅)
M10AlNbE-11	10	6,94	6,98	6,96	10
M20AlNbE-11	20	14,01	13,95	13,98	20
M30AlNbE-11	30	19,89	20,09	19,99	29

Como pode ser observado, as composições reais dos suportes modificados sintetizados pela metodologia da mistura física, obtidos pela técnica de ICP-AES, são coerentes com os valores teóricos calculados antes da preparação desses materiais.

3.2 - Caracterização dos suportes por impregnação.

As amostras preparadas pela metodologia da impregnação foram analisadas pela técnica de ICP-AES para comparação entre os teores teóricos calculados e os teores reais. A tabela 5 apresenta estes valores.

Tabela 5 – Valores teóricos e reais de nióbia.

Amostra	Composição	Composição real			
	teórica (%Nb ₂ O ₅)	Resultado 1 (%Nb)	Resultado 2 (%Nb)	Média (%Nb)	(%Nb ₂ O ₅)
I10AlNbE-01	10	5,80	5,88	5,84	8,35
I10AlNbE-18		6,11	6,15	6,13	8,77

A partir dos dados apresentados na tabela 5 pode-se verificar que o tempo de contato entre o suporte e a solução não afetou significativamente o teor de nióbia. A pequena diferença entre as

porcentagens teóricas e reais de nióbia mostra que elas são coerentes entre si.

4 – CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que o suporte modificado alumina-nióbia se mostra promissor para ser empregado juntamente com irídio na reação catalítica de decomposição da hidrazina. Por meio das caracterizações realizadas, vemos que não houve grandes alterações em certas características como densidade real, diâmetro médio de poros, volume de poros, entre outras, quando comparamos o suporte alumina com a alumina-nióbia. No entanto, a adição da nióbia promoveu o surgimento de macroporos na estrutura desta alumina e um aumento na resistência mecânica à compressão, o que elevará a vida útil deste suporte no propulsor. Estas propriedades por si só já são suficientes para justificar o desenvolvimento deste novo suporte, mas outras características como resistência térmica e decomposição da hidrazina juntamente com irídio só poderão ser estudadas através de testes em propulsores, o que não é o objetivo deste trabalho.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. FIGUEIREDO, C. M. C., MORGADO JR., E., MOURE, G. T. Aluminas cataliticamente ativas e suportes de catalisadores: dez anos de pesquisa. **Boletim Técnico da PETROBRAS**, Rio de Janeiro, v. 40, n. 2/4, p. 67-78, abr./dez. 1997.
2. KITANO, T., SHISHIDO, T., TANAKA, T., TERAMURA, K. Generation of Brønsted Acid Over Alumina-Supported Niobia

Calcined at High Temperatures. **Springer Science+Business Media**, LLC 2010.

3. SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H., TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104-114, 2000.
4. VIEIRA COELHO, A. C., SOUZA SANTOS, H., KIYOHARA, P. K., PINTO MARCOS, K. N., SOUZA SANTOS, P. Surface Area, Crystal Morphology and Characterization of Transition Alumina Powders from a New Gibbsite Precursor. **Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 183-189, 2007.
5. YAN, L., YIFEI, Z., FANGFANG, C., CHAO, Y., YI, Z. Polymorphic Transformation of Aluminum Hydroxide Precipitated from Reactive $\text{NaAl(OH)}_4 - \text{NaHCO}_3$ Solution. **Crystal Growth & Design**, Beijing, China, p. 1208-1214, Nov. 2011.