



XVII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 e 26 de Setembro de 2018
Hilton Mackay Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 e 26 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

OTIMIZAÇÃO DA MACROPOROSIDADE DA ALUMINA EMPREGADA COMO SUPORTE CATALÍTICO PARA APLICAÇÃO ESPACIAL

SOARES MS¹, CARNEIRO LM² e SILVA AM¹

¹ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Combustão e Propulsão LABCP/INPE

² Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Engenharia Química (EEL-USP)
E-mail para contato: marciosteinsteinmetz@hotmail.com

RESUMO – *Este trabalho avaliou a evolução da macroporosidade do Al_2O_3 , empregado como suporte para o Ir, catalisador destinado à decomposição da hidrazina em propulsores de satélites. Para tanto, foi empregado um gibbsita comercial como precursor para a obtenção do Al_2O_3 , o qual foi preparado seguindo um protocolo de síntese desenvolvido no LABCP/INPE. A granulometria da gibbsita (entre 0,038 e 0,150 mm) afetou drasticamente as propriedades do material final, tendo sido verificado que para frações granulométricas menores (<0,063 mm) conduziram a maiores valores de área superficial, por outro lado, frações maiores levaram à maiores macroporosidade. No tocante à resistência mecânica, esta decresceu continuamente com o aumento da granulometria. Em contrapartida, não foi observado nenhuma correlação entre resistência mecânica e à macroporosidade. Tal comportamento inesperado foi associado a uma menor interação entre gibbsita e a boehmita na etapa de autoclavagem, afetando a resistência mecânica de forma negativa.*

1. INTRODUÇÃO

O Al_2O_3 está entre os suportes mais frequentemente empregados como suporte catalítico industrial devido a suas propriedades excepcionais tanto para hidrogenação como oxidação. Também na área espacial, a alumina tem um papel destacado como suporte do catalisador empregado para a decomposição da hidrazina [Ertl et al., 2008, Soares et al., 2017]. O referido catalisador contém um alto teor de Ir (~33%), sendo que o Al_2O_3 empregado como suporte deve exibir uma distribuição de micro, meso e macroporos interconectados de modo a facilitar a expulsão dos gases gerados. Devido às severas condições do propulsor, como atrito constante e bruscas variações de temperatura e pressão, o Al_2O_3 requer, também, uma alta resistência mecânica à compressão. Entretanto, a alta macroporosidade necessária juntamente com a alta resistência mecânica torna a síntese deste suporte bastante complexa, visto que deve haver um compromisso entre o número de macroporos de modo que não afete a resistência mecânica do material final.

Desse modo, o processo de síntese do referido suporte não é trivial, o qual consiste de inúmeras etapas. Apesar de muito esforço e avanço, a tecnologia de preparo do suporte para aplicação na catálise espacial, no Brasil, requer ainda aperfeiçoamentos. Dentre estes, pode-se citar a necessidade de otimização na distribuição de macroporos do suporte paralelamente



XVII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 e 26 de Setembro de 2018
Hotel Nacional Plaza
São Paulo - SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 e 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo - SP

com um aumento do rendimento. Portanto, o objetivo deste estudo foi otimizar a distribuição de poros da alumina, com ênfase no aumento da macroporosidade sem afetar a resistência mecânica do material, tendo como material de partida uma gibbsita comercial.

2. MATERIAS E MÉTODOS

2.1. Preparação dos suportes Al_2O_3

A gibbsita (C-30-ALCOA) empregada como precursor da alumina foi, caracterizada com intuito de determinar a fase cristalina, a área superficial BET, a porosidade e a morfologia, sendo estas duas ultimas realizada com a amostra calcinada a 600 °C. Para a síntese da alumina, a gibbsita foi selecionada granulometricamente, tendo sido usado as frações entre 0,038 e 0,150 mm. O processo de síntese da alumina consistiu nas etapas de autoclavagem, peptização, moldagem por extrusão, esferoidização e calcinação. No processo de autoclavagem, uma mistura de gibbsita e boehmita, na proporção mássica de 80/20 foi inserida dentro de um reator autoclave, juntamente com 500 mL de uma solução de aquosa de HNO_3 , a 10% v/v. O material obtido foi filtrado à vácuo e seco a 50 °C, durante 48 horas. Decorrido o tempo de secagem, o material foi triturado e peneirado, selecionando-se a fração inferior a 0,250 mm. Posteriormente, o material foi peptizado com a adição de uma solução de 5% v/v de ácido acético, cuja mistura foi realizada em um misturador do tipo sigma. A pasta obtida foi moldada na forma de pellets por extrusão e seca na temperatura de 50 °C. Posteriormente, o material foi transformado em esferas por meio de um processo chamado de esferoidização. Após esta etapa o material foi calcinado a 600 °C por 5 horas. Os suportes obtidos foram nomeados segundo a Tabela 1.

