

## **NOVOS CATALISADORES SUPORTADOS EM ALUMINA- NIÓBIA PARA USO NA PROPULSÃO DE SATÉLITES**

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

Hélia Maria Araujo Lopes (EEL - USP, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: helia@lcp.inpe.br

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

Julho de 2013

## **RESUMO**

O óxido de alumínio é utilizado na catálise como suporte para catalisadores por possuir características amplamente desejáveis para as condições nas quais ocorrem as reações catalíticas. O grupo de catálise do LCP/INPE desenvolveu uma alumina semelhante àquela produzida pela agência espacial americana, e utilizando os conhecimentos adquiridos, propôs desenvolver uma padronização na metodologia de síntese do suporte alumina, visando melhorias na reação catalítica.

## Lista de Figuras

Figura 1: Esquema do sistema reacional da síntese do hidróxido precursor. ....	4
Figura 2: Esquema do sistema reacional da síntese da gibsita. ....	6
Figura 3: Fenômeno da difração de raios-X. ....	7
Figura 4: Consumo de CO <sub>2</sub> e variação do pH durante o teste 1 efetuado por 63 horas de reação e pH final 8,7. ....	11
Figura 5: Consumo de CO <sub>2</sub> e variação do pH durante as primeiras 29 horas de reação do teste 1. ....	12
Figura 6: Consumo de CO <sub>2</sub> e variação do pH do teste 2 em 29 horas de reação e pH final 10,8, sem interrupções noturnas ....	13
Figura 7: Consumo de CO <sub>2</sub> e variação de pH do teste 3 em 34 horas de reação em solução contendo somente NaOH. ....	15
Figura 8: Consumo de CO <sub>2</sub> e variação do pH durante o teste 4 efetuado por aproximadamente 70 horas de reação, com pH final 8,7. ....	16
Figura 9: Consumo de CO <sub>2</sub> e variação do pH durante as primeiras 29 horas de reação do teste 4. ....	17
Figura 10: Consumo de CO <sub>2</sub> e variação do pH do teste 5 em 29 horas de reação e pH final 10,8. ....	18
Figura 11: Comparação das curvas de consumo do CO <sub>2</sub> entre os testes realizados. ....	20
Figura 12: Comparação das curvas de pH entre os testes realizados. ....	21
Figura 13: DRX da amostra coletada no teste 1 após 63 horas de reação e pH 8,7, após secagem a 50°C por 24 horas. ....	22
Figura 14: DRX da amostra coletada no teste 2 após 29 horas de reação e pH 10,8, após secagem a 50°C por 24 horas. ....	22
Figura 15: DRX da amostra coletada no teste 3 após a evaporação da água-mãe. ....	23

Figura 16: DRX da amostra coletada no teste 4 após 70 horas de reação e pH 8,7, após secagem a 50°C por 24 horas.....	24
Figura 17: DRX da amostra coletada no teste 5 após 29 horas de reação e pH 10,8, após secagem a 50°C por 24 horas.....	24
Figura 18: MEV dos materiais obtidos nos testes 1, 2, 4 e 5, com aumento de 1000 vezes. ....	25
Figura 19: MEV dos materiais obtidos nos testes 1, 2, 4 e 5 com aumento de 2000 vezes. ....	26
Figura 20: MEV dos materiais obtidos nos testes 1, 2, 4 e 5 com aumento de 5000 vezes. ....	27

## Sumário

1. Introdução .....	1
2. Materiais e métodos.....	3
2.1. Síntese do hidróxido de alumínio precursor .....	3
2.1.1. Método original .....	3
2.1.2. Método modificado .....	4
2.2. Síntese da gibsita.....	5
2.2.1. Método original .....	5
2.2.2. Método modificado .....	5
2.3. Técnicas de caracterização .....	6
2.3.1. Difratomia de raios-X (DRX).....	6
2.3.2. Volumetria de N <sub>2</sub> .....	8
2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	8
2.4. Metodologia de preparação .....	8
3. Resultados .....	10
3.1 Testes .....	10
3.1.1. Teste 1 .....	10
3.1.2. Teste 2 .....	13
3.1.3. Teste 3 .....	14
3.1.4. Teste 4 .....	16
3.1.5. Teste 5 .....	18
3.1.6. Comparação entre os testes realizados .....	19
3.2. Resultados das análises por difratometria de raios-X (DRX) ..	21
3.3. Resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	25
3.4. Resultados das análises por volumetria de N <sub>2</sub> .....	27
Conclusões .....	28
Referências bibliográficas.....	31

## 1. Introdução

O nome dado a diversos óxidos de alumínio obtidos após a desidratação de seus hidróxidos é alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Os hidróxidos precursores são classificados de acordo com suas estruturas cristalinas. Os tri-hidróxidos  $\text{Al}(\text{OH})_3$  são encontrados na natureza e são denominados gibbsite, bayeryta e nordstrandita. Já os mono-hidróxidos  $\text{AlO}(\text{OH})$  não existem naturalmente e são boemita, diáspora e a pseudoboemita. A classificação dos hidróxidos de alumínio segue a nomenclatura alemã. <sup>(1)</sup>

O óxido de alumínio possui 7 fases de transição que são: Chi ( $\chi$ ), Delta ( $\delta$ ), Eta ( $\eta$ ), Gama ( $\gamma$ ), Kapa ( $\kappa$ ), Rho ( $\rho$ ) e Teta ( $\theta$ ) e uma fase estável denominada alfa ( $\alpha$ ). Este composto estável é obtido a partir de todos os tipos de hidróxidos de alumínio após tratamento térmico a temperaturas acima de  $1000^\circ\text{C}$ .

A alumina possui características adequadas para servir como suporte para os catalisadores e é amplamente utilizada com esta finalidade. Encontra-se na literatura diversos trabalhos mostrando que propriedades texturais e mecânicas, tais como porosidade, área específica e resistência mecânica à compressão são, importantes para se obter um bom suporte.

Desde a década de 60 utilizam-se catalisadores irídio/alumina para a decomposição da hidrazina em micropropulsores. Para este fim os suportes de alumina, além das características enumeradas acima, devem apresentar uma grande resistência térmica. Isto porque os suportes dos catalisadores são submetidos a grandes variações de temperatura em um curto período de tempo.

Buscando melhorar estas propriedades, iniciou-se este trabalho com uma investigação e desenvolvimento de um novo suporte modificado de alumínio-nióbia através da adição do óxido de nióbio à alumina. Porém

novas demandas reconduziram o projeto à modificação e padronização da síntese de gibsita.

Com esta mudança os novos objetivos do projeto são: mudanças a serem introduzidas no sistema reacional, avaliação do consumo de CO<sub>2</sub> em função do tempo para a síntese de gibsita, verificar a repetibilidade das curvas de consumo de CO<sub>2</sub> e pH durante as sínteses realizadas e determinar o tempo necessário para se obter exclusivamente gibsita.

## **2. Materiais e métodos**

### **2.1. Síntese do hidróxido de alumínio 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 ( $\text{NaOH}$ ) em quantidades estequiométricas e com controle de temperatura, pH e agitação mecânica.

#### **2.1.1. Método original**

Prepara-se uma solução com 415g de cloreto de alumínio hexa-hidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dissolvido em água destilada, avolumada para 800mL e posteriormente filtrada para remoção de impurezas. Também prepara-se uma solução contendo 206g de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) dissolvido em água destilada e avolumada para 500mL.

