**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL**

MÁRCIO STEINMETZ SOARES

**Materiais baseados em óxidos de nióbio e alumínio utilizados como
suportes para catalisadores destinados à propulsão de satélites**

**Lorena – SP
2017**

MÁRCIO STEINMETZ SOARES

**Materiais baseados em óxidos de nióbio e alumínio utilizados como
suportes para catalisadores destinados à propulsão de satélites**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Doutor em Ciências do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Materiais na área de Materiais Convencionais e
Avançados

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Ribeiro

Co-orientador: Dr. José A. Jorge Rodrigues

Versão reimpressa e corrigida

**Lorena – SP
Março, 2017**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Soares, Márcio Steinmetz

Materiais baseados em óxidos de nióbio e alumínio utilizados como suportes para catalisadores destinados à propulsão de satélites. / Márcio Steinmetz Soares; orientador Sebastião Ribeiro; co orientador José Augusto Jorge Rodrigues - ed. reimp., corr. - Lorena, 2017.
194 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2017
Orientador: Sebastião Ribeiro

1. Catalisador. 2. Óxido de nióbio. 3. Óxido de alumínio. 4. Irídio. 5. Hidrazina. I. Título. II. Ribeiro, Sebastião, orient. III. Rodrigues, José Augusto Jorge, co-orient.

Dedico este trabalho aos meus pais, que foram o meu porto seguro ao longo desta jornada e ao meu filho Vítor pela alegria e carinho dados.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Sebastião Ribeiro pela disponibilidade em me orientar e por todo o suporte dispensado a mim ao longo desse trabalho.

Ao Dr. José Augusto pela oportunidade de co-orientação, sem a qual não seria possível a concretização deste sonho e que juntamente com o Dr. Gilberto Marques da Cruz contribuíram para a minha formação científica e intelectual através das discussões, sugestões e ensinamentos durante todo esse tempo de convivência.

A toda a equipe técnica do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/INPE) em especial ao Pedro, a Priscila e a Odaize pelos ensinamentos compartilhados, por toda a ajuda e apoio nas análises realizadas neste trabalho e principalmente pelo agradável convívio durante este tempo.

A toda a equipe do Banco de Testes com Simulação de Altitude (BTSA/INPE) pelos testes em micropropulsor, em especial ao seu chefe Dr. Agnaldo Martins Serra Junior, e as membros de sua equipe ao Álvaro, ao Jeferson e ao Marcelo pelo apoio durante e após a realização dos testes em propulsão.

Ao Prof. Gérald Djéga-Mariadassou pelas valiosas informações e agradáveis dias de discussão e aprendizagem.

Ao Prof. Dr. Claude Potvin, Profa. Dra. Roberta Brayner, Dra. Patricia Beaunier, Dra. Juliette Blanchard e Dra. Laetitia Valentin pelas valiosas e incansáveis análises de microscopia eletrônica de transmissão e de espectrometria de infravermelho por adsorção de piridina.

À Maria Lucia Brison do LAS, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de maneira geral por disponibilizar toda a infraestrutura e equipamentos para a realização deste trabalho.

RESUMO

SOARES, M. S. **Materiais baseados em óxidos de nióbio e alumínio utilizados como suportes para catalisadores destinados à propulsão de satélites.** 2016. 194 p. Tese (Doutorado em Ciências), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, Brasil, 2017.

