

## **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

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

Thaís Caviquioli Martins (EEL - USP, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: [thaisa@alunos.eel.usp.br](mailto:thaisa@alunos.eel.usp.br)

Rafael Gonçalves Nogueira dos Santos (EEL - USP, Ex-Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: [rafaelnog@gmail.com](mailto:rafaelnog@gmail.com)

Dr. Turibio Gomes Soares Neto (LCP/CTE/INPE, Orientador)

E-mail: [turibio@lcp.inpe.br](mailto:turibio@lcp.inpe.br)

Julho de 2015

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

*À minha família,*

*ROSSINI CARLOS MARTINS, VALÉRIA CAVIQUIOLI MARTINS E GEANCARLO  
CAVIQUIOLI MARTINS.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, pelo auxílio financeiro com uma bolsa de Iniciação Científica.

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

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - LCP e sua equipe pela ajuda, destacando-se Priscila Camargo e Pedro Henrique dos Santos.

Ao ex-bolsista Rafael Gonçalves Nogueira dos Santos pelo trabalho deixado para continuação, e seus esclarecimentos.

Ao orientador Prof. Dr. Turibio Gomes Soares Neto pelo conhecimento passado, e pela orientação na realização deste trabalho.

## RESUMO

No trabalho finalizado em outubro de 2014 realizou-se a preparação de catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com teores metálicos próximos a 33% em peso, com suporte de alumina, para um propulsor de 200N. Estes catalisadores decompõem a hidrazina gerando gases quentes como H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>. A preparação desses lotes foi efetuada a partir de soluções contendo precursores metálicos, pelo método de impregnação por excesso. Posteriormente os catalisadores foram caracterizados utilizando-se o método BET através da adsorção de N<sub>2</sub>, para a obtenção da área específica, do volume e da distribuição de mesoporos. O propulsor de 200N foi carregado no Laboratório de Integração e Testes (LIT) do INPE, e agora aguarda a realização dos testes de desempenho no Banco de Testes com Simulação e Altitude (BTSA) no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE em Cachoeira Paulista. As atividades desenvolvidas de novembro de 2014 a julho de 2015 tiveram como propósito uma introdução ao projeto e familiarização com as futuras etapas de síntese dos catalisadores para um novo propulsor de 400N. Foi realizada uma vasta revisão bibliográfica sobre a aplicação e preparação de catalisadores de Irídio e Rutênio suportados em alumina, para decomposição da hidrazina, e sua aplicação em propulsores. O suporte de alumina usado é sintetizado no LCP/INPE, a partir de uma GP (Garantia de Produto). A síntese, moldagem e caracterização desse suporte deve ser feita previamente à etapa de impregnação, sendo essa a primeira etapa da síntese do catalisador. Neste período de trabalho totalizaram-se doze sínteses, todas já caracterizadas e moldadas em forma de pellets. A quantidade necessária do suporte em pellets para impregnação já se encontra disponível, ainda sendo necessário a produção da quantidade esferoidizada. Além das sínteses do precursor e do suporte, recebi um treinamento em diversos equipamentos para a caracterização dos catalisadores. Pode-se destacar os seguintes equipamentos: Picnômetro, Porosímetro, Dinamômetro e Espectrômetro ICP. Para fins de treinamento também foram realizadas impregnações testes com óxido de níquel em alumina.

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
<b>Figura 1</b> - Propulsor de 200 N .....	13
<b>Figura 2</b> - Componentes de um sistema micropropulsivo .....	13
<b>Figura 3</b> - Etapas da síntese dos catalisadores .....	14
<b>Figura 4</b> - Esquematização do reator da síntese .....	19
<b>Figura 5</b> - Esquema da aplicação de força em amostras .....	28
<b>Figura 6</b> -DRX da gibisita GS08.....	34
<b>Figura 7</b> - DRX da alumina GS08. ....	35
<b>Figura 8</b> - MEV da amostra GS08 a 100x .....	35
<b>Figura 9</b> - MEV da amostra GS08 a 1000x .....	35
<b>Figura 10</b> - MEV da amostra GS09 a 100x .....	36
<b>Figura 11</b> - MEV da amostra GS09 a 1000x .....	36
<b>Figura 12</b> - MEV da amostra GS10 a 100x .....	36
<b>Figura 13</b> - MEV da amostra GS10 a 1000x .....	36
<b>Figura 14</b> - MEV da amostra GS11 a 100x .....	37
<b>Figura 15</b> - MEV da amostra GS11 a 1000x. ....	37
<b>Figura 16</b> - MEV da amostra GS12 a 100x .....	37
<b>Figura 17</b> - MEV da amostra GS12 1000x .....	37
<b>Figura 18</b> - MEV da amostra GS13 a 100x .....	38
<b>Figura 19</b> - MEV da amostra GS13 a 1000x .....	38
<b>Figura 20</b> - EDS da amostra GS08 .....	39

<b>Figura 21</b> - EDS da amostra GS12 .....	39
<b>Figura 22</b> - Alumina antes da 1ª impregnação.....	43
<b>Figura 23</b> - Catalisador úmido após a 1ª impregnação .....	43
<b>Figura 24</b> - Catalisador final calcinado .....	43
<b>Figura 25</b> - Gráfico comparativo da porosimetria de Hg .....	44

## LISTA DE TABELAS

	<b><u>Pág.</u></b>
<b>Tabela 1</b> - Tempos de reação da síntese de gibisita .....	29
<b>Tabela 2</b> - Perda em massa após a calcinação.....	30
<b>Tabela 3</b> - Percentuais obtidos para cada faixa granulométrica em $\mu\text{m}$ .....	31
<b>Tabela 4</b> - Percentuais da massa de gibisita por faixa granulométrica em $\mu\text{m}$ .....	31
<b>Tabela 5</b> - Resultados de área e volume de poros obtidos por volumetria de $\text{N}_2$ .....	32
<b>Tabela 6</b> - Resultado da porosimetria de Hg .....	33
<b>Tabela 7</b> - Densidade Real em (g/cc).....	33
<b>Tabela 8</b> - Comparação do volume de Hg intrudado nas amostras.....	45

## LISTA DE SÍMBOLOS

$g$  = grama

$mL$  = mililitro

$^{\circ}C$  = graus Celcius

$V_p$  = volume poroso da alumina (mL/g);

$V_{wp}$  = volume de água no wet point (mL);

$M_s$  = massa seca da alumina (g).

CSI = concentração da solução de impregnação (g de metal/mL);

%M = porcentagem em peso final de metal;

N = número de impregnações;

VSI = volume da solução de impregnação (mL);

$d$  = densidade da solução (g/mL);

$m$  = massa da solução (g);

$V$  = volume da solução (mL).

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
1.1 – Considerações iniciais.....	12
1.2 – Estudos e objetivos .....	14
<b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS .....</b>	<b>16</b>
2.1 – Revisão bibliográfica .....	16
<b>CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>18</b>
3.1. Preparação do catalizador .....	18
3.1.1 – O suporte .....	18
3.1.1.1 – Síntese da alumina .....	18
3.1.1.2 – Granulometria .....	19
3.1.1.3 – Calcinação.....	20
3.1.1.4 – Moldagem .....	20
3.1.1.5 – Determinação do volume poroso .....	20
3.1.2 – Solução metálica .....	21
3.1.2.1 – Determinação da concentração da solução impregnante .....	22
3.1.2.2 – Volume da solução de impregnação .....	22
3.1.2.3 – Diluição.....	23
3.1.3 – Impregnação.....	23
3.1.3.1 – Secagem .....	24
3.1.3.2 – Vácuo .....	24
3.1.3.3 – Contato suporte-solução .....	24
3.1.3.4 – Decomposição térmica após a impregnação .....	24
3.1.3.5 – Secagem em estufa .....	24

3.1.3.6 – Determinação do teor de metal na amostra.....	25
3.2. Técnicas de caracterização.....	25
3.2.1 – Determinação da densidade real da amostra por picnometria de He .....	25
3.2.2 – Área e distribuição de poros através do BET.....	26
3.2.3 – Área e distribuição de poros na amostra por intrusão de Hg .....	26
3.2.4 – DRX .....	26
3.2.5 – MEV/EDS .....	27
3.2.6 – Ensaio de resistência mecânica à compressão .....	27
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>29</b>
4.1. Suporte alumina .....	29
4.1.1 – Sínteses.....	29
4.1.1.1 – Calcinação.....	30
4.1.1.2 – Distribuição estimada do tamanho da partícula .....	30
4.1.1.3 – Seleção granulométrica.....	31
4.1.1.4 – Volumetria de N <sub>2</sub> .....	32
4.1.1.5 – Porosimetria de Hg .....	32
4.1.1.6 – Picnometria de He.....	33
4.1.1.7 – DRX.....	34
4.1.1.8 – MEV/EDS.....	35
4.1.1.9 – Cálculo da quantidade de catalisador na câmara catalítica.....	40
4.1.2 – Pellets .....	40
4.1.2.1 – Moldagem e Extrusão .....	40
4.1.2.2 – Resistencia mecânica.....	41
4.2. Teste de impregnação .....	41
4.2.1 – Determinação do wet point .....	41

4.2.2 – Determinação do volume da solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	42
4.2.3 – Acompanhamento das impregnações .....	42
4.2.4 – Comparação do volume e distribuição de poros do catalisador e suporte .....	43
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO .....</b>	<b>46</b>
<b>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>48</b>

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 - Considerações iniciais

Sistemas micropropulsivos de satélites utilizam a decomposição catalítica da hidrazina com o emprego de catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo entre 30 e 36% de metal, e geram gases quentes como H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>. Tais sistemas são usados para ajuste e circularização da órbita de satélites. Catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como materiais alternativos, podem ser aplicados a sistemas micropropulsivos, devido aos menores custos de produção. O propulsor descrito no projeto possuirá 400N de força, onde é necessário o emprego de uma maior quantidade de catalisador, portanto o Ru apresenta vantagens em relação ao Ir sendo tradicionalmente utilizado por ser bem mais barato e possuir uma excelente atividade na reação de decomposição da hidrazina (Soares Neto, 1998; Soares Neto et al. 2003A,B e 2005).