A solução de hidróxido de sódio é colocada em um reator encamisado com banho termostático, temperatura controlada de  $65^\circ\text{C}$  e agitação de 600 rpm. Após a estabilização da temperatura inicia-se a adição da solução de cloreto de alumínio, com o auxílio de um béquer com volume de 100mL. Após a adição mede-se o pH e adiciona-se mais uma porção de 100mL, repetindo as adições até o final da solução de cloreto de alumínio. A solução resultante fica por 2 horas em repouso obtendo-se um sólido branco de aspecto arenoso.

O produto é filtrado ainda quente ( $60^\circ\text{C}$ ) a vácuo e lavado em um funil de Büchner com 6L de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, aquecida a  $80^\circ\text{C}$ , recolhendo-se alíquotas da lavagem a cada 2L para leitura de pH. Após a lavagem, assegura-se a retirada de todo o líquido de lavagem do precipitado e este é secado em estufa a  $50^\circ\text{C}$  por cerca de 12 horas. A seguir seleciona-se granulometricamente o material em peneira com abertura de malha de 0,150mm.

### 2.1.2. Método modificado

Foi preparada uma solução com 415g de cloreto de alumínio hexahidratado ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dissolvido em água destilada, avolumada para 800mL e posteriormente filtrada para remoção de impurezas. Também foi preparada uma solução contendo 206g de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) dissolvido em água destilada e avolumada para 500mL.

A solução de hidróxido de sódio foi colocada em um reator encamisado com banho termostático, temperatura controlada de  $65^\circ\text{C}$  e agitação de 600 rpm. Após a estabilização da temperatura iniciou-se a adição da solução de cloreto de alumínio com auxílio de uma bomba peristáltica, com vazão de 0,8 L/h. As reações foram efetuadas durante 1 hora e, após 2 horas de repouso ao final da adição da solução de cloreto de alumínio, obteve-se um sólido branco de aspecto arenoso. O esquema reacional está apresentado na Figura 1.

O produto foi filtrado ainda quente ( $60^\circ\text{C}$ ) a vácuo e lavado em um funil de Büchner com 10L de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada, aquecida a  $80^\circ\text{C}$ , recolhendo-se alíquotas da lavagem a cada 2L para posterior leitura de pH. Após a lavagem, o produto sólido obtido ( $\text{AlOOH}$ ), precursor utilizado na síntese da gibsitá, estava pronto para emprego nas operações seguintes.

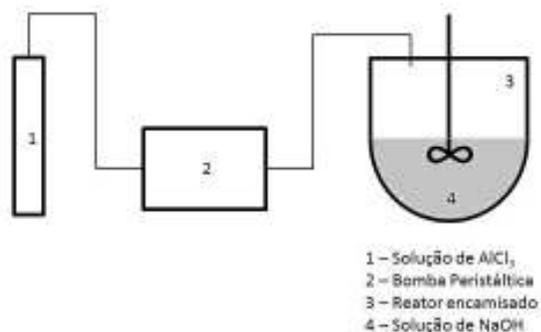


Figura 1: Esquema do sistema reacional da síntese do hidróxido precursor.

## **2.2. Síntese da gibsita**

### **2.2.1. Método original**

Prepara-se uma solução com 134g de hidróxido de sódio avolumada para 600mL, colocando-a dentro de um reator encamisado. O reator possui sua temperatura controlada por um banho termostático a 80°C. Quando a solução dentro do reator atinge 75°C, sob agitação mecânica constante de 800 rpm, adiciona-se lentamente 100g do hidróxido de alumínio precursor. Ao término da adição do hidróxido precursor inicia-se a adição de um agente precipitante (dióxido de carbono - CO<sub>2</sub>), a uma vazão de 48 mL/min, sob a superfície do meio reacional.

O fim desta reação é determinado quando se atinge o pH de 10,8. Neste pH observa-se a precipitação do sólido branco que é filtrado e lavado com 20L de água destilada aquecida a 80°C, até a eliminação de íons remanescentes de sódio por ele ser um contaminante do produto. Esta síntese fornece cerca de 80g de material seco. Seleciona-se o sólido granulometricamente em peneiras com abertura de malhas de 0,075mm, 0,045mm e 0,038mm antes do seu uso.

### **2.2.2. Método modificado**

O método modificado da síntese foi efetuado com a preparação de uma solução aquosa utilizando 162g de hidróxido de sódio (NaOH) avolumada para 600mL. Esta solução foi introduzida em um béquer com temperatura controlada a 75°C, sob agitação mecânica constante. O material precursor constituído por AlOOH (cuja preparação foi descrita anteriormente no item 2.1.2) foi dividido em quatro partes. Após a solução de NaOH ter atingido 75°C, o precursor hidróxido de alumínio (AlOOH) foi adicionado ao béquer em porções com intervalos de 5 minutos, de tal forma que as quatro partes mencionadas anteriormente fossem introduzidas. Após o término da adição do material precursor (AlOOH), a solução resultante foi

colocada em um reator encamisado (Figura 2), resultando, após 12 horas de repouso, em uma solução translúcida. A seguir, foi iniciada a adição do agente precipitante dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), com uma vazão de 48 mL/min e agitação no interior do reator de 400 rpm constantes.

Ao final, o material sólido obtido após filtração foi lavado com 20 litros de água destilada aquecida a  $70^\circ\text{C}$ .

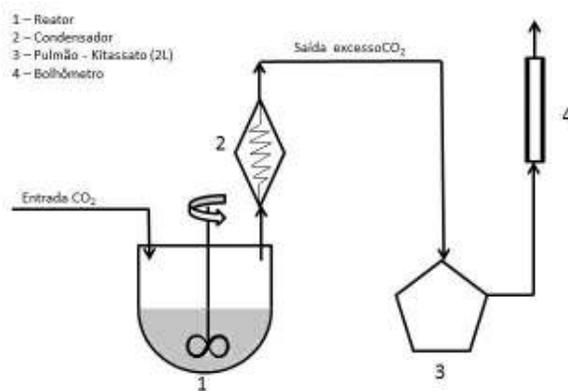


Figura 2: Esquema do sistema reacional da síntese da gibsita.

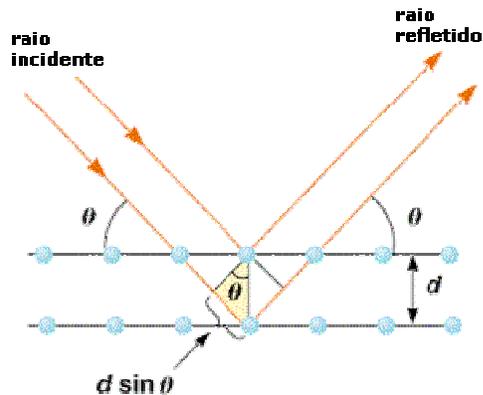
### 2.3. Técnicas de caracterização

As características dos materiais e suas composições estão sendo determinadas por difratometria de raios-X (DRX), volumetria de nitrogênio pelo método BET e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

#### 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:

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

em que:

n – número inteiro;

$\lambda$  – comprimento de onda da radiação incidente;

d – distância entre os planos atômicos;

$\theta$  – 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 2 thetas 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 $\text{N}_2$**

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 em função da 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. Todos os cálculos foram realizados pelo próprio software do equipamento da marca Quantachrome modelo Nova 1000.

