



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE – Processo Individual: 117406/2006-6

OBTENÇÃO DE COMPOSTOS BIMETÁLICOS DE MoNb PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTES E/OU CATALISADORES

Paula Caroline da Silva

Relatório Final do Projeto de Iniciação Científica (PIBC/CNPQ)

Cachoeira Paulista
Julho de 2007



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

OBTENÇÃO DE COMPOSTOS BIMETÁLICOS DE MoNb PARA APLICAÇÃO COMO SUPORTES E/OU CATALISADORES

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

Paula Caroline da Silva (EEL-USP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: paula@lcp.inpe.br

Dra. Marisa Aparecida Zacharias (LCP/INPE, Orientador)
E-mail: marisa@lcp.inpe.br

COLABORADORES

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues (LCP/INPE)
Waldinei Rosa Monteiro (LCP/INPE)

Julho de 2007

Este relatório descreve as atividades relacionadas ao Projeto de Iniciação Científica do programa PIBIC, desenvolvidas pela aluna Paula Caroline da Silva, da Escola de Engenharia de Lorena – EEL-USP, no período de setembro de 2006 a julho de 2007. As atividades foram realizadas no Laboratório de Combustão e Propulsão – LCP, no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – OBJETIVO E INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 2 – HISTÓRICO DO INPE/LCP

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E ANÁLISES

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

REFERÊNCIAS

CAPÍTULO 1 – OBJETIVO E INTRODUÇÃO

Objetivo

Desenvolver compostos bimetálicos de molibdênio e nióbio (MoNb) com propriedades texturais adequadas visando sua aplicação como suporte e/ou catalisador em processos catalíticos em geral.

Introdução

Catalisadores são materiais que participam de reações químicas sem serem consumidos diminuindo a energia de ativação das reações, fazendo com que estas se processem mais facilmente, implementando aos projetos ganhos em tempo e energia traduzidos em retornos econômicos, por esse e outros motivos os catalisadores são empregados em diversos setores da indústria, desde a química básica, passando pelos grandes processos industriais até a química fina.

Os catalisadores homogêneos consistem de material que se encontra na mesma fase em que os reagentes, enquanto que os catalisadores heterogêneos encontram-se em fase diferente da mistura reacional.

Os catalisadores possuem propriedades que estão relacionadas às várias etapas de preparação. Para o seu uso em escala industrial, tais propriedades devem ser otimizadas. Tais catalisadores podem ser aplicados tanto em catálise homogênea como em catálise heterogênea, nas quais se destacam os catalisadores que envolvem metais de transição, tal como, os oxicarbeto mistos de molibdênio e nióbio que apresentam atividade catalítica nas reações de hidrotreamento de frações de petróleo.

No presente trabalho, o óxido misto de MoNb é submetido a etapas de redução e sublimação e caracterizado com auxílio das técnicas de dinamometria, volumetria de nitrogênio, difratometria de raios-X, quimissorção de CO, microscopia eletrônica de varredura. A fim de verificar as alterações deste material para futuro emprego como suporte e/ou catalisador.

CAPÍTULO 2 – HISTÓRICO DO INPE/LCP

2.1 História do INPE

1961 – Criação do GOCNAE (Grupo de Organização da Comissão Nacional de Atividades Espaciais), pelo decreto presidencial.

1963 – O GOCNAE torna-se CNAE (Comissão Nacional de Atividades Espaciais).

1964 – Ministério da Aeronáutica estabelece o GTEPE (Grupo de Trabalho de Estudos e Projetos Espaciais).

1965 – Primeiras campanhas de lançamento de foguetes de sondagem, com carga útil do INPE, a partir do Centro de Lançamento da Barreira do Inferno (Natal/RN).

1966 – Criado o GTEPE. Início do programa de Meteorologia por Satélite (MESA) – recepção de imagens meteorológicas.

1968 – Início dos cursos de pós-graduação.

1969 – Início das atividades em sensoriamento remoto.

1971 – Extinção da CNAE e criação do INPE – Instituto de Pesquisas Espaciais, vinculado ao CNPq. É criada a Comissão Brasileira de Atividades Espaciais (COBAE).

1972-73 – Implantação da estação de recepção de dados de satélite de sensoriamento remoto, em Cuiabá (MT).