O objetivo da proposta inicial deste projeto foi investigar a aplicação de catalisadores Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sistema propulsivo de satélite ou em “boosters”. Tal proposta se amparou no fato de que um catalisador 33% Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, desenvolvido pelo LCP/CTE/INPE, foi qualificado em propulsor de 5N desenvolvido pela empresa Fibraforte de São José dos Campos. Este catalisador suportou um tempo de operação correspondente ao dobro do previsto para sua utilização no espaço, indicando um grande avanço na metodologia de preparação de um novo suporte alumina, material este que se mostrou extremamente resistente às drásticas variações de temperatura e pressão. Tais condições mais severas de operação são normalmente obtidas quando dos disparos do propulsor. Em função do excelente desempenho dessa alumina foi justificável investigar seu emprego em materiais Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a fim de avaliar o desempenho destes novos catalisadores. A partir dos resultados promissores obtidos com os materiais contendo Ru, propôs-se preparar lotes maiores de catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para

serem utilizados num propulsor de muito maior empuxo. Foi sugerida a preparação de um propulsor de 200N de força, a qual já foi finalizada e está em espera para testes. O propulsor é apresentado esquematicamente na figura 1.

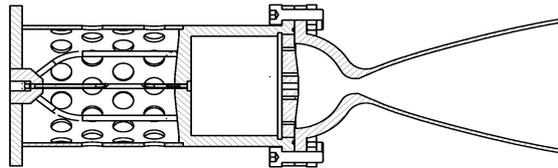


Figura 1 – Propulsor de 200 N.

Este relatório baseia-se na construção de um propulsor de 400 N. Para facilitar a compreensão do processo, um sistema micropropulsivo é mostrado esquematicamente na Figura 2. O dispositivo é composto por um reservatório, onde é armazenado um gás pressurizante e o monopropelente hidrazina, tubulações, eletroválvula, e o corpo do micropropulsor.

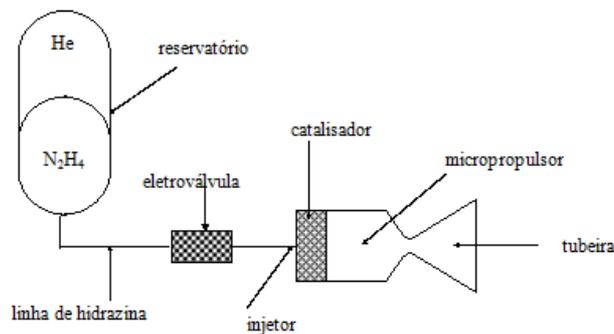


Figura 2 - Componentes de um sistema micropropulsivo

À medida que se aumenta o empuxo de um propulsor, concomitantemente se decompõe maior quantidade de hidrazina. Assim, os leitos catalíticos são bem mais volumosos e requerem quantidades mais significativas desses metais nobres para carregamento nos

propulsores. Como o Ru é um metal cerca de seis vezes mais barato do que o Ir, e devido à sua maior abundância, a economia proporcionada pela utilização do Ru nos catalisadores desses propulsores de maior empuxo, que serão acionados provavelmente uma única vez, se torna bastante atrativa.

## 1.2 - Estudos e objetivos

O trabalho atual contém os principais resultados e conclusões referentes a um conjunto de estudos relacionados a seguir:

- Familiarização com as etapas da produção dos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, assim como capacitação nos equipamentos usados nos processos de impregnação e caracterização.
- Síntese, modelagem e caracterização do suporte alumina usado na preparação dos catalisadores de Ir e Ru, processos desenvolvidos no LCP/INPE;
- Preparação e caracterização dos catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de precursores metálicos clorados;

O fluxograma abaixo mostra as etapas sequenciais que devem ser completadas após a obtenção da quantidade necessária do suporte a ser impregnado.

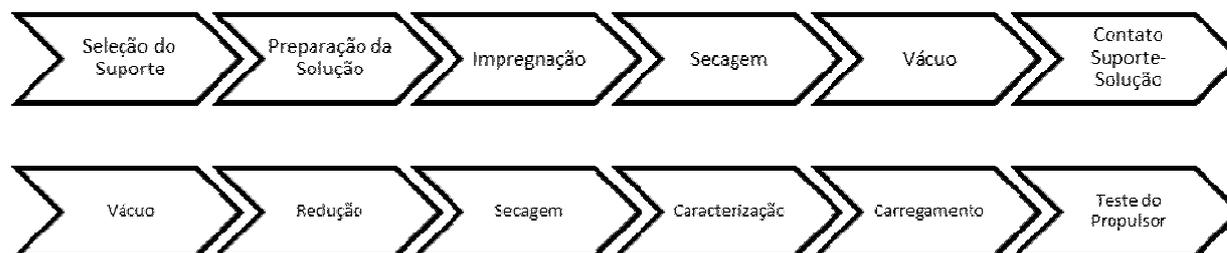


Figura 3 – Etapas da síntese dos catalisadores

A interpretação e a discussão dos resultados obtidos das etapas completadas neste período, comparadas com aqueles já divulgados na literatura, permitirão formular as conclusões para este trabalho.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

Primeiramente foi realizado um estudo para se familiarizar com os conceitos e temas principais relativos à catálise, uma vez que este tópico não é abordado com a devida profundidade no curso de graduação. Foram consultados artigos e publicações que permitiram a aprendizagem de conceitos básicos técnico-científicos, referenciados neste relatório.

#### 2.1 - Revisão bibliográfica

Há diversas referências na literatura a respeito da preparação e caracterização de catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A seguir são destacados alguns trabalhos em que se procurou citar as informações mais importantes.

Soares Neto (1998) preparou catalisadores Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com teores metálicos totais compreendidos entre 2 e 30% em peso, utilizando como precursores soluções de H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> e RuCl<sub>3</sub>. Os catalisadores contendo 30% de metal foram caracterizados antes e após os testes em micropropulsor, através de medidas de área específica total, medidas de diâmetro de partículas metálicas, a partir de dados de MET, quimissorção de H<sub>2</sub>, entre outras. Os resultados de frequência de rotação (FR), obtidos na reação de hidrogenação do benzeno a 60°C, sobre catalisadores Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes de seu emprego em micropropulsores, e calculados com base nos números de sítios ativos fornecidos pelas medidas de quimissorção de H<sub>2</sub>, foram muito elevados. Tal fato pode ser atribuído à interferência do cloro residual na quantificação dos sítios ativos de Ru (Lu, K.;Tatarchuk, B.J., 1987; Narita,T.; Miura, H.; Ohira, M.; Hondu, H.; Sugiyama, K. Matsuda, T.; Gonzalez, R.D., 1987 ; Mazzieri, V.; Coloma-Pascual, F.; Arcoya, A.; L'Argentièrre, P. C. e Fígoli, N. S., 2003), e conseqüentemente, nas medidas cinéticas de frequência de rotação. Após uso no micropropulsor de 2N, onde as condições de

temperatura, pressão e ação redutora são extremas, as medidas de quimissorção de H<sub>2</sub> indicaram ter ocorrido um aumento aparente da dispersão de Ru, quer no catalisador monometálico, quer nos bimetálicos, contrariamente ao que ocorreu com o catalisador de Irídio, o qual apresentou um aparente crescimento das partículas. Apesar de, para todos os catalisadores, ter havido perda de massa metálica e uma ligeira sinterização, o aumento aparente da dispersão de Ru deve ser imputado à maior remoção do cloro, já que as medidas de MET mostraram claramente não haver variação significativa dos diâmetros médios de partícula provocada pelos testes em micropropulsor.

Em sua publicação de 2008, Jofre preparou catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com teores metálicos próximos a 30% em peso, empregando vinte etapas de impregnação e utilizando uma alumina sintetizada no LCP/INPE como suporte. Os catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparados a partir de soluções contendo precursores metálicos clorados pelo método de impregnação incipiente. Os catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparados a partir de dois precursores metálicos: um clorado e um precursor orgânico não clorado. Neste caso, o catalisador originado do precursor clorado foi preparado por impregnação incipiente, enquanto que o catalisador originado do precursor orgânico foi preparado pelo método de impregnação por excesso de volume. Todos os catalisadores foram caracterizados antes e depois dos testes em micropropulsor. Os catalisadores foram testados na reação de decomposição de hidrazina em micropropulsor de 5N e comparados com o catalisador comercial Shell 405. Os resultados mostraram que os catalisadores contendo Irídio apresentaram desempenho similar ao catalisador comercial e que os catalisadores de Ru não devem ser usados em partidas a frio.

A alumina suporte acompanhou a Garantia de Produto pertencente ao Laboratório de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Especiais - INPE, a qual é sigilosa e deve ser mantida assim.

## **CAPÍTULO 3**

### **TÉCNICAS EXPERIMENTAIS**

No presente capítulo serão apresentados os métodos experimentais necessários para o desenvolvimento do projeto de pesquisa deste trabalho de iniciação científica com o objetivo de alcançar as propostas apresentadas no CAPÍTULO 1.

#### **3.1 – Preparação do catalisador**

A preparação de um catalisador consiste em um determinado número de operações que vai desde a síntese, seleção e moldagem do suporte até a escolha dos precursores metálicos e métodos de impregnação.