### **2.3.3. 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.

## **2.4. Metodologia de preparação**

Neste estudo foram realizadas quatro sínteses de gibsita (teste 1, 2, 4 e 5) e uma reação  $\text{NaOH} \times \text{CO}_2$  (teste 3). A primeira visando determinar o ponto final de reação onde o consumo de  $\text{CO}_2$  seria nulo, igualando-se a vazão de saída de  $\text{CO}_2$  à vazão de entrada no reator. A segunda e quinta foram interrompidas após o pH atingir 10,8. A quarta síntese foi realizada nas mesmas condições da primeira reação. A terceira reação, de  $\text{NaOH} \times$

CO<sub>2</sub>, foi realizada para avaliar o consumo de CO<sub>2</sub> pela solução de hidróxido de sódio, em ausência do precursor de alumínio, utilizada na síntese da gibsita.

Os meios reacionais dos testes 1, 2, 4 e 5 foram preparados utilizando 125g de hidróxido de alumínio, sintetizado previamente no laboratório, em uma solução contendo 162g de hidróxido de sódio da marca Merck (99%, lote B00442998) em 600mL de água destilada. A metodologia utilizada para preparação do hidróxido de alumínio precursor está descrita no item 2.1.2 e a metodologia utilizada para a síntese de gibsita está descrita no item 2.2.2. A solução do teste 3 foi preparada apenas com 162g de hidróxido de sódio em 600mL de água destilada. Nos cinco testes as soluções foram mantidas no reator encamisado com agitação constante de 400 rpm. A vazão de entrada de CO<sub>2</sub>, monitorada através do controlador de vazão, foi aproximadamente de 48,0 mL/min.

Nos testes 1, 2, 4 e 5 as soluções preparadas com o precursor hidróxido de alumínio e hidróxido de sódio foram adicionadas no reator encamisado com banho termostático setado para 80°C. No teste 3, apenas a solução de hidróxido de sódio foi adicionada no reator encamisado, nas mesmas condições dos testes anteriores. Após a solução atingir 75°C foi dado início à adição de CO<sub>2</sub>, sendo que estas condições foram usadas para todos os testes. Nos cinco testes foram medidas as vazões de saída de CO<sub>2</sub> do reator e o pH.

No teste 1 foi realizada a síntese totalizando 63 horas de reação quando o pH atingiu o valor de 8,7. Foram realizadas sete interrupções da adição de CO<sub>2</sub> nos períodos noturnos, quando o reator foi vedado e desligado. Visando estudar o comportamento do meio reacional até que o pH atingisse o valor de 10,8, os resultados do teste 1 são apresentados em função desse valor limite. No teste 2 a síntese foi interrompida após 29 horas, quando o pH atingiu 10,8, sem paradas intermediárias. No teste 3

(NaOH x CO<sub>2</sub>), a reação foi interrompida após 34 horas quando o pH atingiu 9,35. Nesta reação foi realizada apenas uma interrupção do fornecimento de CO<sub>2</sub> após 3 horas de reação. No teste 4 as mesmas condições reacionais utilizadas no teste 1 foram empregadas, porém não foram realizadas interrupções noturnas, visando verificar a reprodutibilidade dos resultados. O teste 5 foi realizado nas mesmas condições do teste 2 visando também verificar a reprodutibilidade dos resultados.

Nos cinco testes, mantida a vazão de entrada de CO<sub>2</sub> constante, foram monitoradas a vazão de saída de CO<sub>2</sub> do reator (após passagem por resfriamento e pulmão, para reduzir a instabilidade do fluxo de saída), para o cálculo do consumo de CO<sub>2</sub> durante a reação e as variações dos valores de pH.

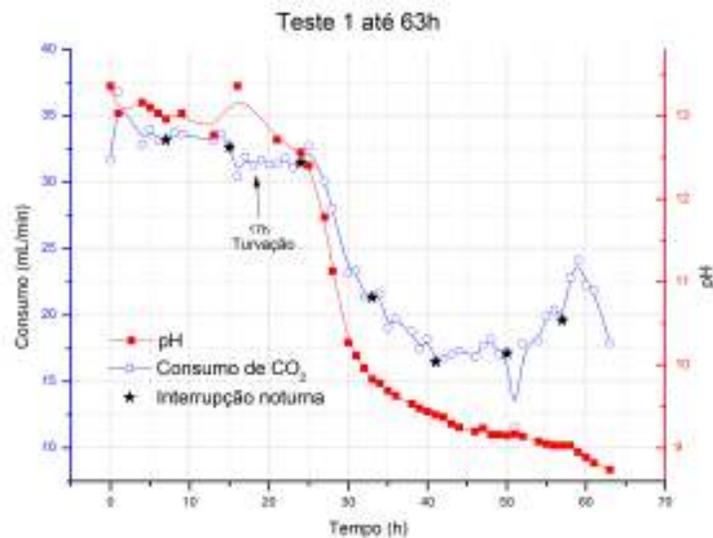
### **3. Resultados**

#### **3.1 Testes**

Foram realizados cinco testes nos quais as condições, curvas do consumo do agente precipitante (CO<sub>2</sub>) e variação do pH em função do tempo de reação estão apresentadas nos tópicos seguintes.

##### **3.1.1. Teste 1**

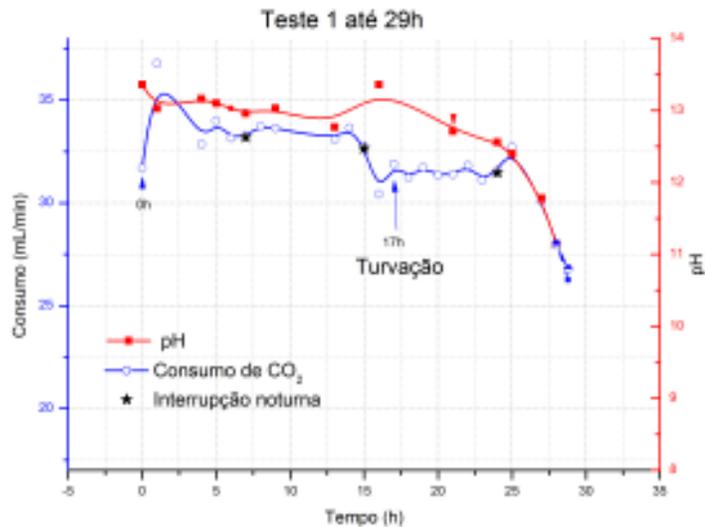
O primeiro teste, com duração de 63 horas, foi efetuado nas condições descritas anteriormente. A Figura 4, apresentada a seguir, apresenta os principais resultados obtidos, referentes ao comportamento do consumo de CO<sub>2</sub> e à variação do pH do meio reacional, em função do tempo de reação.



**Figura 4: Consumo de CO<sub>2</sub> e variação do pH durante o teste 1 efetuado por 63 horas de reação e pH final 8,7.**

Na Figura 4, o consumo de CO<sub>2</sub> em sua totalidade apresentou dois períodos de lenta variação, intercalados por um período de acentuada variação. O primeiro de 0h até 24h e o segundo de 35h até 58h. O pH apresentou queda suave nas primeiras 21 horas de reação e, após, seguiu-se uma queda brusca até 35 horas de reação, sendo que, até a sua interrupção em 63 horas de reação, a queda do pH apresentou-se suave novamente. Os pontos indicados com estrelas mostram quando ocorreram as interrupções noturnas. É importante ressaltar que o meio reacional tornou-se turvo a partir de 17 horas de reação.

A Figura 5, apresentada a seguir, mostra a variação do consumo de CO<sub>2</sub> e do pH durante as primeiras 29 horas de reação do teste 1. Em 29 horas de reação o pH atingiu o valor 10,8.