Tabela 1 – Nomeação dos suportes preparados segundo a granulometria da gibbsita.

Granulometria (mm)	Nomeação
< 0,038	Su01GC
Cristais entre 0,045 e 0,063	Su02GC
Cristais entre 0,063 e 0,075	Su03GC
Cristais entre 0,075 e 0,090	Su04GC
Cristais entre 0,090 e 0,105	Su05GC
Cristais entre 0,105 e 0,150	Su06GC

2.2. Caracterização dos suportes Al_2O_3

A área superficial dos materiais foi determinada por meio de Fisissorção de N_2 (-196 °C) num equipamento Quantachrome (modelo Nova 1000), tendo sido aplicado o formalismo B.E.T. aos dados coletados para a determinação da área específica e B.J.H. para o volume de poros entre 2 e 20 nm. A macroporosidade do material (poros entre 20 e 10000 nm) foi avaliada por meio da técnica de Porosimetria de Hg, num equipamento da marca Quantachrome (modelo Poromaster 33 GT). A morfologia do material foi investigada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando um microscópio da marca JEOL. A força de ruptura à compressão de grãos individuais foi determinada por meio de um equipamento da marca Chatillon modelo 50 lb.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A gibbsita comercial calcinada a 600 °C exibiu uma área de 284 m².g⁻¹ e volume poroso de 0,21 cm³.g⁻¹. Na Figura 1 é mostrada a morfologia dos cristais de gibbsita. A fase cristalina gibbsita foi confirmada por Difração de Raios-X.

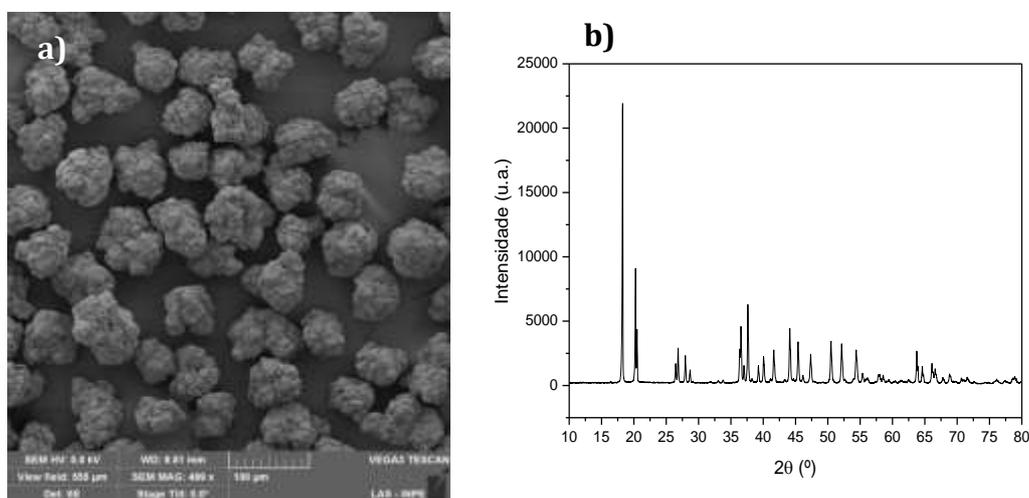


Figura 1 - a) Micrografia da gibbsita comercial C-30 com ampliação de 500x;
b) difratograma da amostra C-30

A Tabela 2 mostra os resultados área superficial BET, porosimetria de Hg, volume poroso total e a média das forças de ruptura dos materiais preparados. Para fins comparativos, também são mostrados os resultados relativos a uma gibbsita sintetizada no LABCP/INPE, nomeada como Su01-17, com granulometria inferior a 0,038 mm. De acordo com os resultados da Tabela 02, verifica-se que os suportes com menores granulometria da gibbsita (Su01CG e Su02GC) conduziram a maiores valores de áreas específicas e volume mesoporo entre os materiais preparados. Tal comportamento poderia ser explicado em termos da transformação de parte da gibbsita cristalina em boehmita devido ao processo de autoclavagem, cuja fase amorfa exibe maior área específica após calcinação a 600 °C.