##### **3.1.1 – O suporte**

###### **3.1.1.1 – Síntese da alumina**

A Alumina pode ser sintetizada a partir do aluminato de sódio comercial ou produzido em laboratório. Esse suporte é obtido após a calcinação da gibisita sintetizada a partir do aluminato. Diluiu-se o precursor aluminato de sódio em água e coloca-o em um reator de batelada de bancada ligado a um agitador e aos gases  $N_2$  e o  $CO_2$ . O nitrogênio é inerte á solução e é utilizado para evitar que o  $CO_2$  do ar precipite a reação antes do desejado. Quando o reator atingir a temperatura necessária o  $CO_2$  é injetado e a reação começa. A reação precipita um hidróxido de alumínio que depois será tratado para tornar-se o óxido de alumínio denominado Alumina. A reação e interrompida após atingir o pH desejado. A solução deve ser lavada com de água quente, á vácuo, em um Funil de Büchner Chiarotti 150 e um kitassato de 5L. O precipitado tem aparência arenosa, sendo de fácil filtração. A gibisita é então recolhida e a massa molhada é pesada. Após secagem no forno a síntese da gibisita termina. Esse material deve ser calcinado para retirar toda a água a fim de tornar-se

Alumina, óxido de alumínio. Durante este trabalho foram realizadas 6 sínteses, obtendo alumina suficiente para a obtenção da quantidade requerida de suporte em forma de pellets.

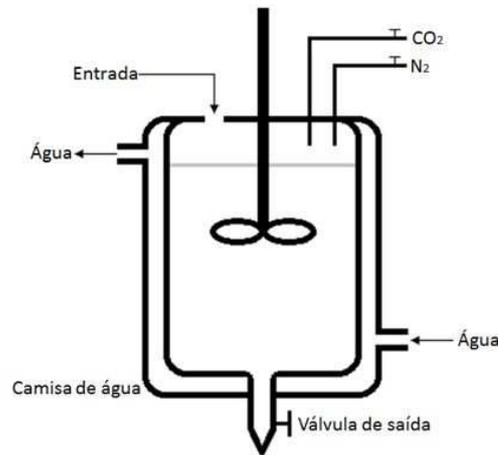


Figura 4 – Esquematização do reator da síntese

### 3.1.1.2 - Granulometria

Para conhecer a distribuição granulométrica da gibisita sintetizada, e separar a granulometria que produzirá o melhor suporte, são feitas duas análises comparativas. A primeira através do aparelho Malvern para determinação da distribuição granulométrica, que trabalha com feixes de laser que identificam a dimensão das partículas em suspensão em um ponto e estima o percentual de cada fração granulométrica requerida. A segunda é feita pelo peneiramento das partículas com peneiras de 150, 106, 75, 53 e 38  $\mu\text{m}$ . Após seca em estufa, a gibisita é colocada nas peneiras sob uma base vibratória até que as partículas menores que 38  $\mu\text{m}$  parem de cair no prato. Através de relatórios antigos observou-se que o suporte de alumina sintetizado com grânulos menores que 38  $\mu\text{m}$  apresentam uma resistência mecânica melhor, portanto apenas essas partículas serão calcinadas para se tornarem alumina.

### **3.1.1.3 – Calcinação**

O forno é mantido a temperatura ambiente (25°C). Para a calcinação da alumina suporte o forno é programado para fazer duas rampas de aquecimento. A primeira rampa é de 0,37°C por min até atingir a temperatura de 130°C, então o forno mantém essa temperatura durante 1h. A segunda rampa é de 0,75 °C por min até chegar á 600 °C, e fica nesta temperatura por 5 h, para por fim retornar a temperatura ambiente.

### **3.1.1.4 – Moldagem**

Após a granulometria e calcinação, a alumina está pronta para ser moldada no formato requerido. Para o propulsor deste projeto precisa-se de quantidades razoáveis do suporte moldados em pellets e em esferoides. Para a obtenção de pellets, a alumina com grânulos menores que 38 µm e misturada com um ligante e é tratada com solução ácida. A pasta, que deve ser uniforme, e colocada em um extrusora e extrudada com um bico de 2,5 mm de diâmetro, produzindo fios do suporte com esta espessura. Esses fios são colocados na estufa para secar e depois cortados em forma de pellets no tamanho desejado. As partículas esferoidizadas passam pelo mesmo processo, porém são depois trituradas através de uma peneira de 1mm de diâmetro, e essas partículas que passam pela peneira são colocadas em um moinho de vento por um tempo determinado até atingirem o formato desejado. Depois de atingirem as dimensões desejadas os suportes são calcinados.

### **3.1.1.5 - Determinação do volume poroso**

A determinação do volume poroso é essencial para se definir a concentração da solução a ser utilizada para impregnar o suporte e, assim, preparar o catalisador com o teor metálico desejado. O método utilizado para a determinação do volume poroso da alumina é descrito a seguir:

Foi colocada em um cadinho uma massa de 1g de alumina esferoidizada previamente seco em estufa para se retirar qualquer umidade, e deixada em um dessecador a vácuo para esfriar. Com o auxílio de uma pipeta, adicionou-se água ao suporte, gota a gota, até que a aparência externa da alumina se mostrasse úmida e os grãos ficassem aglomerados. Determinou-se a massa de água utilizada, a qual foi convertida para volume utilizando-se o valor tabelado de densidade na temperatura do experimento. Este procedimento foi realizado em triplicata, tendo sido tomado o valor médio dos três valores obtidos de volume específico de poros do suporte. A fórmula seguinte foi utilizada para determinar o volume poroso da alumina, em mL/g:

$$V_p = \frac{V_{wp}}{M_s}$$

Onde;

$V_p$  = volume poroso da alumina (mL/g);

$V_{wp}$  = volume de água no wet point (mL);

$M_s$  = massa seca da alumina (g).

### 3.1.2 – Solução metálica

A solução precursora utilizada na preparação do catalisador Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deve ter uma acidez livre de 0,3 N de HCl, contendo quantidades equimolares de Ir e Ru, a fim de se obter uma razão atômica Ir/Ru igual a 1 no catalisador final. Os precursores metálicos usados para o preparo da solução mista para impregnação em atividades anteriores foram o ácido hexaclorídico (H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>) e o cloreto de rutênio hidratado (RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O).

No caso da preparação do catalisador Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode-se utilizar uma solução precursora com uma acidez livre de 0,3 N de HCl empregando-se apenas o rutênio hidratado (RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O) como precursor metálico.

Devido ao tempo limitado, não foi possível dar início as etapas de impregnação com os metais Irídio e Rutênio, porém foram feitas impregnações testes com o intuito de

treinamento e entendimento do processo. A solução preparada para testes foi de nitrato de níquel, por motivos de economia dos reagentes Ir e Ru. A solução de nitrato foi feita a partir de nitrato de níquel hidratado  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sólido, com 97% de pureza.

### 3.1.2.1 - Determinação da concentração da solução impregnante

A concentração da solução de impregnação para impregnar o suporte pode ser calculada a partir da fórmula mostrada a seguir:

$$\text{CSI} = \frac{\%M/100}{(1 - \%M/100) \times N \times V_p}$$

Onde;

$V_p$  = volume poroso da alumina (mL/g);

$M_s$  = massa seca da alumina (g).

CSI = concentração da solução de impregnação (g de metal/mL);

%M = porcentagem em peso final de metal;

N = número de impregnações;

### 3.1.2.2 - Volume da solução de impregnação

O volume da solução impregnante pode ser calculado pela fórmula a seguir, a partir dos resultados obtidos em experimentos:

$$VSI = V_p \times N \times M_s$$

Onde;

$V_p$  = volume poroso da alumina (mL/g);

$M_s$  = massa seca da alumina (g).

N = número de impregnações;

VSI = volume da solução de impregnação (mL);

### 3.1.2.3 – Diluição

Foi realizada uma diluição por meio de gravimetria com o intuito de se obter resultados mais precisos, utilizando-se as duas equações abaixo, de diluição e da densidade.

$$CSI \times VSI = C_S \times V_S$$

$$d = \frac{m}{V}$$

Onde;

VSI = volume da solução de impregnação (mL);

CSI = concentração da solução de impregnação (g de metal/mL);

$C_S$  = concentração final da solução

$V_S$  = volume final da solução

$d$  = densidade da solução (g/mL);

$m$  = massa da solução (g);

$V$  = volume da solução (mL).

### 3.1.3 – Impregnação

O método empregado no treinamento foi o da impregnação seca, semelhante ao usado na síntese do catalisador metálico. Foram feitas 3 impregnações no treinamento para atingir 10% de teor metálico devido ao curto espaço de tempo, enquanto na síntese dos catalisadores bimetálicos são feitas normalmente 6 impregnações. A impregnação seguiu uma série de etapas descritas a seguir:

### **3.1.3.1 – Secagem**

A alumina foi colocada na estufa por no mínimo 4 h, a fim de se retirar qualquer umidade presente e facilitar a entrada da solução nos poros do suporte.

### **3.1.3.2 – Vácuo**

Foi realizado vácuo primário ( $10^{-3}$  bar) por 60 min, à temperatura ambiente, a fim de se retirar o ar quente da alumina e facilitar a entrada da solução nos poros do suporte.

### **3.1.3.3 - Contato suporte-solução**

Para a solução de nitrato foi colocada uma massa de 5 g de alumina esferoidizada em um cadinho. Como a quantidade é muito pequena, foi utilizada uma pipeta volumétrica para gotear a solução impregnante no suporte.

### **3.1.3.4 - Decomposição térmica após a Impregnação**

Ao final de cada impregnação o material passou por uma decomposição térmica com rampa de 5 °C/min até 550 °C por 30 min, afim de que o nitrato de níquel seja decomposto na forma de óxido de níquel. Para o catalisador de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o material passa por um processo de redução térmico sob H<sub>2</sub> a uma temperatura de 400°C por 4 h.

### **3.1.3.5 - Secagem em estufa**

Após cada etapa de decomposição, o catalisador foi levado à estufa, até que o processo de impregnação fosse novamente aplicado.

### **3.1.3.6 - Determinação do teor de metal na amostra**

A determinação do teor final de metal da amostra foi estipulada através dos resultados obtidos após a calcinação final do suporte teste impregnado. Ao comparar o peso da amostra depois das impregnações, assumiu-se que todo o peso adicionado ao suporte seja de nitrato de níquel convertido totalmente em óxido de níquel. Assim, ao comparar com o peso total da amostra inicial, obtém-se o percentual de metal em relação ao suporte.