1979 – Aprovação da MECB (Missão Espacial Completa Brasileira) estabelecendo que o INPE desenvolverá satélites de coleta de dados e de sensoriamento remoto e o CTA, o veículo lançador de satélites e a implantação de um centro de lançamentos brasileiro.

1980 - Transferência do Centro de Radioastronomia e Astrofísica Mackenzie (CRAAM) para o INPE.

1982 - Primeira expedição científica à Antártica. Investimentos em infra-estrutura para a Missão Espacial Completa Brasileira (Laboratório de Integração e Testes (1973 – 87) e Centro de Rastreamento e Controle de Satélites (1987-89).

1985 – Criação do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT) e a integração do INPE a este ministério como órgão autônomo.

1986 – Criação dos Laboratórios Associados – Plasma, Sensores e Materiais, Computação e Matemática Aplicada e Combustão e Propulsão. Início do programa de monitoramento de queimadas.

1987 – Inauguração do Laboratório de Integração e Testes.

1988 – Assinatura do acordo de cooperação entre Brasil e China visando o desenvolvimento de satélites (CBERS –1 e CBERS –2).

1989 – Criação da SCT (Secretaria Especial da Ciência e Tecnologia) como órgão integrante da Presidência da República. Início do Projeto PRODES – Monitoramento da Floresta Amazônica Brasileira por Satélites, com levantamento de dados anuais sobre a taxa do desflorestamento na Amazônia Legal.

1990 – O INPE passa a ser denominado Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais e integrado à estrutura básica da Secretaria da Ciência e Tecnologia da Presidência da República – SCT/PR.

1992 – A SCT é transformada em Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), passando o INPE a integrá-lo na qualidade de órgão específico.

1993 – Lançamento do SCD-1, primeiro satélite brasileiro de coleta de dados, totalmente desenvolvido pelo INPE, através da base de Cabo Canaveral, na Flórida (EUA).

1994 – O INPE cria o CPTEC (Centro de Previsão do Tempo e Estudos Climáticos). Criação da Agência Espacial Brasileira, em substituição à COBAE.

1995 – Aprovação da estrutura Regimental do MCT, passando o INPE a integrá-lo na qualidade de Órgão Específico Singular.

1998 – Lançamento do SCD-2 também pela base americana de Cabo Canaveral, na Flórida.

1999 – Lançamento do CBERS-1 – Satélite Sino-Brasileiro de Recursos Terrestres, a partir da base de Taiyuan, na China.

2002 – Assinatura do novo acordo de cooperação entre Brasil e China para o desenvolvimento dos satélites CBERS-3 e CBERS-4.

2003 – Lançamento do satélite CBERS-2, também da base chinesa de Taiyuan. SCD-1 completa dez anos em órbita. SCD-2 completa cinco anos em órbita. Sistema de monitoramento da Amazônia passa a ter classificação digital de imagens e disponibilizado na Internet.

2004 – Disponibilização na internet do Catálogo gratuito de imagens CBERS e da Rede Nacional de Monitoramento de Raios é disponibilizada na Internet. Supercomputador do INPE coloca o Brasil entre os oito países com alta capacidade de processamento em previsão numérica de tempo e clima.

2005 – Disponibilização na internet dos Dados do programa de Detecção de Desmatamento da Amazônia em Tempo Real (DETER) são disponibilizados na Internet. INPE chega à marca de 100 mil imagens CBERS distribuídas, tornando-se o maior distribuidor do gênero no mundo. Laboratório de Integração e Testes totaliza 1000 clientes atendidos.

2006 – Catálogo gratuito de imagens CBERS é estendido para a América do Sul. Estados Unidos recebem imagens CBERS.

2.2 História do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP)

1968 - Início das atividades de combustão e propulsão no INPE, com a criação da área de “Combustão” no curso de mestrado em Ciência Espacial.

1972 - Instalação do Laboratório de Processos de Combustão nas dependências do prédio Beta (INPE - São José dos Campos, SP) com os objetivos de assessorar o governo, a universidade e a indústria nas áreas de propulsão e combustão, sob orientação da COBAE (Comissão Brasileira de Atividades Espaciais).

1976 - Transferência do Laboratório de Processos de Combustão para instalações provisórias em Cachoeira Paulista devido à necessidade de manuseio de substâncias perigosas.

1979 - Início das obras de construção do prédio dos pesquisadores e do prédio de ensaios.