**Figura 5: Consumo de CO<sub>2</sub> e variação do pH durante as primeiras 29 horas de reação do teste 1.**

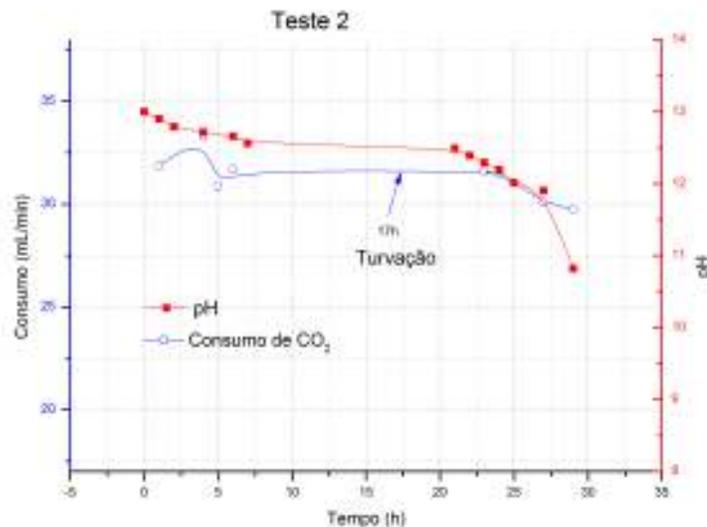
Utilizando os dados das primeiras 29 horas do teste 1 (Figura 5) pode-se observar que o consumo de CO<sub>2</sub> apresentou uma estabilidade inicial nas primeiras 14 horas de reação, com um consumo medido aproximado de 34 mL/min de CO<sub>2</sub>. O gráfico apresenta uma ligeira queda de 2,6 mL/min entre 14 e 17 horas de reação. No período de 17 a 24 horas observou-se mais uma estabilidade no consumo de CO<sub>2</sub>, com um valor aproximado de 31,6 mL/min. E, finalmente, no período de 24 horas até 29 horas de reação, o consumo apresentou mais uma queda de 5,3 mL/min até atingir um valor de 26,3 mL/min.

Na Figura 5 é possível constatar que o pH inicial da solução foi de 13,3 e durante as primeiras 6 horas de reação apresentou uma queda de 0,3, a uma taxa de 0,05 por hora. Entre 6 e 21 horas de reação houve uma queda mais suave no pH de 0,3, a uma taxa de 0,02 por hora. De 21 a 27 horas de reação ocorreu uma queda de 0,9, a uma taxa de redução de pH de 0,15 por hora. E entre 27 e 29 horas de reação o pH apresentou uma queda de 1,0,

com uma taxa de queda de 0,5 por hora e valor final de 10,8 após 29 horas de reação. O valor de pH igual a 10,8 corresponde, teoricamente, à condição necessária para a formação de gibsita durante o processo reacional, como obtido anteriormente em testes efetuados neste laboratório.

### 3.1.2. Teste 2

A Figura 6, apresentada a seguir, mostra a variação do consumo de  $\text{CO}_2$  e do pH durante as 29 horas de reação do teste 2.



**Figura 6: Consumo de  $\text{CO}_2$  e variação do pH do teste 2 em 29 horas de reação e pH final 10,8, sem interrupções noturnas**

A experiência do teste 2 (Figura 6) ocorreu em um período total de 29 horas de reação, sem interrupções, até atingir o pH de 10,8. O consumo de  $\text{CO}_2$  na reação permaneceu praticamente estável durante as primeiras 24 horas de reação, sendo que o consumo medido na 24ª hora foi de 31,5 mL/min. No período de 24 a 29 horas de reação ocorreu uma queda no consumo de  $\text{CO}_2$  de 1,8 mL/min, atingindo ao final da reação o valor de

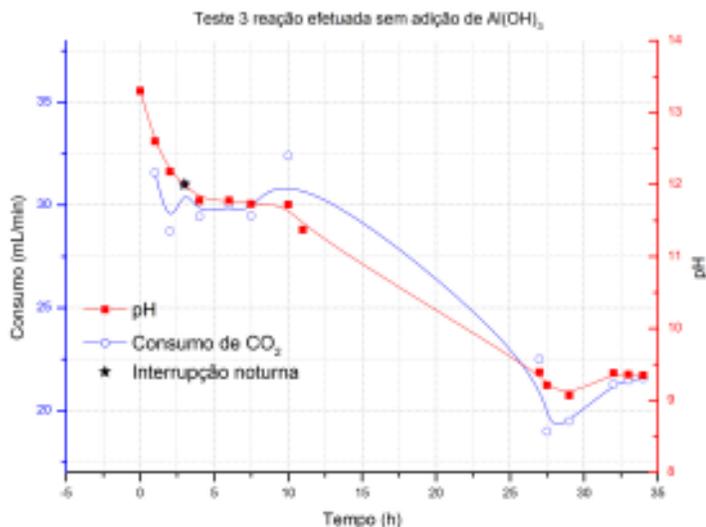
29,7 mL/min. Convém ressaltar que o meio reacional tornou-se turvo, novamente, após 17 horas de reação.

No início da reação o pH medido foi 13,0. Durante as primeiras 6 horas de reação houve uma queda no pH de 0,3, com uma taxa de redução de 0,05 por hora. Entre 6 e 21 horas de reação o pH permaneceu praticamente estável, período em que ocorreu uma discreta queda de 0,2 em 15 horas de reação. No período de 21 a 27 hora de reação houve uma queda no pH de 0,6, com uma taxa de diminuição de 0,1 por hora. E entre 27 e 29 horas de reação ocorreu uma queda de 1,1 com uma taxa de 0,55 por hora e valor final de pH de 10,8 após 29 horas de reação.

É possível constatar, comparando os resultados dos testes 1 e 2, uma boa reprodutibilidade dos resultados obtidos até 29 horas, desde que sejam desconsideradas pequenas perturbações provocadas pelas interrupções noturnas durante o teste 1.

### **3.1.3. Teste 3**

Um terceiro teste foi efetuado em condições idênticas às dos testes anteriores, exceto pela ausência da adição do precursor de alumínio.



**Figura 7: Consumo de CO<sub>2</sub> e variação de pH do teste 3 em 34 horas de reação em solução contendo somente NaOH.**

A reação do teste 3 (Figura 7) ocorreu em um período total de 34 horas de reação, mantidas todas as condições reacionais, exceto pela ausência do precursor de alumínio. Houve apenas uma interrupção após 3 horas de reação. O consumo de CO<sub>2</sub> na reação permaneceu praticamente estável durante as primeiras 10 horas, sendo que o consumo medido na 10<sup>a</sup> hora foi de 30,4 mL/min, observando-se alguma instabilidade no seu acompanhamento. No período de 10 a 27,5 horas de reação ocorreu uma queda acentuada no consumo de CO<sub>2</sub> de 11,4 mL/min. E, finalmente, no período de 27,5 a 34 horas houve um pequeno acréscimo no consumo de CO<sub>2</sub> de 2,6 mL/min atingindo ao final da reação o valor de 21,6 mL/min.