## **3.2 - Técnicas de caracterização**

O suporte foi caracterizado antes da impregnação e o catalisador preparado após as 3 etapas de impregnação, com o objetivo de acompanhar a evolução da área específica, do volume de mesoporos e sua distribuição. Para as medidas destas propriedades utilizou-se o método BET, através da adsorção de N<sub>2</sub> na temperatura de nitrogênio líquido. Foram caracterizados também as aluminas obtidas nas sínteses.

### **3.2.1. - Determinação da densidade real da amostra por picnometria de He**

A determinação da densidade real é feita através do aparelho Picnômetro AccuPyc 1330, que mede a pressão do gás He injetado em uma célula. Primeiramente o aparelho é calibrado com a célula vazia, sendo determinado o seu volume inicial. Evita-se o contato direto das mãos com a célula e a amostra, para que a precisão seja maior. Então a amostra é colocada e analisada em sequência por até 30 vezes para que o valor encontrado seja a média das análises, e a precisão também seja dada. O He penetra além da superfície da amostra, considerando também o volume dos seus poros. A variação do volume quando a amostra está presente é então determinada. A amostra deve ser pesada antes de ser colocada no aparelho, pois essa informação será inserida durante a análise, e a densidade real é então calculada.

### **3.2.2 - Área e distribuição de poros através do método BET**

Medidas de área e de distribuição do tamanho de poros foram efetuadas para o suporte, a fim de se acompanhar a evolução destas propriedades em função do número de impregnações e do teor metálico total. O aparelho usado foi o modelo Nova 1000 da Quantachrome, pertencente ao LCP/INPE, que utiliza o método estático para efetuar as medidas de volume de nitrogênio adsorvido, à sua temperatura normal de condensação.

### **3.2.3 - Área e distribuição de poros na amostra por intrusão de Hg**

Essa análise é feita com o Porosímetro de Mercúrio que determina os seguintes parâmetros: distribuição de poros na amostra até 0.0063  $\mu\text{m}$ , total de volume de poros, número de poros por área, densidade real e densidade aparente. Essa análise pode ser feita em células de alta ou baixa pressão, onde o Hg é introduzido nas células até o limite, entrando nos poros da amostra e registrando os resultados em um computador. Essa análise é destrutiva para as amostras. É necessário pesar a amostra antes da análise, pois a informação é requerida pelo aparelho.

### **3.2.4 - DRX**

A partir do padrão de difração da radiação, que é único para cada estrutura cristalina, é possível, através do difratômetro de raios-x, realizar a identificação das substâncias químicas sólidas cristalinas, criando-se uma espécie de impressão digital das amostras. Isso permite que possa-se diferenciar, caracterizar e quantificar substâncias que apresentam a mesma fórmula química, porém estruturas cristalinas diferentes.

### **3.2.5 – MEV/EDS**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de metal (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

Juntamente com a Microscopia eletrônica é feito o EDS, que permite a identificação de todos os elementos químicos presentes na amostra, permitindo a análise de seus componentes, concomitantemente com a sua pureza.

### **3.2.6 - Ensaio de resistência mecânica à compressão**

O ensaio consiste em submeter às amostras de tamanhos iguais ou bem semelhantes, geralmente em forma de pellets, a uma pressão radial ou axial até seu ponto de quebra, que é registrado em um computador. Como o comprimento e diâmetro de cada pellet varia, estes são inseridos no programa antes da compressão da amostra, para que o resultado leve em consideração a variação de tamanho. Para maior precisão, vários pellets do mesmo lote são submetidos ao teste e é feita uma média dos resultados. Essas amostras devem ser sempre submetidas à compressão na mesma direção, axial ou radial, como mostra a Figura 3, para conseguir uma análise mais uniforme. A partir da área, da força aplicada e do ponto de quebra é obtida a resistência mecânica do material testado. No caso da alumina, quanto maior a resistência mecânica, melhor a amostra para aplicação como suporte em propulsores.

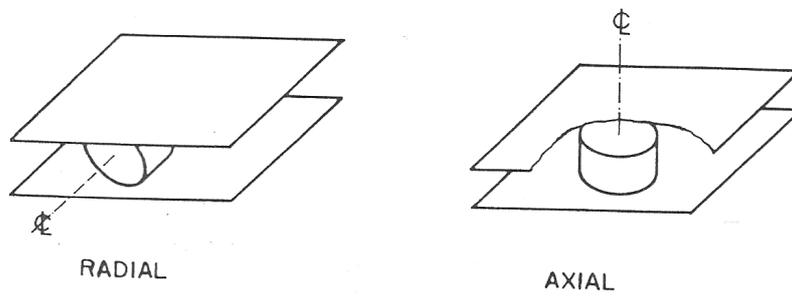


Figura 5 – Esquema da aplicação de força em amostras.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1. - Suporte alumina

No decorrer deste trabalho foram realizadas seis sínteses da gibisita, passando por vários processos, e obtendo-se um precursor com tamanho de partículas menor do que 38  $\mu\text{m}$ . Essa é dimensão do grânulo desejada para a moldagem do suporte, e que oferece a melhor resistência mecânica, importante para a aplicação do catalisador. Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos.

##### 4.1.1 – Sínteses

A Tabela 1 abaixo mostra o tempo necessário para cada reação atingir a faixa de pH desejada.

Tabela 1 – Tempos de reação da síntese de gibisita.

<b>Lote</b>	<b>t<sub>Inicial</sub></b>	<b>t<sub>Final</sub></b>	<b>t<sub>total</sub></b>	<b>pH<sub>Inicial</sub></b>	<b>pH<sub>Final</sub></b>
<b>GS08</b>	16h40	7h40	15h	12,4	9,7
<b>GS09</b>	16h40	7h40	15h	12,5	9,8
<b>GS10</b>	16h40	7h40	15h	12,6	9,8
<b>*GS11</b>	21h30	10h50	13h e 20 min	-	10,6
<b>*GS12</b>	21h30	10h40	13h e 10 min	-	10,8
<b>*GS13</b>	21h30	11h00	13h e 30 min	-	10,8

\*As reações GS11, GS12 e GS13 foram controladas através de um medidor de vazão automático modelo MKS, e pôde-se observar que a reação foi agilizada desta maneira, possibilitando a interrupção da reação no pH ideal de 10,8.

#### 4.1.1.1 – Calcinação

Na Tabela 2 é mostrada a variação de massa das amostras de cada um dos lotes sintetizados durante o tratamento térmico de calcinação. Essas amostras foram calcinadas a 600°C e usadas para outras caracterizações. A partir desta mesma Tabela obtém-se uma média da perda de massa de água durante a transição de hidróxido de alumínio para alumina, que é de aproximadamente 32%.

Tabela 2 – Perda em massa após calcinação.

<i>Lote</i>	$M_{\text{inicial}}$	$M_{\text{final}}$	%perda água
<i>GS08</i>	4.31 g	2.91 g	32.4
<i>GS09</i>	4.21 g	2.85 g	32.3
<i>GS10</i>	4.28 g	2.89 g	32.5
<i>GS11</i>	1.73 g	1.17 g	32.1
<i>GS12</i>	1.36 g	0.93 g	31.7
<i>GS13</i>	1.29 g	0.88 g	31.9

#### 4.1.1.2 - Distribuição estimada do tamanho da partícula

Na Tabela 3 são apresentados os resultados dos percentuais de cada faixa granulométrica após a análise pelo aparelho Malvern, que dá a proporção estimada de cada fração de tamanho de partículas. Foram escolhidas as mesmas faixas granulométricas que das

peneiras utilizadas na análise granulométrica por peneiramento afim de poder-se comparar as proporções e verificar a precisão dessa análise granulométrica estimada.

Tabela 3 - Percentuais obtidos para cada faixa granulométrica em  $\mu\text{m}$ .

<i>Lote</i>	$\emptyset \geq 150$	$150 > \emptyset \geq 106$	$106 > \emptyset \geq 75$	$75 > \emptyset \geq 53$	$53 > \emptyset \geq 38$	$\emptyset < 38$
<i>GS08</i>	0.48	2.68	14.49	51.01	29.31	2.03
<i>GS09</i>	0.47	2.73	14.71	52.14	28.54	1.41
<i>GS10</i>	0.45	2.59	14.42	51.33	29.22	1.99
<i>GS11</i>	0.39	2.79	18.97	58.11	19.22	0.52
<i>GS12</i>	0.96	4.05	22.6	56.21	15.76	0.42
<i>GS13</i>	0.95	4.17	23.37	56.26	14.88	0.37

#### 4.1.1.3 - Seleção Granulométrica

Devido à demora do processo de peneiração para obtenção da distribuição real das diferentes faixas granulométricas, somente foi feita análise completa dos lotes GS08 e GS09. Para os demais lotes, apenas a porção menor que  $38\mu\text{m}$  foi separada e pesada. A Tabela 4 com essas informações encontram-se a seguir.

Tabela 4 – Percentuais da massa de gipsita por faixa granulométrica em  $\mu\text{m}$ .

<i>Lote</i>	Diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )					
	$\emptyset \geq 150$	$150 > \emptyset \geq 106$	$106 > \emptyset \geq 75$	$75 > \emptyset \geq 53$	$53 > \emptyset \geq 38$	$\emptyset < 38$
<i>GS08</i>	0.03	0.04	0.43	28.8	33.9	36.8
<i>GS09</i>	0.04	0.01	0.35	54.0	39.0	6.6

Os valores das sínteses GS10, GS11, GS12 e GS13 ainda estão sendo analisados.