1980-1990 - Dimensionamento de combustores para diversos fins, projetos de propulsores para satélites a: propelente sólido, gás frio, decomposição catalítica de hidrazina e bipropelente. Atividades junto à MECB (Missão Espacial Completa Brasileira) com projeto de sistema propulsivo monopropelente, empregando a decomposição catalítica da hidrazina para satélites de sensoriamento remoto.

1994 - Contatos externos e capacitação técnica visando atender à Agência Espacial Brasileira e o projeto ECO-8. Início junto à CAPES da tramitação do processo de credenciamento do curso de pós-graduação em Combustão e Propulsão, desmembrado do curso de Ciências Espaciais e Atmosféricas.

1996 - O LCP sedia o Grupo de Pesquisas em Propulsão de Foguetes (Gpesq CNPq).

1997 - O LCP é considerado pelo Governo Brasileiro (CNPq, CAPES, FINEP) como Instituição Sede do Núcleo de Excelência em Propulsão de Satélites, coordenado por um de seus pesquisadores e constituído por institutos nacionais e estrangeiros como o Moscow Aviation Institute, a Universidade Pierre et Marie Curie, a Faculdade de Engenharia Química de Lorena, a Universidad Politecnica de Madrid, o Centre National d'Etudes Spatiales etc (Projeto PRONEX-97).

1998 - Testes com estatores no Banco de Testes em Condições Atmosféricas.

1999 - Inauguração do Banco de Testes com Simulação de Altitude (BTSA) pelo Vice-Presidente da República.

2000 - Testes de qualificação no BTSA de motores bipropelentes de mono-metil hidrazina e tetróxido de nitrogênio, com empuxo de 200 N. Testes de motor monopropelente de hidrazina, com empuxo de 2 N.

2001 - Executada com pleno êxito no BTCA uma extensa bateria de testes, contínuos e pulsados, com propulsor bipropelente utilizando dimetilhidrazina assimétrica e tetróxido de nitrogênio, com empuxo de cerca de 400 N, para qualificação do banco.

2002 - Projeto, desenvolvimento e qualificação do motor ARGUS para captura de descargas atmosféricas, no BTCA.

2003 - Instalação no BTCA de uma linha para testes, em baixo vácuo, de propulsores a decomposição catalítica de hidrazina, qualificada com propulsor de 2N fabricado na Oficina Mecânica do LCP e carregado com catalisador produzido no Laboratório Químico, como parte dos objetivos de projeto PRONEX.

2004 - Executadas com sucesso baterias de testes com propulsor bipropelente utilizando dimetilhidrazina assimétrica e tetróxido de nitrogênio, inteiramente nacional, como coroamento do projeto PRONEX 248/97.

2005 - Executada com pleno sucesso, no BTSA, os testes de qualificação do catalisador LCP-33R, preparado pelo Grupo de Catálise.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e Métodos

Materiais

- Precursor óxido de MoNb (LCP)
- Ácido Nítrico 64-66% (Néon)
- Cilindro de gás hidrogênio 5,0 (Air Liquide)
- Cilindro de gás hélio 5,0 (Air Liquide)
- Reator diferencial
- Balança analítica com precisão de $\pm 0,0001$
- Bureta de 50mL
- Almofariz de porcelana
- Pistilo de porcelana
- Espátula de polipropileno
- Vidro de relógio de borossilicato com diâmetro de 210mm
- Peneira granulométrica com abertura de 0,037mm
- Dispositivo de extrusão com abertura de 3mm de diâmetro.

Procedimentos

A obtenção do precursor do óxido de MoNb foi realizada a partir do processo denominado “sol-gel, protegido por patente Petrobrás. Esse processo foi realizado a partir de uma mistura de soluções aquosas de sais de molibdênio e de nióbio, com controle rígido de temperatura, razão molar Mo/Nb, ordem de adição dos reagentes, velocidade de agitação, pH, concentração e tempo de reação e de envelhecimento.

O precursor foi submetido a duas etapas: sublimação ou redução.

Para o processo de sublimação realizado a 800°C, foram utilizado dois métodos diferentes; um no reator tubular com fluxo de ar comprimido e outro no reator diferencial na linha de síntese com fluxo de ar sintético.