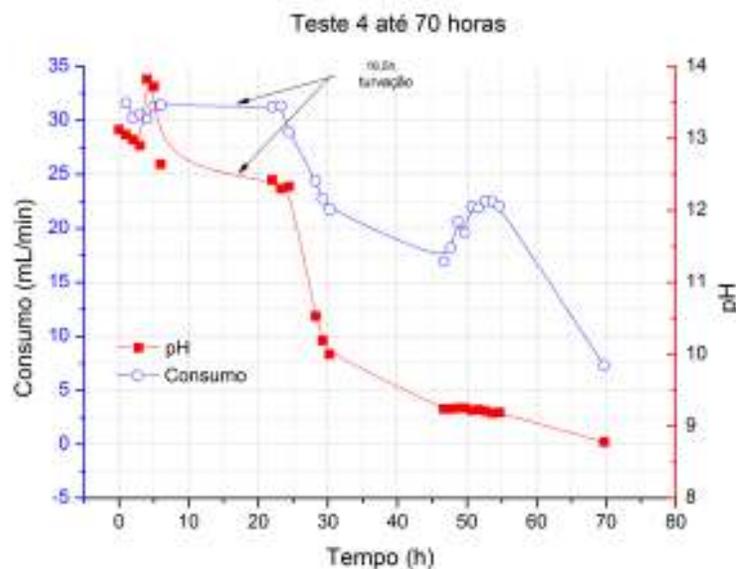
No início da reação o pH medido foi 13,3. Nas primeiras 4 horas de reação houve uma queda acentuada no pH, o qual caiu para 11,8 com uma taxa de diminuição de 0,38 por hora. Entre 4 e 10 horas de reação o pH permaneceu praticamente estável, sendo, após 10 horas, de 11,7. No período de 10 a 27,5 horas de reação houve uma queda de 2,5 no valor do pH, com

uma taxa de redução de 0,14 por hora. E entre 27,5 e 34 horas de reação ocorreu um leve aumento do valor do pH, sendo seu valor final de 9,3.

É importante observar que no decorrer do teste 3 não foi constatada qualquer turvação do meio reacional. Apenas, após evaporação e secagem da solução, em estufa por 24 horas a 120 °C, o material sólido residual foi obtido e enviado para análise por DRX.

#### 3.1.4. Teste 4

O teste 4 foi realizado com o objetivo de verificar se há reprodutibilidade da reação em relação ao teste 1. Este teste foi realizado sem interrupções noturnas. A Figura 8 apresenta o comportamento do consumo de CO<sub>2</sub> e a variação do pH do meio reacional, em função do tempo de reação.

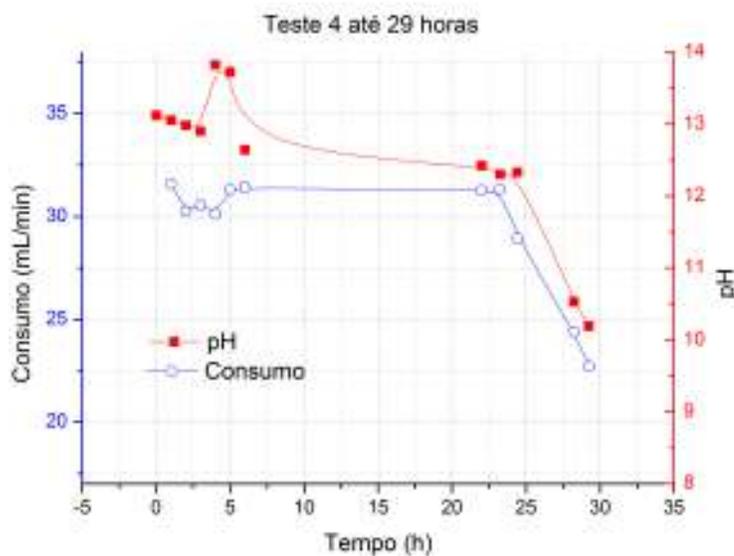


**Figura 8: Consumo de CO<sub>2</sub> e variação do pH durante o teste 4 efetuado por aproximadamente 70 horas de reação, com pH final 8,7.**

Na figura 8 o consumo de CO<sub>2</sub> em sua totalidade apresentou estabilidade nas primeiras 23 horas de reação. Durante as 7 horas seguintes

de reação, a curva de consumo apresenta uma queda acentuada seguida de uma queda suave nas 17 horas seguintes. Após 47 horas de reação houve um discreto aumento no consumo de  $\text{CO}_2$  seguido de uma acentuada queda. O pH apresentou queda suave nas primeiras 24 horas de reação, após, seguiu-se uma queda brusca até 30 horas de reação, seguida de uma suave queda até a sua interrupção em 70 horas de reação. No teste 4, a turvação no meio reacional novamente foi constatada, após 16,5 horas de reação, valor este semelhante àqueles constatados nos testes 1 e 2.

A Figura 9, apresentada a seguir, mostra a variação do consumo de  $\text{CO}_2$  e do pH durante as primeiras 29 horas de reação do teste 4.



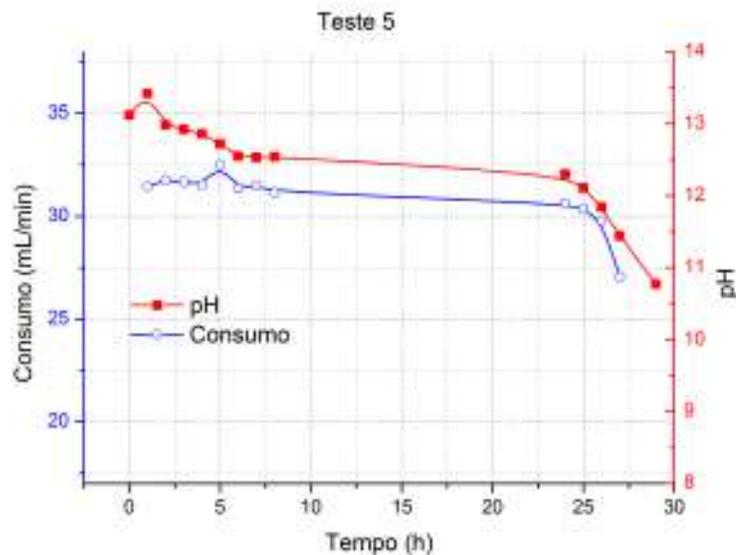
**Figura 9: Consumo de  $\text{CO}_2$  e variação do pH durante as primeiras 29 horas de reação do teste 4.**

Utilizando os dados das primeiras 29 horas do teste 4 (Figura 9) pode-se observar que o consumo de  $\text{CO}_2$  apresentou uma estabilidade inicial nas primeiras 24 horas de reação, com um consumo medido aproximado de 32 mL/min de  $\text{CO}_2$ . O gráfico apresenta uma queda de 10 mL/min entre 23 e

29 horas de reação. É possível constatar que o pH inicial da solução foi de 13,1 e durante as primeiras 25 horas de reação apresentou uma queda de 0,8, a uma taxa de 0,03 por hora. E entre 25 e 29 horas de reação o pH apresentou uma queda acentuada no pH de 2,1, com uma taxa de queda de 0,5 por hora e valor final de 10,2 após 29 horas de reação. O valor de pH final difere ligeiramente do valor 10,8 que corresponde, teoricamente, à condição necessária para a formação de gibsita durante o processo reacional, como obtido anteriormente em testes efetuados neste laboratório.

### 3.1.5. Teste 5

A Figura 10, apresentada a seguir, mostra a variação do consumo de  $\text{CO}_2$  e do pH durante as 29 horas de reação do teste 5.