#### 4.1.1.4 - Volumetria de N<sub>2</sub>

A volumetria foi feita através do aparelho BET, com amostras da alumina de granulometria menor que 38µm, e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 – Resultados de área e volume de poros obtidos por volumetria de N<sub>2</sub>

<b>Lote</b>	<b>Área Superf. (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Volume de Poros (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>GS08</b>	146.6	0.23
<b>GS09</b>	135.9	0.22
<b>GS10</b>	145.2	0.23
<b>GS11</b>	138.9	0.23
<b>GS12</b>	172.1	0.23
<b>GS13</b>	137.4	0.23

A área superficial apresentou um valor médio em torno de 141 m<sup>2</sup>/g, exceto o lote GS12 que apresentou um valor bem superior. Neste lote foi detectada uma contaminação por sílica, a qual foi identificada pelo MEV/EDS. Já o volume de poros foi igual para todos os lotes.

#### 4.1.1.5 - Porosimetria de Hg

Amostras da alumina com granulometria menor que 38µm foram usadas nesta caracterização. Os resultados obtidos do volume intrudado são apresentados na Tabela 6 a seguir.

Obteve-se um valor médio de volume intrudado de 0,60 cm<sup>3</sup>/g, exceto para os lotes GS11 e GS12 que apresentaram um menor valor de volume.

Tabela 6 – Resultado da porosimetria de Hg

<i>Lote</i>	<b>Volume Intrudado (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<i>GS08</i>	0.62
<i>GS09</i>	0.59
<i>GS10</i>	0.63
<i>GS11*</i>	0.47
<i>GS12*</i>	0.46
<i>GS13*</i>	0.60

#### 4.1.1.6 - Picnometria a He

A Tabela 7 apresenta os resultados de densidade real obtida por picnometria para os diferentes lotes de alumina com grânulos menores que 38µm. Foram efetuadas três medidas para cada lote e foi obtido o valor médio de 2,43 g/cm<sup>3</sup>.

Tabela 7 – Densidade Real em (g/cm<sup>3</sup>)

<i>Lote</i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>MÉDIA</b>
<i>GS08</i>	2.44	2.43	2.42	2.43
<i>GS09</i>	2.43	2.42	2.42	2.42
<i>GS10</i>	2.44	2.44	2.44	2.44
<i>GS11</i>	2.43	2.43	2.43	2.43
<i>GS12</i>	2.43	2.43	2.43	2.43
<i>GS13</i>	2.44	2.44	2.44	2.44

#### 4.1.1.7 – DRX

O DRX foi feito para todos os lotes antes e após a calcinação. Foram obtidos os difratogramas característicos do hidróxido de alumínio (gibisita) e do óxido de alumínio (alumina). Os difratogramas das amostras de gibisita e de alumina são apresentados nas Figuras 6 e 7, respectivamente. Estas amostras foram obtidas na primeira síntese GS08. Cabe ressaltar que para todos os lotes foi obtido um difratograma similar, tanto para as amostras de gibisita quanto para as de alumina, o que indica a boa reprodutibilidade dos experimentos, e as características do material.

Na Figura 6 pode ser observado que os picos de intensidade do material analisado estão coincidindo com as linhas significativas da gibisita, em vermelho, confirmando que a síntese foi bem sucedida.

- Hidróxido de Alumínio – GS08

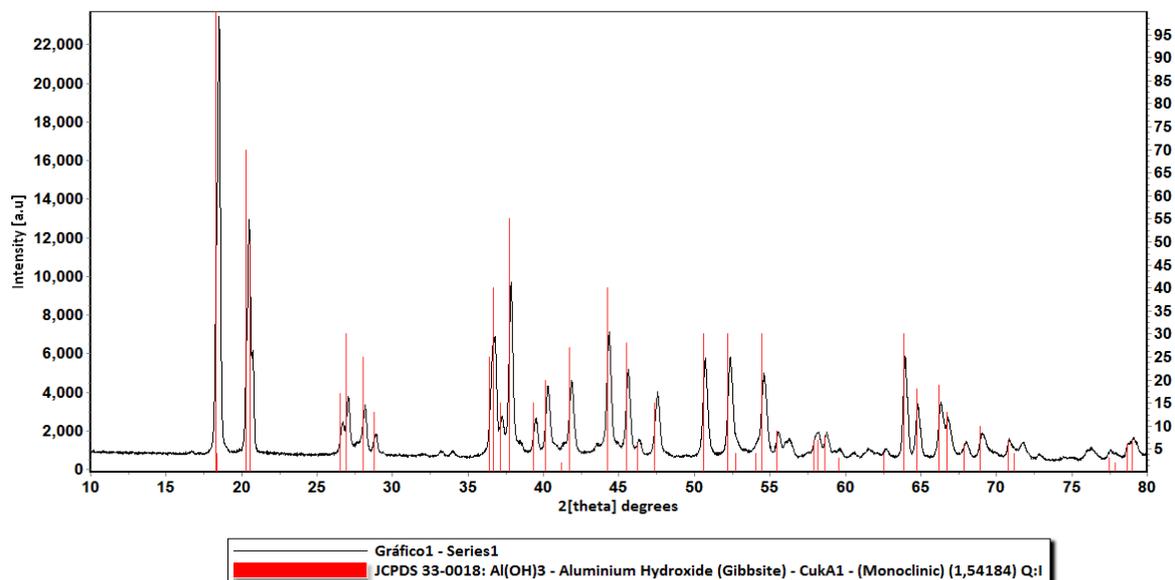


Figura 6 – DRX da gibisita GS08

- Óxido de Alumínio – GS08

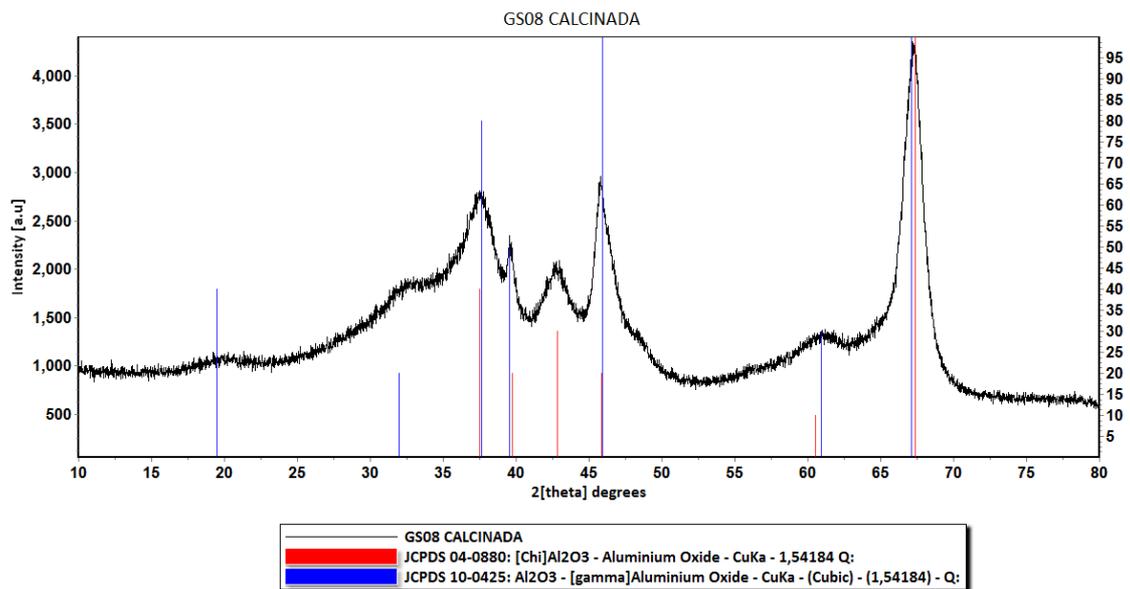


Figura 7 – DRX da alumina GS08

#### 4.1.1.8 – MEV/EDS

As amostras com partículas com  $\varnothing < 38\mu\text{m}$  foram analisadas pelo MEV para a observação da formação cristalográfica. A alumina deve apresentar cristalográfica no formato hexagonal. Nas Figuras 8 a 19 observa-se uma forma cristalográfica semelhante em todas as amostras dos lotes sintetizados.