Neste trabalho foram preparados materiais constituídos por Al_2O_3 e Nb_2O_5 , na forma de grãos esferoidais para serem usados como suporte de catalisadores aplicados à propulsão. Os suportes foram preparados por quatro diferentes métodos: impregnação úmida do óxido de alumínio moldado por uma solução alcoólica de cloreto de nióbio (NbCl_5); impregnação seca do óxido de alumínio por uma solução alcoólica de NbCl_5 ; co-precipitação dos precursores de óxido de alumínio e óxido de nióbio; e mistura física dos precursores desses óxidos previamente autoclavados separadamente. Entre esses métodos, os suportes que apresentaram melhores características para aplicação em propulsão a monopropelente hidrazina (N_2H_4) foram aqueles preparados por mistura física, contendo 20% m/m de óxido de nióbio (Su20MF) e por impregnações secas sucessivas, contendo 10% m/m de óxido de nióbio (Su10IS). A adição do óxido de nióbio ao óxido de alumínio resultou em acentuado aumento da resistência mecânica à compressão, mas não causou variação significativa do número e força dos sítios ácidos de Lewis, em função dos tratamentos de calcinação efetuados a 873 K por 5 horas. Todos os suportes foram impregnados com solução de H_2IrCl_6 e após tratamentos de redução sob H_2 , obteve-se catalisadores de irídio suportados, com elevados teores metálicos, CAT-20Ir, contendo aproximadamente 20% m/m de Ir disperso na superfície do suporte Su10IS, e CAT-27Ir, contendo aproximadamente 27% m/m de Ir disperso na superfície do suporte Su20MF. Caracterizações por quimissorção de H_2 e por MET/EDS mostraram que o irídio fixou-se quase que exclusivamente sobre o óxido de alumínio, gerando partículas metálicas com diâmetros médios tanto maiores quanto menores as áreas superficiais expostas desse óxido. Testes efetuados em bancada com as reações de decomposição de hidrazina e de amônia revelaram que a reação com hidrazina ocorre de forma completa em temperaturas acima de 393 K, gerando exclusivamente amônia e nitrogênio, enquanto que a decomposição da amônia inicia-se em temperaturas superiores e diferenciadas, dependendo do catalisador. Durante a reação da hidrazina, a reação de decomposição da amônia formada, produzindo hidrogênio foi acompanhada, sendo tanto menor quanto maior o diâmetro médio das partículas de irídio, sendo que a seletividade ao hidrogênio mostrou ser uma função linear do diâmetro médio, ao menos entre 24 Å e 40 Å. Esse comportamento se deve ao fato de que a decomposição da amônia é uma reação sensível à estrutura da fase ativa destes catalisadores. Já os testes efetuados em propulsores de 5 N de empuxo no Banco de Teste com Simulação de Altitude (BTSA), evidenciaram um aumento da temperatura, da pressão de câmara e também da força de empuxo, devido à menor decomposição da amônia e maiores tempos para o início da decomposição da hidrazina, efeito este relacionado ao número específico de sítios ativos presentes nas superfícies dos catalisadores.

Palavras-chave: Catalisador. Óxido de nióbio. Óxido de alumínio. Irídio. Hidrazina.

ABSTRACT

SOARES, M. S. **Materials based on niobium and aluminum oxides used as supports for catalysts for the propulsion satellites.** 2016. 194 p. Thesis (Doctor in Science), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, Brazil, 2017.

In this work were prepared supports consisting of Al_2O_3 and Nb_2O_5 , in the form of spheroidal grains by four different methods: wet impregnation of the aluminum oxide molded an alcoholic solution of niobium chloride (NbCl_5); dry impregnation of aluminum oxide in an alcoholic solution of NbCl_5 ; co-precipitation of the precursor of aluminum oxide and niobium oxide; and physical mixing of precursors of these oxides previously autoclaved separately. Among these methods, the supports that showed the best characteristics for application in propulsion monopropellant hydrazine were those prepared by physical mixture containing 20 wt % niobium oxide (Su20MF) and successive dry impregnations, containing 10 wt % niobium oxide (Su10IS). The addition of niobium oxide in aluminum oxide resulted in a significant increase in compressive strength of these selected supports, but caused no significant change in the number and strength of Lewis acid site, which was attributed to the calcination treatment carried out at 873 K by 5 hours. These supports were impregnated with H_2IrCl_6 solution and after reduction treatment under H_2 , were obtained supported iridium catalysts with high metal contents, named CAT-20Ir containing approximately 20 wt % of Ir dispersed on the support Su10IS and CAT-27Ir containing approximately 27 wt % of Ir Su20MF dispersed on the support. Characterization by chemisorption of H_2 and by TEM/EDS showed that the iridium was anchored almost exclusively on aluminum oxide, generating metal particles with average diameters greater. Tests carried out in laboratory with decomposition of hydrazine and ammonia revealed that the reaction with hydrazine is completely in temperatures above 393 K, generating only ammonia and nitrogen, while the decomposition of ammonia, the reaction initiation above different temperatures depending on the catalyst. During decomposition hydrazine another accompanied reaction was the decomposition of ammonia generated, producing hydrogen. The selectivity to hydrogen showed to be a linear function of the mean diameter particle of iridium, least between 24 Å and 40 Å, these results were attributed to the fact that the decomposition of ammonia is a sensitive reaction to the structure of the active phase of these catalysts. Tests carried out at the Altitude Simulation Test Facility (BTSA/INPE) showed the following effects caused by Nb_2O_5 addition to iridium catalyst supports: increase of temperature, chamber pressure and thrust power, due to a smaller ammonia decomposition; and increase of time for hydrazine decomposition when there is an excessive reduction of the specific number of active sites.