Para o processo de redução foi realizado um estudo preliminar utilizando diferentes temperaturas: 300°C, 470°C, 600°C e 700°C com fluxo de uma mistura gasosa de 80% de hidrogênio em hélio, em reator diferencial na linha de síntese.

Foi feito um estudo quanto ao efeito de dispersão do material em meio ácido deste mesmo precursor. Parte do material disperso em meio ácido nítrico foi submetido a tratamento térmico e posterior redução a 600°C. A outra parte foi submetida a um processo de moldagem por extrusão obtendo-se extrudados de forma cilíndrica chamados de “pellets”. Os “pellets” obtidos foram divididos em duas partes. Parte dos “pellets” foi submetido a tratamento térmico e reduzido a 600°C e outra foi triturada para depois ser calcinada e reduzida a 600°C.

Os materiais obtidos foram caracterizados com auxílio das técnicas de dinamometria, na determinação da resistência mecânica, de volumetria de nitrogênio, na determinação da área específica e volume poroso, de difratometria de raios-X, na determinação das fases cristalinas, de quimissorção de CO, na determinação dos sítios metálicos ativos e de microscopia eletrônica de varredura.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E ANÁLISES

Tabela 1: Área específica obtida pelo processo de sublimação.

| Sublimação a 800°C | Área específica (m ² .g ⁻¹) |
|-----------------------|--|
| No reator tubular | 1,80 |
| No reator diferencial | 0,16 |

Analisando os valores apresentados na tabela 1 de área específica dos materiais obtidos pelo processo de sublimação constata-se que os mesmos são extremamente baixos, sendo portanto descartados.

A seguir são apresentados alguns resultados obtidos durante os testes de redução:

Tabela 2: Área específica obtida pelo processo de redução.

| Temperaturas de redução (°C) | Área específica (m ² .g ⁻¹) |
|------------------------------|--|
| 300 | 4,5 |
| 470 | 68,0 |
| 600 | 100,0 |
| 700 | 72,0 |

Analisando a tabela 2 fica evidente que temperatura de redução de 600°C é a que resultou em um valor de área específica mais elevado.

A seqüência de operações - dispersão, moldagem e trituração - fornece o melhor valor de área específica conforme mostra o histograma representado pela figura 1.

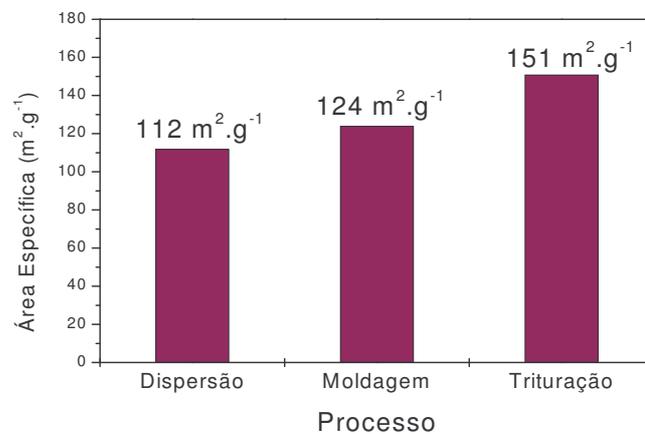
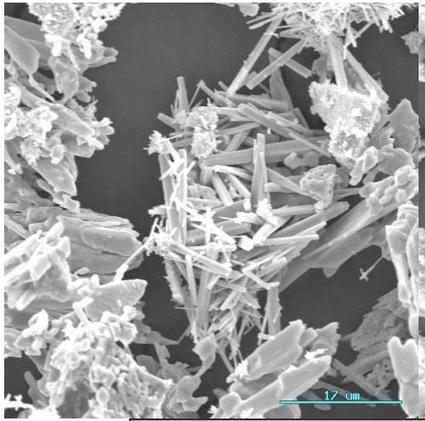


Figura 1: Histograma representativo das operações realizadas para o óxido de MoNb e respectivas áreas específicas.

Pela micrografia eletrônica de varredura realizada para o material sublimado (Figura 2b), percebe-se que há a presença de cristais sob forma de agulhas que são típicos do óxido de Mo, o que não se percebe na micrografia do material reduzido (Figura 2a).



(a) (b)

Figura 2: Micrografias obtidas com aumento de 2000x. a) para o material após o processo de redução a 600°C e b) para o material após processo de sublimação a 800°C.