- GS08

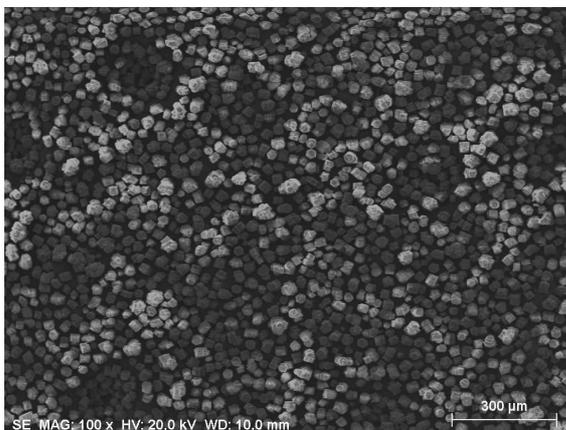


Figura 8 – MEV da amostra GS08 a 100x

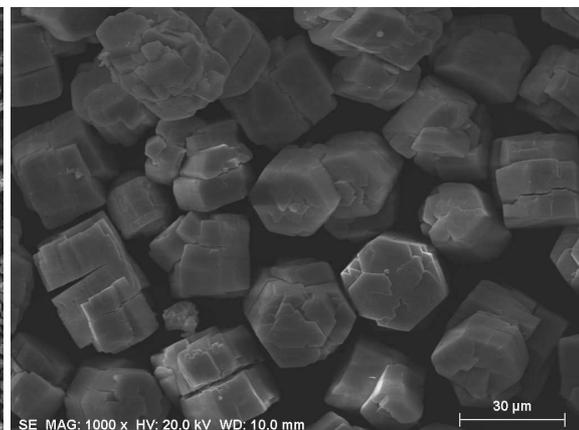


Figura 9 – MEV da amostra GS08 a 1000x

▪ GS09

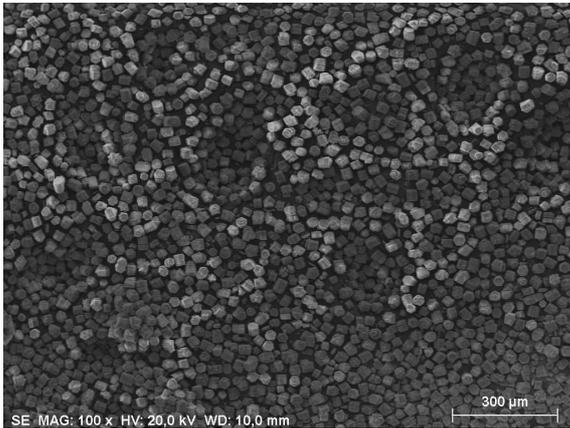


Figura 10 – MEV da amostra GS09 a 100x

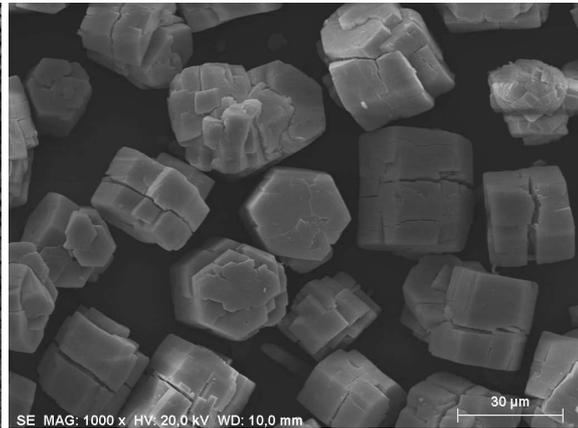


Figura 11 – MEV da amostra GS09 a 1000x

▪ GS10

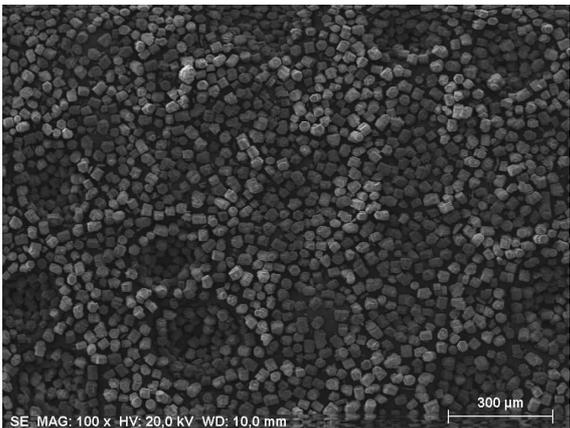


Figura 12 – MEV da amostra GS10 a 100x

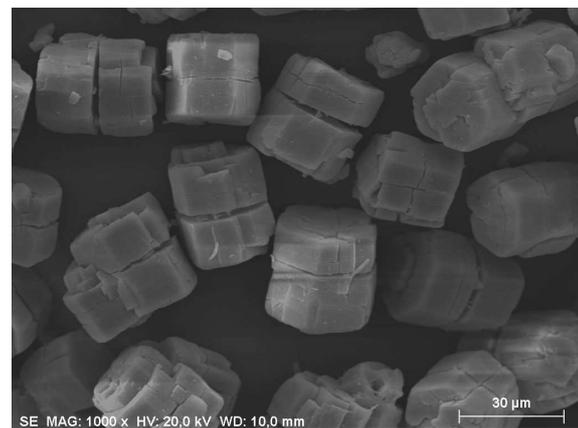


Figura 13 – MEV da amostra GS10 a 1000x

▪ GS11

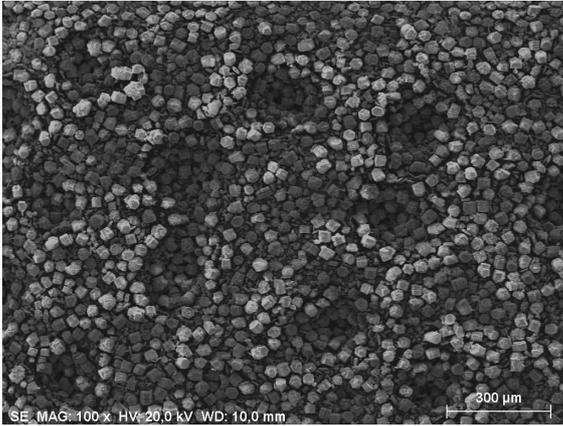


Figura 14 – MEV da amostra GS11 a 100x

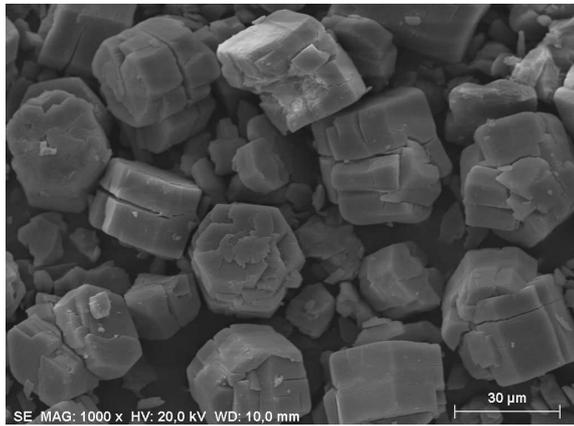


Figura 15– MEV da amostra GS11 a 1000x

▪ GS12

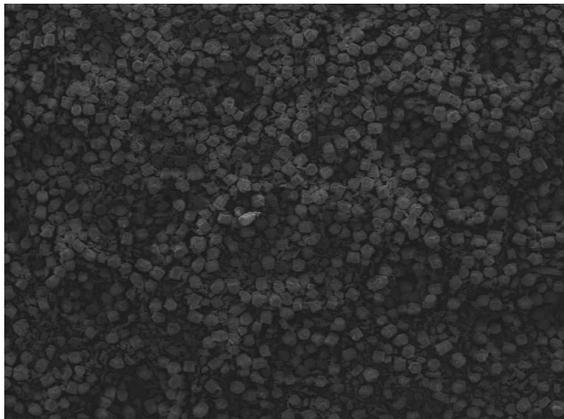


Figura 16 – MEV da amostra GS12 a 100x

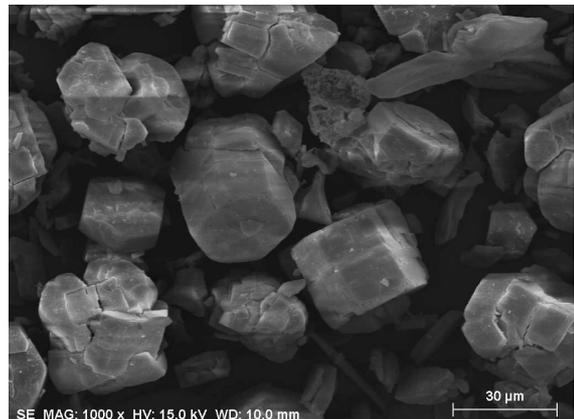


Figura 17 – MEV da amostra GS12 a 1000x

- GS13

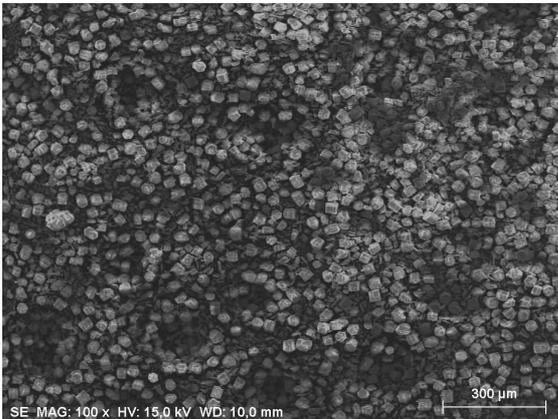


Figura 18 – MEV da amostra GS13 a 100x

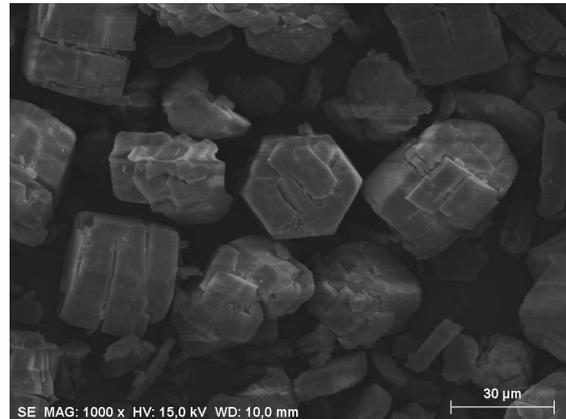


Figura 19 – MEV da amostra GS13 a 1000x

Pode-se observar nas figuras acima que os lotes GS08, GS09 e GS10 apresentam estruturas muito semelhantes, inclusive o diâmetro de cada hexágono tem uma média de 30  $\mu\text{m}$ , e os cristais são bem visíveis e uniformes. Já nos lotes GS11, GS12 e GS13 pode-se observar, nas figuras 14, 16 e 18, que os grânulos têm aspecto esfarelado, sendo difícil a identificação de hexágonos inteiros. Esta característica foi atribuída à diferenciação na forma de peneiramento desses três lotes. Como a análise granulométrica no conjunto de peneiras acopladas na base vibratória consome um longo período de tempo e, era necessária alguma quantidade de amostra com  $\varnothing < 38\mu\text{m}$  de cada lote para prosseguir com as etapas de caracterização, os lotes GS11, GS12 e GS13 foram passados pela peneira de 38 $\mu\text{m}$  à mão, com auxílio de um pincel de cerdas duras. Provavelmente é possível que a força usada para peneira-los manualmente tenha danificado o formato dos cristais, quebrando-os. Além disso, durante a caracterização do lote GS12 observou-se pelo MEV a presença de umas estruturas desconhecidas e através do EDS pode-se identificar a existência de sílica em meio a alumina.