Keywords: Catalyst. Niobium oxide. Aluminium oxide. Iridium. Hydrazine.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	– Propulsor desmontável de 5 N fabricado pela empresa FIBRAFORTE.....	20
Figura 2.1	– Esquema representativo de um propulsor e seus parâmetros de projeto e de avaliação.....	26
Figura 2.2	– Parâmetros de operação de um propulsor a monopropelente hidrazina em função da fração da amônia decomposta.	29
Figura 2.3	– Esquema representativo de um sistema micropropulsivo a monopropelente hidrazina.	30
Figura 2.4	– Desenho técnico do Propulsor de 5 N fabricado pela FIBRAFORTE.....	32
Figura 2.5	– Esquema do catalisador metálico de irídio suportado sobre óxido de alumínio.....	38
Figura 2.6	– Mecanismo da reação de decomposição da hidrazina.....	42
Figura 2.7	– Atividades na decomposição de amônia sobre catalisadores Ir/Al ₂ O ₃ e Ir/SiO ₂ com diferentes teores de irídio, assim como suportes Al ₂ O ₃ e SiO ₂ , todos em regime térmico. Sendo (▲) 1,8%, (▼) 10,8% e (■) 20,1% de Ir/Al ₂ O ₃ ; (Δ) 1,8%, (∇) 10,8% e (□) 20,1%	44
Figura 2.8	– Diagrama de obtenção dos óxidos de alumínio de transição.	48
Figura 2.9	– (a) Estrutura de uma unidade octaédrica [Al(OH) ₆]; (b) estrutura da espécie formada por duas unidades octaédricas; (c) esquema do arranjo de unidades [Al(OH) ₆] em uma camada bidimensional; (d)esquema do arranjo de camadas sobrepostas mostrando a região interlamelar.	51
Figura 2.10	– Representação do sistema de crescimento dos cristais de gibsita em soluções de aluminato de sódio.....	52
Figura 2.11	– Natureza química e espécies de nióbio na catálise heterogênea.	56
Figura 2.12	– Esquema das partículas de irídio presentes no catalisador Ir/Nb ₂ O ₅	61
Figura 3.1	– Fluxograma das metodologias empregada.....	65
Figura 3.2	– Sistema reacional empregado na síntese de gibsita.....	66
Figura 3.3	– Equipamentos utilizados na etapa de autoclavagem:	67
Figura 3.4	– Extrusora manual em acrílico.....	68
Figura 3.5	– Dispositivo experimental empregado na esferoidização dos precursores moldados.	69
Figura 3.6	– Unidade de avaliação cinética em bancada	85
Figura 3.7	– Foto da região do reator em vidro mostrando o leito fixo de catalisador em unidade avaliação catalítica de bancada.	86
Figura 3.8	– Representação esquemática do propulsor de 5 N, mostrando os principais componentes (cedido pela FIBRAFORTE)	88
Figura 3.9	– Câmara de vácuo aberta pertencente ao BTSA	88
Figura 4.1	– Difratoograma de raios X do lote SG05.....	93
Figura 4.2	– Distribuição dos diâmetros de poros (a) e isothermas de adsorção-dessorção (b) obtidas por Volumetria de nitrogênio dos suportes Al ₂ O ₃ calcinados a 873 K.	95
Figura 4.3	– Porosimetria de Hg dos suportes Al ₂ O ₃ calcinados a 873 K.....	96
Figura 4.4	– Difratoograma de raios X do suporte ALM1-b, calcinado a 873 K.	98
Figura 4.5	– Micrografias dos suportes Al ₂ O ₃ calcinados a 873 K obtidas por MEV, com ampliação de 35 e 1000 vezes.	99
Figura 4.6	– Distribuição dos diâmetros de poros (a) e isothermas de adsorção-dessorção (b) obtidas por volumetria de nitrogênio do precursor HY-340	102
Figura 4.7	– Difratoograma de raios X do precursor HY-340 (seco a 323 K).	103