**Figura 10: Consumo de  $\text{CO}_2$  e variação do pH do teste 5 em 29 horas de reação e pH final 10,8.**

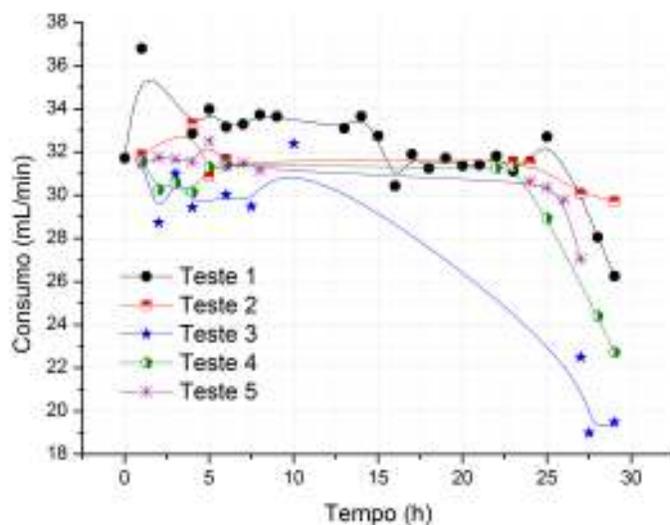
A experiência do teste 5 (Figura 10) ocorreu em um período total de 29 horas de reação, com ponto final ao atingir o pH de 10,8. O consumo de  $\text{CO}_2$  na reação permaneceu praticamente estável durante as primeiras 24

horas de reação, sendo que o consumo medido na 24<sup>a</sup> hora foi de 31,0 mL/min. No período de 24 a 29 horas de reação ocorreu uma queda acentuada no consumo de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 4,0 mL/min, atingindo ao final da reação um valor aproximado de 27,0 mL/min.

No início da reação o pH medido foi 13,3. Durante as primeiras 6 horas de reação houve uma queda no pH de 0,7, com uma taxa de redução de 0,12 por hora. Entre 6 e 24 horas de reação o pH permaneceu praticamente estável, período em que ocorreu uma discreta queda de 0,2 em 18 horas de reação. No período de 21 a 29 hora de reação houve uma queda no pH de 1,6, com uma taxa de diminuição de 0,2 por hora. É possível constatar, comparando os resultados obtidos no teste 5 com os obtidos nos testes 1, 2 e 4, que há uma boa reprodutibilidade dos resultados obtidos até 29 horas, desde que sejam desconsideradas pequenas perturbações provocadas pelas interrupções noturnas durante o teste 1.

### **3.1.6. Comparação entre os testes realizados**

A figura 11 mostra o comportamento das curvas dos testes realizados, teste 1 ao 5. É possível observar que apenas a curva referente ao teste 3 apresenta comportamento diferente. Esse fato ocorre por este teste ter sido realizado na ausência do hidróxido de alumínio precursor. Os comportamentos das curvas dos testes 1, 2, 4 e 5 apresentam comportamentos semelhantes nas primeiras 29 horas de reação, no que se refere ao consumo de CO<sub>2</sub>.



**Figura 11: Comparação das curvas de consumo do CO<sub>2</sub> entre os testes realizados.**

A Figura 12 apresenta a comparação das curvas de pH entre os cinco testes realizados. Observa-se que, novamente, apenas a curva referente ao teste 3 possui comportamento diferenciado. Os testes 1, 2, 4 e 5 apresentam comportamento semelhante, o que demonstra a boa reprodutibilidade dos resultados obtidos em quatro diferentes testes efetuados durante 29 horas, também no que se refere à variação do pH do meio reacional.

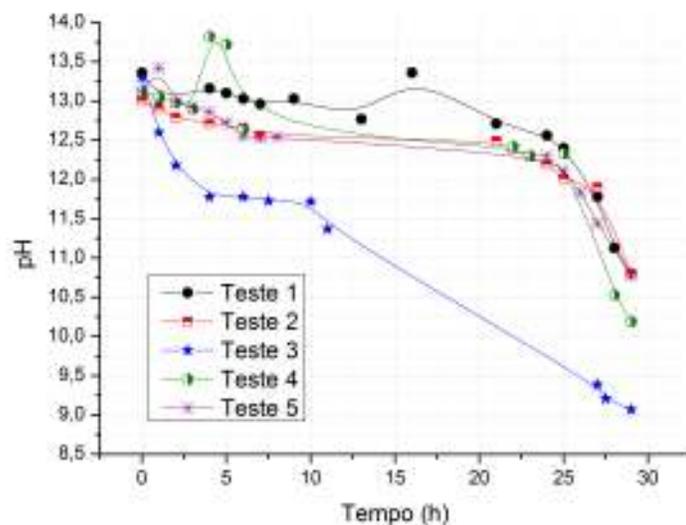
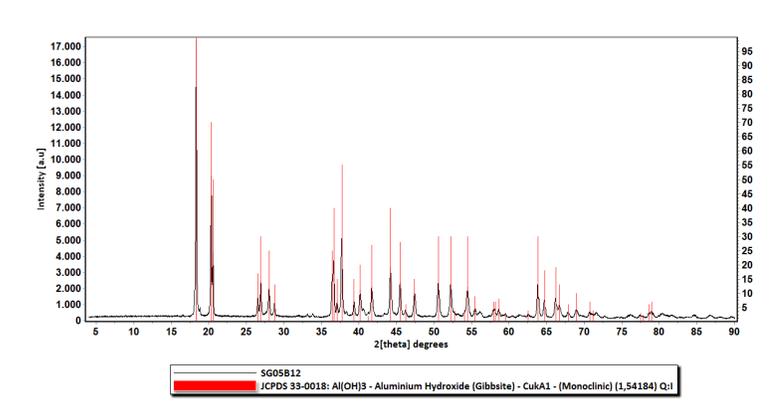


Figura 12: Comparação das curvas de pH entre os testes realizados.

### 3.2. Resultados das análises por difratometria de raios-X (DRX)

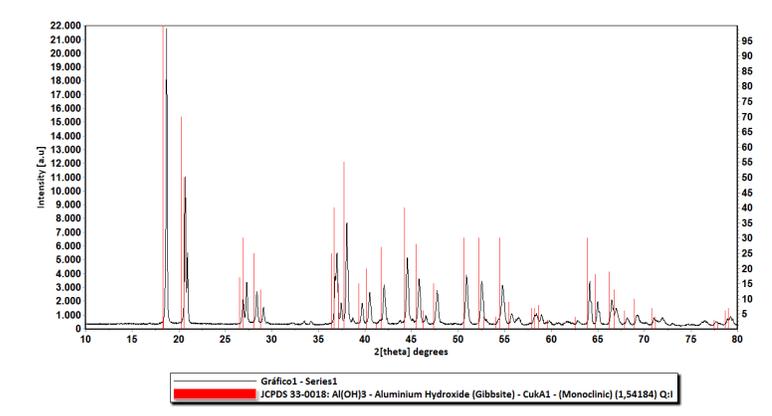
As figuras seguintes mostram os resultados das análises realizadas por DRX.

Na Figura 13, o DRX correspondente ao material obtido no teste 1, mostra que mesmo com o longo tempo de reação (63h) e o pH final (8,7), muito abaixo do valor 10,8, obteve-se exclusivamente gibsita, resultado este que não havia sido identificado anteriormente, já que os testes eram interrompidos apenas aproximadamente após 29 horas de reação.