Tabela 3: Resistência mecânica dos “pellets” obtidos.

| Óxido | RM (N.mm ⁻¹) |
|------------------|--------------------------|
| Moldado | 38 ± 8,8 |
| Moldado reduzido | 35 ± 7,4 |

A partir da técnica de dinamometria observa-se que a resistência mecânica por compressão dos “pellets” não sofreu uma mudança significativa após a redução conforme mostra a tabela 3.

Os difratogramas mostram que a 300°C o material reduzido ainda apresenta picos característicos do óxido de Mo conforme figura 3. Já nas demais temperaturas, os

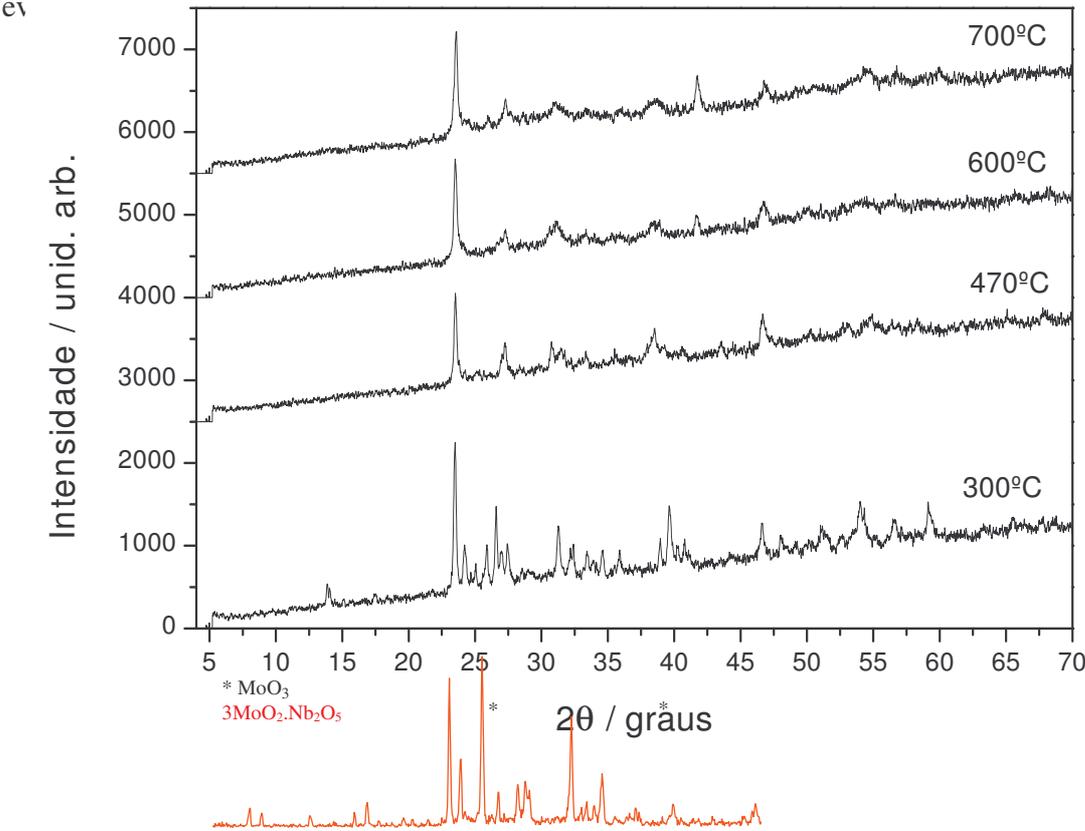


Figura 3: Difrátogramas de raios-x obtidos para o material após processo de redução a temperaturas de 300°C, 470°C, 600°C e 700°C.

Tabela 4: Resultados de quimissorção de CO dos materiais reduzidos a diferentes temperaturas.

| Temperaturas de redução (°C) | Quimissorção ($\mu\text{moles.g}^{-1}$) |
|------------------------------|---|
| 300 | 0,23 |
| 470 | 1,90 |
| 600 | 20,70 |
| 700 | 1,86 |

Os testes de quimissorção de CO mostram que o material reduzido a 600°C possui maior número de sítios metálicos ativos.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Conclusão

- O processo de sublimação não se mostrou inviável devido a baixos valores obtidos para área específica.
- Diante dos resultados apresentados, conclui-se que a melhor temperatura de redução é de 600°C.
- A seqüência de operações - dispersão, moldagem e trituração - melhora o valor da área específica.
- Os procedimentos de redução aplicados ao óxido bimetálico de MoNb fornecem materiais com propriedades apreciáveis do ponto de vista catalítico.
- O material reduzido a 600°C possui maior quimissorção de CO, portanto, maior número de sítios metálicos ativos.
- Os resultados obtidos indicam que a metodologia desenvolvida é promissora, principalmente quando o enfoque é a aplicação desse material como suporte e/ou catalisador em processos catalíticos em geral.