Figura 4.8 – Termogravimetria do óxido de nióbio hidratado sob atmosfera de 20% de oxigênio em argônio.....	103
Figura 4.9 – Distribuição dos diâmetros de poros (a) e isothermas de adsorção-dessorção (b) obtidas por volumetria de nitrogênio do suporte Nb ₂ O ₅ moldado e calcinado a 873 K.	105
Figura 4.10 – Porosimetria de Hg do suporte Nb ₂ O ₅ moldado calcinado a 873 K.....	106
Figura 4.11 – Difratoograma de raios X do suporte Nb ₂ O ₅ calcinado a 873K.	107
Figura 4.12 – Micrografias do material Nb ₂ O ₅ obtidas por MEV, com ampliações de 35 vezes e 2000 vezes.	108
Figura 4.13 – Distribuição dos diâmetros de poros (a) e isothermas de adsorção-dessorção (b) obtidas por volumetria de nitrogênio dos suportes da série SuIU calcinados a 873 K.	110
Figura 4.14 - Porosimetria de Hg dos suportes da série SuIU, calcinados a 873 K	112
Figura 4.15 – Difratoogramas de raios X dos suportes da série SuIU calcinados a 873 K.....	113
Figura 4.16 – Micrografias dos suportes da série SuIU obtidas por MEV, com ampliações de 35 e 100 vezes.....	114
Figura 4.17 – Micrografias do suporte Su20IU obtidas por MEV, com ampliações de 500 e 5000 vezes	115
Figura 4.18 – Distribuição dos diâmetros de poros (a) e isothermas de adsorção-dessorção (b) obtidas por volumetria de nitrogênio dos suportes da série SuIS calcinados a 873 K.	118
Figura 4.19 – Porosimetria de Hg dos suportes da série SuIS calcinados a 873 K.	119
Figura 4.20 – Difratoogramas de raios X dos suportes da série SuIS, calcinados a 873 K.	120
Figura 4.21 – Micrografias dos suportes da série SuIS obtidas por MEV, com ampliação de 50 e 1000 vezes.....	121
Figura 4.22 – Termogravimetria do precursor oxalato de nióbio amoniacal (ANO).	124
Figura 4.23 – Micrografias dos suportes da série SuCO calcinados a 873K obtidas por MEV, com ampliação de 5000 vezes.	126
Figura 4.24 – Micrografias do suporte Su10CO obtidas por MEV, com ampliações de 50 e 2000 vezes	127
Figura 4.25 – Comparação dos resultados de porosimetria de Hg do suporte Su10CO, calcinado a 873 K, e dos óxidos Al ₂ O ₃ -a e Nb ₂ O ₅	128
Figura 4.26 – Difratoograma de raios X do suporte Su10CO calcinado a 873 K.....	129
Figura 4.27 – Distribuição dos diâmetros de poros (a) e isothermas de adsorção-dessorção (b) obtidos por volumetria de nitrogênio dos suportes da série SuMF, calcinados a 873 K.	131
Figura 4.28 – Porosimetria de Hg dos suportes da série SuMF, calcinados a 873 K.	132
Figura 4.29 – Difratoogramas de raios X do óxido de alumínio Al ₂ O ₃ e dos suportes da série SuMF, calcinados a 873 K.	134
Figura 4.30 – Micrografias dos suportes da série SuMF obtidas por MEV, com ampliações de 50 e 1000 vezes.....	135
Figura 4.31 – Distribuição dos diâmetros de poros obtidas por volumetria de nitrogênio dos catalisadores CAT-20Ir (a) e CAT-27Ir (b) e de seus respectivos suportes.....	141
Figura 4.32 – Porosimetria de Hg dos catalisadores CAT-20Ir (a) e CAT-27Ir (b) e de seus respectivos suportes.....	142
Figura 4.33 – Micrografia do catalisador CAT-20Ir com ampliação de 8,0x10 ⁵ obtidas por MET/EDS.....	144