**Figura 13: DRX da amostra coletada no teste 1 após 63 horas de reação e pH 8,7, após secagem a 50°C por 24 horas.**

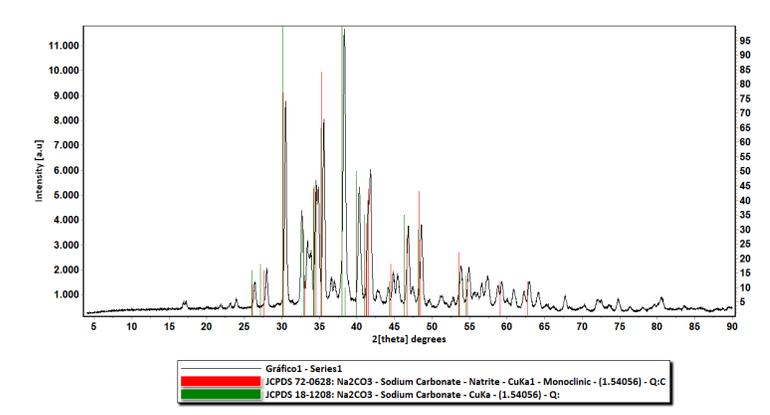
No DRX do material obtido no teste 2 (Figura 14), com pH final foi 10,8 e o tempo total de reação de 29 horas, também obteve-se exclusivamente gibsite. Porém os picos apresentam-se levemente deslocados. Tal deslocamento deverá ser interpretado e justificado na continuidade desta pesquisa.



**Figura 14: DRX da amostra coletada no teste 2 após 29 horas de reação e pH 10,8, após secagem a 50°C por 24 horas.**

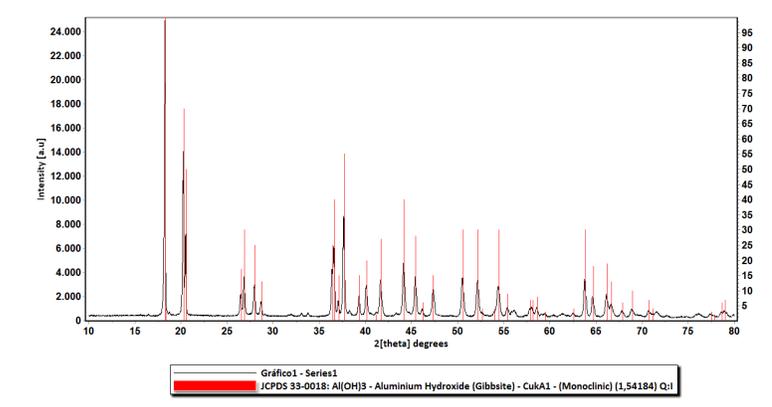
O teste 3 foi realizado sem a presença do hidróxido de alumínio precursor sintetizado. A Figura 15 mostra o DRX do material obtido após a

evaporação da água mãe, e observa-se apenas a formação de carbonato de sódio, o que era de se esperar. É possível inferir que no decorrer da síntese da gibsita, o hidróxido de sódio compete com o hidróxido de alumínio pelo CO<sub>2</sub> injetado no meio reacional, o que pode justificar que o consumo de CO<sub>2</sub> continue ocorrendo nos testes efetuados por longa duração. O carbonato de sódio, altamente solúvel, é facilmente removido durante os procedimentos de filtração e lavagem, o que justifica a obtenção tão somente de gibsita.



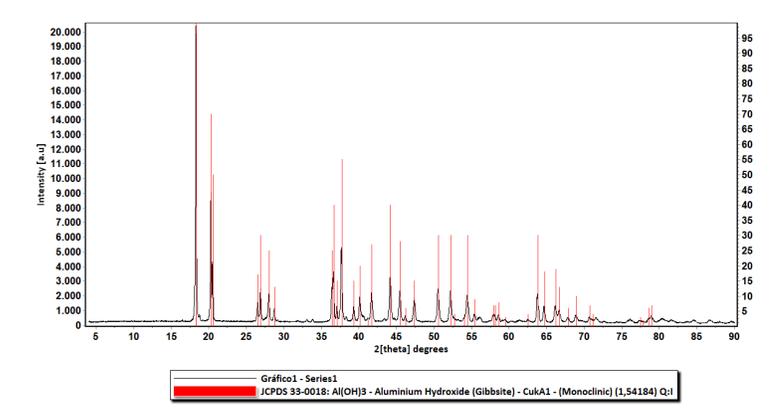
**Figura 15: DRX da amostra coletada no teste 3 após a evaporação da água-mãe.**

O teste 4 foi realizado com o intuito de repetir a condição de longo tempo de reação do teste 1. A Figura 16 refere-se ao DRX do material obtido neste teste. Assim como no teste 1, observa-se a presença exclusiva da fase cristalina gibsita, confirmando que esta é a fase formada, mesmo com o prolongamento da duração da reação e a diminuição do pH final do meio reacional.



**Figura 16: DRX da amostra coletada no teste 4 após 70 horas de reação e pH 8,7, após secagem a 50°C por 24 horas.**

O teste 5 foi realizado em condições semelhantes ao teste 2. O resultado do DRX do material obtido, Figura 17, evidência apenas a fase gibsite e diferentemente do teste 2 os picos não se apresentaram deslocados, diferença esta que deverá ser investigada posteriormente.

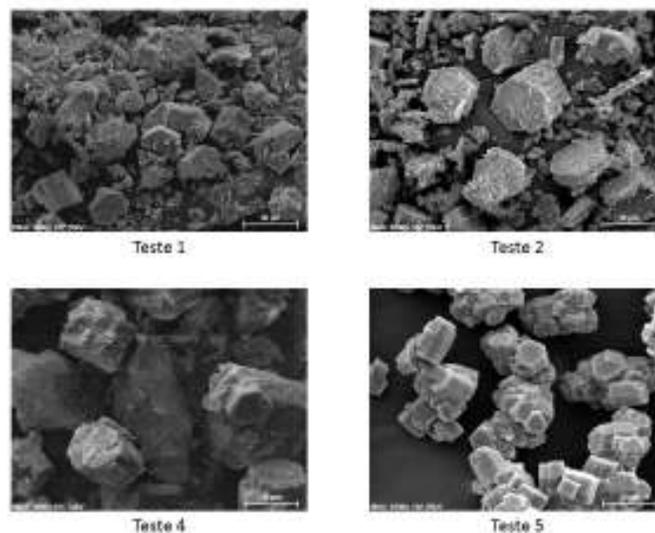


**Figura 17: DRX da amostra coletada no teste 5 após 29 horas de reação e pH 10,8, após secagem a 50°C por 24 horas.**

### 3.3. Resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

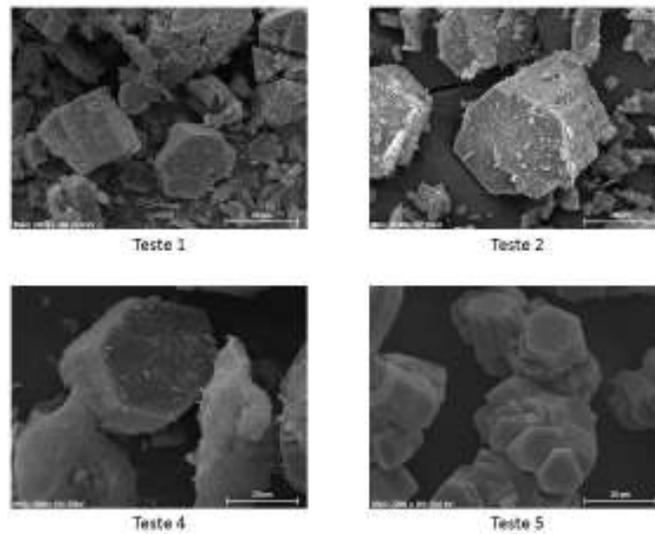
Foi realizada a caracterização por microscopia eletrônica de varredura dos materiais obtidos nos testes 1, 2, 4 e 5. Todas as amostras foram selecionadas granulometricamente e apresentam diâmetro inferior a 0,038mm, também tendo sido submetidas a tratamento térmico (calcinação) a 600°C.