As Figuras 20 e 21 mostram respectivamente a análise dos lotes GS08 e GS12 feitas pelo aparelho MEV/EDS. Ao comparar essas imagens fica claro o pico coincidente com a faixa de silício no Lote GS12. Por conta desta contaminação este lote não foi usado na etapa de moldagem. A porcentagem de silício foi de 3,38%, sendo desconsiderada a possibilidade de ruído que é atribuído á porcentagens inferiores a 2%.

■ EDS da amostra GS08

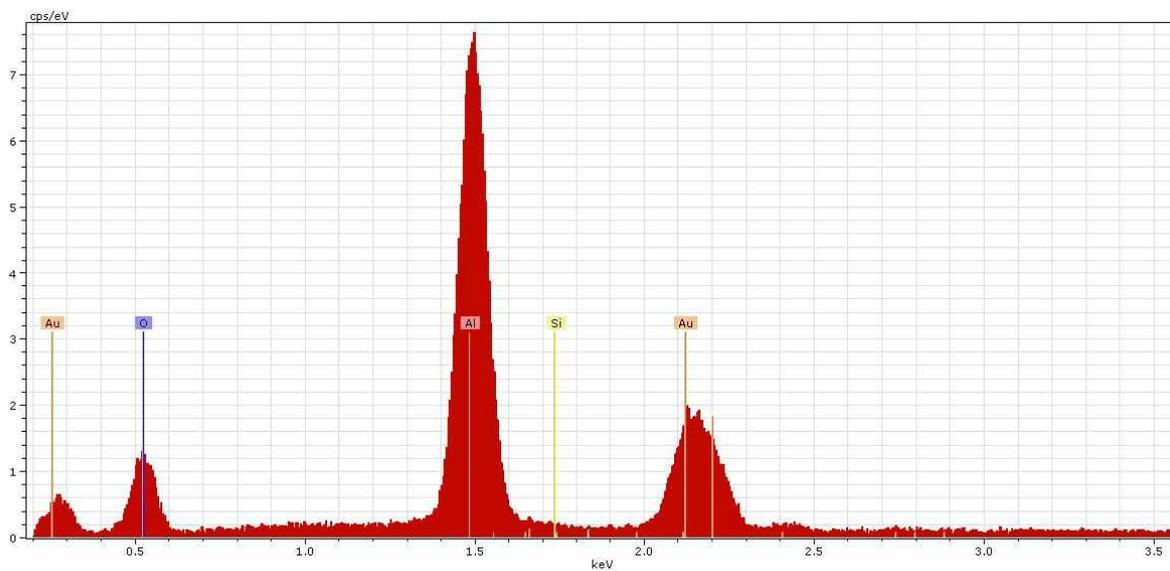


Figura 20 - EDS da amostra GS08

■ EDS da amostra GS12

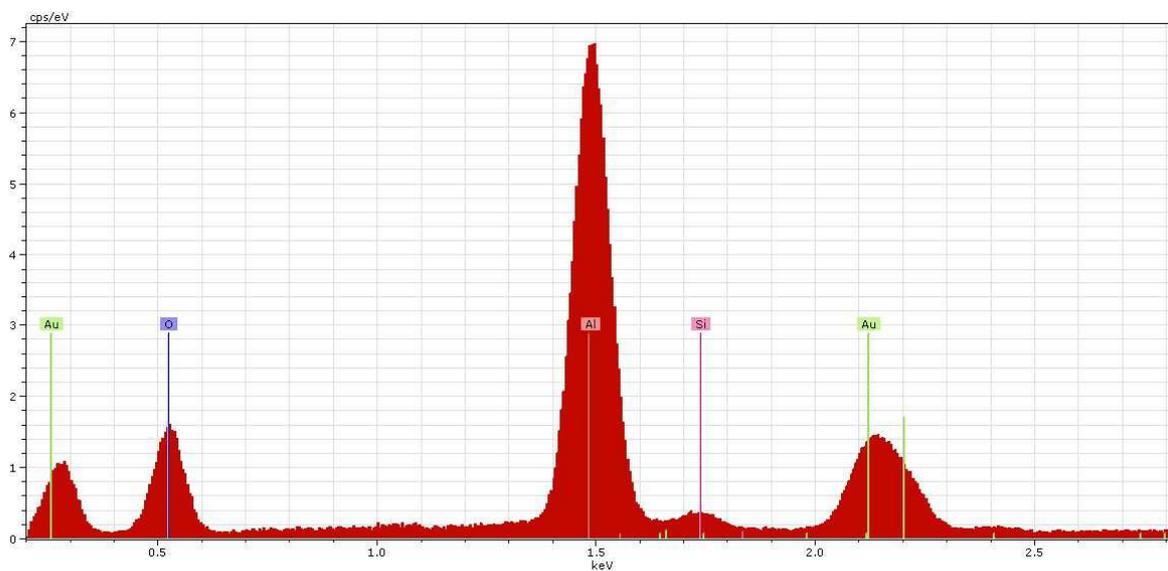


Figura 21 - EDS da amostra GS12

#### **4.1.1.9 – Cálculo da quantidade de catalisador na câmara catalítica**

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

#### **4.1.2 - Pellets**

##### **4.1.2.1 – Moldagem e Extrusão**

As frações de alumina com grânulos menores que  $38\mu\text{m}$  de todas as sínteses, com exceção da GS12 contaminada, foram homogeneizadas num único lote para obter-se uma quantidade mais significativa para moldagem. Pesou-se esse material e o misturou com uma substancia ligante, normalmente uma boehmita, em suas devidas proporções. Essa mistura foi deixada em um misturador do tipo Y por aproximadamente 30 min, e depois se adicionou certa quantidade de solução de ácido nítrico 10%, homogeneizando a mistura com uma espátula. Esta mistura foi então autoclavada, filtrada e secada em estufa por 48 h. A massa seca foi triturada e peneirada, sendo apenas utilizada a fração granulométrica menor que  $150\mu\text{m}$ . Transferiu-se essa parcela para um misturador e adicionou-se, gota a gota, uma solução de ácido acético 5% até que a massa se encontrasse em condições de ser moldada. Essa pasta foi rapidamente transferida para a extrusora com um bico de abertura de aproximadamente 2,5 mm de diâmetro. Pequenas fileiras cilíndricas do material foram extrudadas e secadas em estufas por 48 h. Essas fileiras foram cortadas em forma de pellets, de dimensão 3,5mm x 2,5mm. Por fim o material foi calcinado e aguarda sua caracterização. Foram produzidos cerca de 67g de pellets já calcinados. A produção da quantidade necessária de alumina esferoidizada está em andamento.

#### **4.1.2.2 – Resistência mecânica**

Pellets aleatórios do lote produzido neste trabalho foram selecionados para o teste de resistência mecânica, na posição radial, como foram feitas previamente pela equipe do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão. O resultado médio obtido foi de que a resistência do material em pellet a partir da alumina menor que  $38\mu\text{m}$  é de até 4,86 N.

#### **4.2 – Teste de impregnação**

Enquanto a preparação dos pellets estava sendo finalizada e, devido ao curto espaço de tempo restante para finalizar o período da bolsa, optou-se por fazer, para propósitos de treinamento, uma impregnação teste com nitrato de níquel. Seria considerado um desperdício se utilizasse material bi metálico extremamente caro (Ir e Ru), uma vez que não seria possível terminar as 6 etapas de impregnações necessárias, se as mesmas fossem iniciadas a partir da data da finalização dos pellets. Novamente por causa do período restante, o treinamento foi adaptado para poder ser terminado antes da data final de envio do relatório, sendo reduzido o número de impregnações de 6 para 3, afim de agilizar o processo.

##### **4.2.1 – Determinação do wet point**

A alumina usada para os testes de impregnação foi uma alumina esferoidizada já pronta, do lote MO2CGE/11 com diâmetro maior que 0,59mm. A alumina produzida neste trabalho não foi usada, pois ela ainda se encontrava na etapa de moldagem. Com a alumina teste foram repetidas 6 vezes o processo de wet point, obtendo-se um volume poroso médio de 0,44 ml/g.

#### **4.2.2 – Determinação do volume de solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

A partir do volume poroso, tem-se que 0,44 ml são absorvidos em 1 g da alumina esferoidizada. Foram disponibilizados 5 g de alumina, sendo então possível utilizar 2,2ml de solução por impregnação. Se o objetivo é obter uma alumina impregnada com 10% de metal, calcula-se a massa total de nitrato de níquel em que haja 10% de NiO, sendo obtida uma massa é de 1,8518g do sal. A solubilidade do nitrato é de 0,984 g por ml de água. Assim, para se solubilizar a quantidade necessária de nitrato precisa-se de 1,8819 ml de água teoricamente. Porém, a solubilização dessa massa em água na prática é pouco provável, e a solução pode ficar muito densa e viscosa, o que dificultaria a impregnação. Então foi decidido que seriam feitas 3 etapas de impregnações para se atingir o teor de metal desejado. O volume necessário para 3 impregnações foi de 6,6ml de solução de concentração 0,28057 g/ml, preparada em um balão volumétrico de 10 ml. Devido ao pequeno volume a ser medido, utilizou-se uma pipeta automática.

#### **4.2.3 – Acompanhamento das impregnações**

A alumina foi deixada em estufa a 100 ° C por 2 h para retirada total da umidade, e posteriormente foi pesada. A massa seca obtida foi de 5,0040g que foi impregnada com 2,2 ml da solução de nitrato de níquel. O material obtido foi colocado num cadinho dentro de um forno do tipo mufla com ar atmosférico forçado passando pelo mesmo. Inicialmente o material foi colocado dentro do forno a 120 °C e mantido nesta temperatura por 30 min. A seguir aqueceu-se o forno a uma taxa de 4,5 °C/min até a temperatura de 550 °C e mantendo-se nesta temperatura por 30 min. Quando o forno estava na temperatura de 100 °C o material foi retirado e guardado em dessecador até a próxima etapa. O material foi novamente impregnado mais duas vezes seguindo o mesmo procedimento experimental. Finalmente o matéria após a terceira impregnação foi calcinado a 600 °C nas mesmas condições aplicadas a alumina. A seguir estão fotos que mostram o aspecto físico desses três materiais, em sequência, em cada etapa do processo.