Perspectivas futuras

Com o tempo, o material reduzido, mesmo estando em recipiente fechado, reage com o oxigênio do ar, sofrendo um processo denominado passivação. Essa passivação faz com que o material diminua seu volume poroso e, conseqüentemente, abaixa o seu valor de área específica como mostra a figura 4.

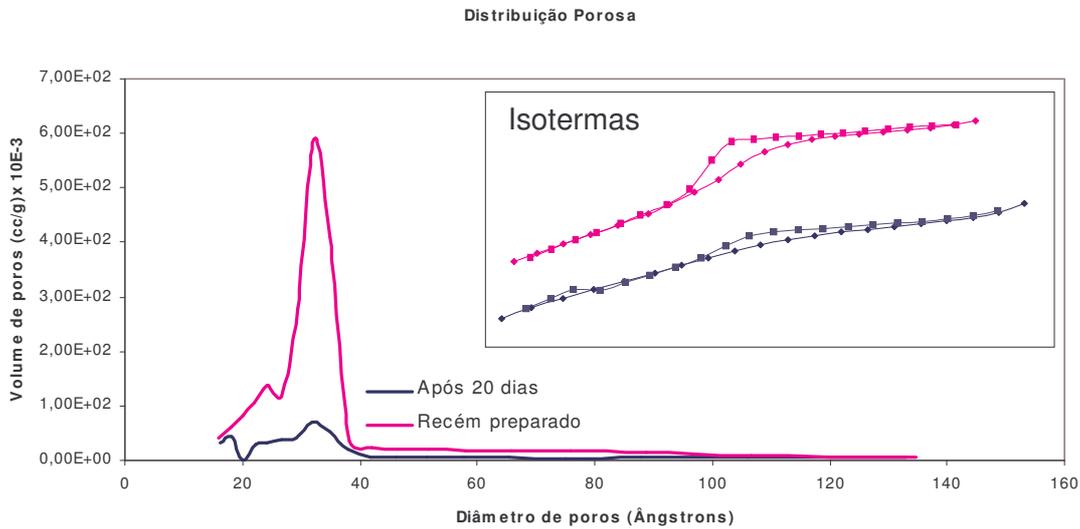


Figura 4: Curvas representativas da distribuição de poros e isotermas correspondentes ao material reduzido a 600°C recém preparado e após 20 dias.

Isso fornece perspectivas da necessidade de estudos posteriores para armazenamento do material reduzido a fim de evitar essa passivação.

Estudos Posteriores

Espera-se desenvolver materiais porosos com alto valor de área específica, visando seu emprego como catalisador ou suporte, ou como carreador de oxigênio em reações de oxi-redução, para o emprego em novas tecnologias de queima de combustíveis que viabilizem a captura de dióxido de carbono, contribuindo para a diminuição o aquecimento global.

REFERÊNCIAS

- Rodrigues, J. A. J., Zacharias, M. A., da Silva, V.T.S., Miglioli, C. A. - Patente (2006) 0601405-4 (Registros na Argentina, Venezuela e EUA). Patente Petrobrás.

- Rodrigues, J. A. J., Zacharias, M. A., da Silva, V.T.S., Miglioli, C. A. - Patente (2006) 0601404-6 (Registros na Argentina, Venezuela e EUA). Patente Petrobrás.
- BASTOS, L.C.A.; MONTEIRO, W.R.; RODRIGUES, J.A.J.; CRUZ, G.M. Avaliação catalítica de oxicarbeto misto de molibdênio e tungstênio.
- RODRIGUES, J. A. J.; MONTEIRO, W.R.; ZACHARIAS, M.A.; ZOTIN, J.L.; MIGLIOLI, C.A.; TEIXEIRA DA SILVA, V. Toledo Espanha 2002