A Figura 18 mostra a comparação destes materiais com aumento de 1000 vezes. Observa-se que os materiais dos testes 1 e 2 apresentam-se quebradiços, enquanto os materiais obtidos nos testes 4 e 5 apresentam boa formação. O fato das amostras obtidas nos testes 1 e 2 estarem quebradiças, se deve às seleções granulométricas destas últimas amostras terem sido realizadas de forma forçada. A seleção granulométrica das amostras dos testes 4 e 5 foram realizadas utilizando uma plataforma vibratória.



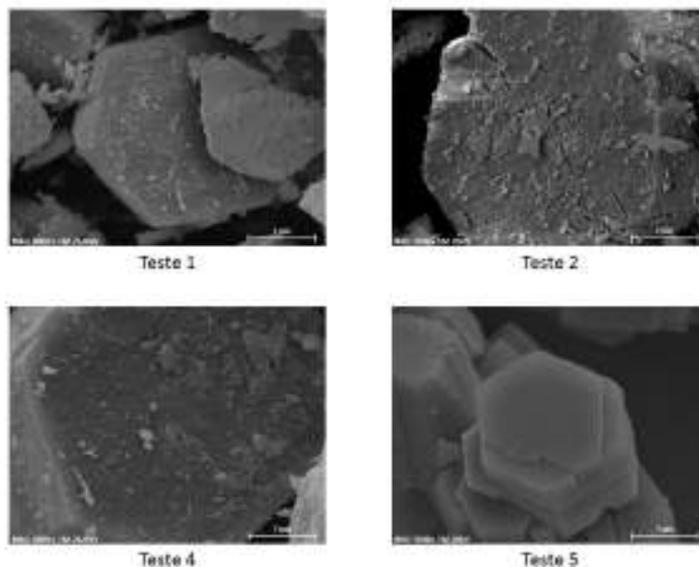
**Figura 18: MEV dos materiais obtidos nos testes 1, 2, 4 e 5, com aumento de 1000 vezes.**

A Figura 19 mostra o comparativo das mesmas amostras com aumento de 2000 vezes. É possível observar a presença de cristais hexagonais, característicos da fase cristalina gibsita.



**Figura 19: MEV dos materiais obtidos nos testes 1, 2, 4 e 5 com aumento de 2000 vezes.**

Na figura 20 pode-se comparar o tamanho dos cristais obtidos. Observa-se que as amostras obtidas nos testes 2 e 4 apresentam tamanho da interface hexagonal maior que nos testes 1 e 5. Porém a microscopia do material obtido no teste 5 apresenta-se com uma superfície mais lisa e sem a presença de fissuras ou fraturas.



**Figura 20: MEV dos materiais obtidos nos testes 1, 2, 4 e 5 com aumento de 5000 vezes.**

### **3.4. Resultados das análises por volumetria de N<sub>2</sub>**

A tabela abaixo mostra as áreas específicas obtidas pelo método BET. A análise foi realizada nas amostras após seleção granulométrica e calcinação a 600°C. Os teste 1, 2 e 5 apresentam uma área superficial maior, o que confere uma melhor característica ao material no qual o catalisador irá ser suportado. Uma maior área específica confere ao material uma maior área de superfície de contato e indica a presença de um grande volume total de poros, correspondendo principalmente a micro e mesoporos,

<i>Amostra</i>	<i>Área Específica (m<sup>2</sup>/g)</i>
Teste 1	131
Teste 2	144
Teste 4	89
Teste 5	140

A caracterização dos volumes de poros e da distribuição dos diâmetros de poros destes materiais será efetuada no decorrer da continuação deste projeto de pesquisa.

## Conclusões

Com os experimentos realizados até o presente momento estão sendo definidos parâmetros para uma padronização na síntese de gibsit. Os parâmetros já determinados envolvem as condições de reação, o pH final e tempo total de reação.

Analisando-se a Figura 11, constata-se que o consumo de  $\text{CO}_2$ , em 29 horas de reação, é muito semelhante nos testes 1, 2, 4 e 5. Apenas o consumo referente ao teste 3 se difere dos demais testes pelo fato da ausência do hidróxido de alumínio precursor.

Pode-se concluir que o tempo médio necessário de reação para atingir o pH 10,8 é de 29 horas. A comparação das curvas de pH (Figura 12) em 29 horas mostra valores finais de pH semelhantes. Isso demonstrou que as interrupções noturnas realizadas no teste 1 não influenciaram no tempo final de reação e que os experimentos são reprodutíveis e repetíveis.

Na Figura 12 também é possível observar que nos testes 1, 2, 4 e 5 ocorre uma queda discreta do pH nas primeiras 24 horas de reação. Após 24h ocorre uma queda considerável do pH, o que pode indicar o final da fase de nucleação e o início do crescimento dos cristais. Nestes testes as curvas de consumo apresentam um patamar de estabilidade devida à formação de um meio tamponado. No teste 3 ocorre uma queda de pH mais acentuada devido a reação de neutralização que ocorre entre a base forte, NaOH e o ácido carbônico formado através do contato do  $\text{CO}_2$  com a solução aquosa.

O fato do consumo de  $\text{CO}_2$  continuar ocorrendo até 63 ou 70 horas de teste (Figuras 4 e 8), mesmo que de forma decrescente, indica uma possível formação de carbonato. Tal hipótese também pôde ser formulada quando se observando-se a Figura 7, na qual mesmo sem a presença de precursor de alumínio, o consumo de  $\text{CO}_2$  permanece até 34 horas de reação, somente que

de forma rapidamente decrescente. A formação de carbonato pôde ser confirmada através da análise por DRX realizada na amostra coletada no teste 3 (Figura 15), na qual foi constatada apenas a presença de carbonato de sódio.

As análises dos materiais sintetizados nos testes 1, 2, 4 e 5 por DRX mostraram que a fase cristalina obtida foi a gibsita, independente do tempo total de reação e interrupções noturnas.

Verificou-se através da microscopia eletrônica de varredura que após a calcinação a 600°C as amostras do teste 1 e teste 2 apresentaram-se fragilizadas, enquanto nas amostras dos testes 4 e 5 isso não ocorreu. Pode-se supor que a fragilização se deu durante a seleção granulométrica. A seleção granulométrica forçada antecedendo a calcinação, através dos orifícios de uma peneira, pode fragilizar os cristais.

Através dos testes realizados foram definidos três parâmetros para o final da reação, a vazão de alimentação do CO<sub>2</sub>, tempo de reação necessário para obter o valor final de pH igual a 10,8.

Observando-se os cristais obtidos verifica-se uma boa formação cristalina correspondente à fase gibsita. Pode-se concluir que a ocorrência de fraturas e quebras dos cristais foi mais significativa quando do teste prolongado do que no teste mais curto. É possível supor que um pH inferior a 10,8 pode afetar a resistência dos cristais obtidos.

Comparando-se as caracterizações por DRX pode-se concluir que o objetivo de se obter exclusivamente gibsita foi alcançado.

## 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 NaAl(OH)<sub>4</sub> – NaHCO<sub>3</sub> Solution. **Crystal Growth & Design**, Beijing, China, p. 1208-1214, Nov. 2011.
6. OLIVEIRA, L. C., RODRIGUES, J. A. J., 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 iniciação científica, Jul. 2012.