Tabela 2 – Resultados de volumetria de nitrogênio dos suportes preparados com a gibbsita comercial e o suporte Su01-17.

Suporte	Área específica BET (m ² .g ⁻¹)	Volume mesoporos (cm ³ .g ⁻¹)	Volume macroporoso (cm ³ .g ⁻¹)	Volume poroso total (cm ³ .g ⁻¹)	Força de ruptura (N)
Su01-17	170	0,29	0,06	0,33	5,58 ± 2,03
Su01GC	184	0,31	0,06	0,37	3,51 ± 1,13
Su02GC	181	0,35	0,13	0,48	2,28 ± 1,01
Su03GC	161	0,26	0,18	0,44	2,59 ± 1,03
Su04GC	172	0,30	0,16	0,46	1,55 ± 0,98
Su05GC	163	0,25	0,20	0,45	1,58 ± 1,05
Su06GC	160	0,26	0,22	0,48	1,20 ± 1,03

A Figura 02 apresenta a distribuição do diâmetro de poros, a partir da qual se observa um nítido deslocamento da moda da distribuição de macroporos para valores maiores, denotando que houve aumento tanto no volume de macroporos como nas dimensões desses poros.

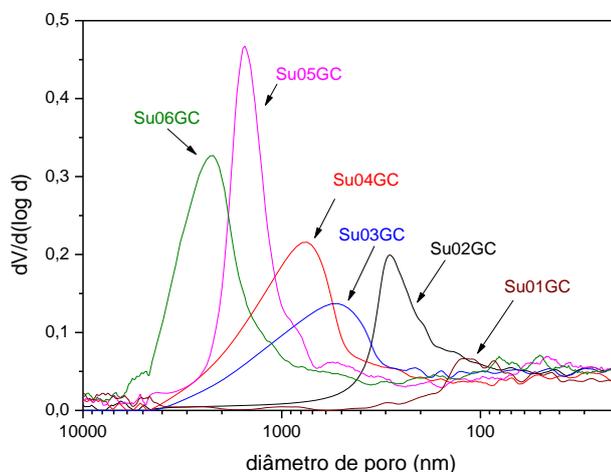


Figura 2 – Distribuição de diâmetro de poros por porosimetria de Hg.

É observado também que houve um decréscimo gradativo na resistência mecânica com o aumento da granulometria da gibbsita, como exibido pela média das forças de ruptura. Comparativamente à Su01-17, esta preparada com a gibbsita sintetizada em nosso laboratório, a resistência mecânica foi bastante inferior. Tal fato pode ser devido à baixa interação entre a boehmita e os cristais de gibbsita comercial. Apesar disso, estes resultados não excluem o uso da gibbsita comercial como precursor para a alumina empregada em catalisador destinado à decomposição da hidrazina em propulsores de satélites, denotando que modificações no processo de autoclavagem devem ser feitos com o intuito de aprimorar a resistência mecânica e distribuição de poros, com ênfase na macroporosidade. Na autoclavagem,

4. CONCLUSÃO

A granulometria da gibbsita afetou drasticamente as propriedades do material final suporte. Empregando gibbsitas com maior granulometria ocasionou um aumento da macroporosidade do suporte, porém gibbsita com menores granulometrias conduzem a suportes com valores maiores área específicas. Por outro lado, o decréscimo progressivo na resistência mecânica foi debitado em termos de uma menor interação dos cristais de gibbsita com a boehmita durante a autoclavagem.

5. REFERÊNCIAS

Ertl G, Knozinger H, Schuth F, Weitkamp J, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim (Alemanha), Wiley VCH, 2008.

SOARES MS, Barbosa RD, da Cruz GM, Rodrigues JAJ, Ribeiro S, Effect of niobium addition in support catalysts applied in satellite propulsion, *Mat. Chem. Phys.*, v.189, pp. 153-161, 2017.