Figura 22 – Alumina antes da 1ª impregnação



Figura 23 – Catalisador úmido após a 1ª impregnação



Figura 24 – Catalisador final calcinado

As massas dos materiais foram pesados antes de cada etapa de impregnação, obtendo os seguintes valores abaixo:

- 1ª impregnação – 5,0040g
- 2ª impregnação – 5,2102g
- 3ª impregnação – 5,3267g
- Massa final – 5,4801g

A massa esperada de metal para 5 gramas de alumina era de 0,556 g de NiO, que representam 10%. Porém, através dos valores experimentais obtidos, observamos que apenas 0,4801 g de NiO foram impregnados, sendo que esta massa representa um teor real de 9,6% de óxido metálico. Pode-se atribuir essa diferença a alguma perda de solução dentro da pipeta ou até mesmo uma presença de umidade residual.

#### 4.2.4 – Comparação do volume e distribuição de poros do catalisador e suporte

Através do porosímetro de Hg foram feitas intrusões para se determinar o volume de poros da amostra de alumina M02CGE/11, usada como suporte no teste de impregnação. A Figura 25 mostra o gráfico comparativo da análise feita na amostra de alumina pura, e na amostra do material impregnado, que são representadas respectivamente pelas linhas azul e vermelha no gráfico.

Sabe-se que o volume entre grãos é intrudado na faixa de 100.000 Å, e assume-se que o volume intraporoso é intrudado após essa faixa de tamanho. Nota-se uma variação na moda entre as faixas de 100.000 Å e 1.000 Å onde a curva da amostra impregnada é menor que a da amostra da alumina. Porém não se pode atribuir o menor volume intrudado ao fato de que alguns dos poros estão impregnados com o óxido de níquel. Deve-se lembrar que a porcentagem de alumina porosa impregnada que está sendo analisada no porosímetro é menor do que a porcentagem da amostra inicial. Inicialmente tinha-se 100% de alumina pura, e após a impregnação temos somente 90,4% de alumina porosa na amostra. Portanto, se a variação na moda for de aproximadamente 9,6%, ela representa a diferença na porcentagem de alumina porosa na amostra, e não o resultado do preenchimento de volume de poros pelo óxido de níquel.

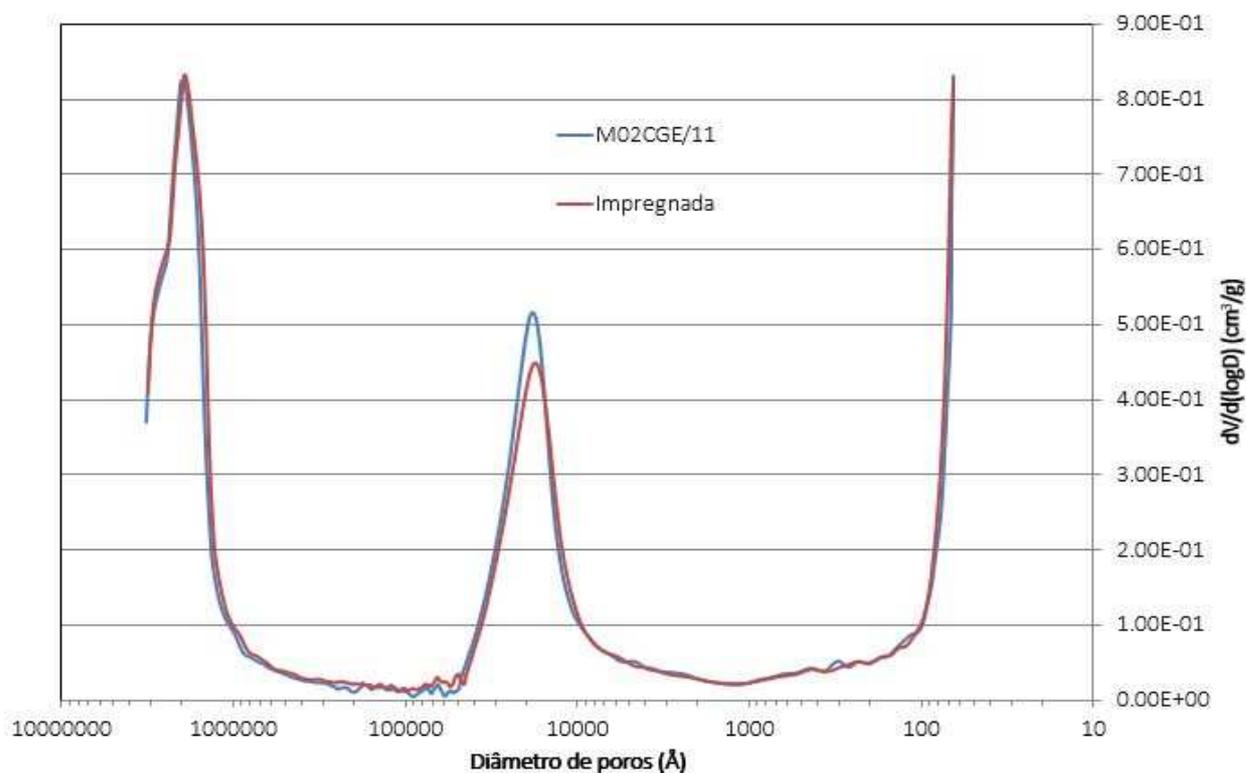


Figura 25 – Gráfico comparativo da porosimetria de Hg

Então a faixa entre as faixas de 100.000 Å e 1.000 Å foi analisada e os resultados encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Comparação do volume de Hg intrudado nas amostras

<i>Amostra</i> \ <i>V<sub>intrudado</sub></i> (cm <sup>3</sup> /g)	<b>Total</b>	<b>Entre partículas</b>	<b>Intra partículas</b>
M02CGE/11	0,5201	0,2958	0,2243
Impregnada	0,5274	0,3134	0,214

Comparando-se os valores da tabela, tem-se a impressão de que a amostra impregnada teve um volume intrudado intra-partículas menor, porém este valor não está na proporção correta e deve ser dividido por 90,4% para compará-lo com o valor da amostra M02CGE/11. Então temos que o valor real do volume intrudado intra-partículas na amostra impregnada é de 0,2367 cm<sup>3</sup>/g, maior do que o valor do volume intra-partículas inicial. Uma explicação para este aumento do volume de poros durante a impregnação pode ser a ocorrência de um ataque ácido pela solução impregnante de nitrato de níquel. Para obter um resultado mais preciso seria preciso fazer a análise de volumetria de N<sub>2</sub> das amostras, porém o aparelho BET não se encontra em condições de uso.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÃO

Neste projeto de iniciação científica foi apresentada a possibilidade de expandir o aprendizado adquirido durante a graduação e também aplicar processos antes só vistos em teoria, os quais possuem uma grande aplicação no ambiente acadêmico e também industrial. Dentre esses processos estão: preparação de soluções; filtração; análise granulométrica; síntese em reator de batelada; rampas de calcinação e decomposição térmica em forno. Todos estes processos foram colocados em prática durante a preparação da alumina, suporte utilizado na preparação dos catalisadores de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A força de empuxo de um propulsor é diretamente proporcional à quantidade em massa de catalizador necessário em sua montagem. O propulsor de 400 N precisa de uma grande quantidade de suporte alumina a ser impregnado, e como não havia essa quantidade de alumina disponível, foi necessária sua sintetização e moldagem. A alumina descrita no projeto devia ser produzida pelo Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LCP/INPE, que possui sua própria garantia de produto (GP). O processo de produção do suporte foi longo, sendo feito 6 sínteses que resultaram em aproximadamente 67g de suporte em pellets prontos para a etapa de impregnação. Outras sínteses estão em andamento para a produção necessária do suporte esferoidizado. Todas as sínteses foram caracterizadas obtendo-se materiais similares, o que mostra uma boa reprodutibilidade no processo.

Devido à demora da produção do suporte, não foi possível dar início a etapa de impregnação com as soluções metálicas de Ir e Ru, porém, para propósitos de treinamento foram realizadas impregnações testes com nitrato de níquel em uma alumina esferoidizada disponível. O método de impregnação teste foi bem-sucedido em sua função de treinamento, alcançando um teor metálico estimado próximo ao esperado. Não foi possível

obter todos os resultados de caracterização deste material devido á indisponibilidade de alguns aparelhos.

## CAPÍTULO 6

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

SOARES NETO T. G.; DIAS F. F.; COBO A. J. G.; CRUZ, G. M. Evolution of textural properties and performance of Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during hydrazine catalytic decomposition in a 2 N satellite thruster. CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, 173, 1, 220-225, 2011.

SOARES NETO T. G.; COBO A. J. G.; CRUZ G. M. Evolution of morphologic properties on the preparation of Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with high metallic contents. APPLIED SURFACE SCIENCE, 240, 1-4, 355-365, 2005

JOFRE, J. B. F., Catalisadores de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aplicados em Sistemas Propulsivos, Dissertação de Mestrado, EEL/USP, Lorena, 2008.

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

SOARES NETO, T. G., Catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Decomposição de Hidrazina, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 1998.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. J. Am. of Chem. Soc., v.60, p.309, 1938.

FREIRE JOFRE, J. B., Catalisadores de Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aplicados em Sistemas Propulsivos, Dissertação de Mestrado, EEL/USP, Lorena, 2008.

PALAZZO, M., Produção de Aluminas. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 1976 (Dissertação, Mestrado em Química).