Figura 4.34 – Histogramas de distribuição dos diâmetros e diâmetro médio das partículas de irídio dos catalisadores CAT-20Ir (a) e CAT-27Ir (b), obtidos por MET/EDS.....	145
Figura 4.35 – Histogramas de distribuição dos diâmetros das partículas de irídio nos catalisadores R400 _{21,0} e R400 _{27,3} , determinados por MET.	146
Figura 4.36 – Micrografias com ampliação de $1,5 \times 10^5$ dos catalisadores CAT-20Ir (a) e CAT-27Ir (b) e espectros de dispersão de elétrons obtidos por MET/EDS.	147
Figura 4.37 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, analisadas por espectrômetro de dispersão de elétrons do catalisador CAT-27Ir	149
Figura 4.38 – Difrátogramas de raios X dos catalisadores CAT-20Ir (a) e CAT-27Ir (b) e de seus suportes.	152
Figura 4.39 – Decomposição térmica e catalítica da amônia pelos materiais mássicos Al ₂ O ₃ (AlM1-a) e Nb ₂ O ₅	155
Figura 4.40 – Espectros de adsorção de piridina obtidos por FTIR para as amostras AlM2 e Su20MF	156
Figura 4.41 – Avaliação catalítica na reação de decomposição da amônia pelos catalisadores Shell 405, LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir.....	158
Figura 4.42 – Avaliação nas reações de decomposição térmica e catalítica da hidrazina na presença dos materiais Al ₂ O ₃ e Nb ₂ O ₅	161
Figura 4.43 – Avaliação na reação de decomposição catalítica da hidrazina pelos catalisadores CAT-20Ir, CAT-27Ir, LCP-33R e Shell 405.....	162
Figura 4.44 – Velocidade média da reação de decomposição catalítica da hidrazina pelos catalisadores CAT-20Ir, CAT-27Ir, LCP-33R e Shell 405.....	162
Figura 4.45 – Avaliação na reação de decomposição da hidrazina pelo catalisador LCP-33R, com rampa de aquecimento de 10 K.min ⁻¹	164
Figura 4.46 – Avaliação na reação de decomposição da hidrazina pelo catalisador CAT-27Ir, com rampa de aquecimento de 10 K.min ⁻¹	164
Figura 4.47 – Avaliação na reação de decomposição da hidrazina pelo catalisador CAT-20Ir, com rampa de aquecimento de 10 K.min ⁻¹	165
Figura 4.48 – Variação do número estequiométrico (σ) e da seletividade ao hidrogênio (X) em função dos diâmetros médios de partículas durante a reação de decomposição de N ₂ H ₄ , na temperatura de 753K.	169
Figura 4.49 – Evolução das forças de empuxo durante o teste número 2, com os catalisadores Shell 405, CAT-27Ir e CAT-20Ir.	170
Figura 4.50 – Evolução das temperaturas de câmara catalítica durante o teste número 2, com o emprego dos catalisadores Shell 405 e CAT-20Ir.....	171
Figura 4.51 – Evolução das pressões da câmara catalítica durante o teste número 2, com os catalisadores Shell 405, CAT-27Ir e CAT-20Ir. Janela de 0,30 s para o levantamento do tempo de resposta ao início da reação.	172
Figura 4.52 – Evoluções das temperaturas de câmara catalítica em função da pressão de injeção de hidrazina para os acionamentos contínuos com tempo de 100s, utilizando o catalisador Shell 405.	175
Figura 4.54 – Empuxos gerados nos acionamentos pulsados com partidas a frio, pressão de injeção de hidrazina de 12 bar, tempo de 100s contendo 100 pulsos de 0,5s, com os catalisadores Shell 405 e CAT-27Ir. Janela de 10 s.....	177
Figura 4.55 – Pressões de câmara nos acionamentos pulsados com partida a frio, na pressão de injeção de hidrazina de 12 bar, tempo de 100s contendo 100 pulsos de 0,5s com os catalisadores Shell 405 e CAT-27Ir. Janela de 10 s.	178

Figura 4.56 – Pressões de câmara nos acionamentos pulsados com partida a frio, na pressão de injeção de hidrazina de 12 bar, tempo de 100s contendo 100 pulsos de 0,5s com os catalisadores Shell 405 e CAT-27Ir. Janela de 1 s. 178

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	– Características dos sistemas propulsivos	24
Tabela 2.2	– Comparação entre os catalisadores Shell 405, KC12GA e KCMC-7.....	35
Tabela 2.3	– Características dos catalisadores Shell 405 e LCP-33R.....	35
Tabela 2.4	– Área específica e teor de cloro dos catalisadores Ir/Al ₂ O ₃ contendo diferentes teores de irídio.	45
Tabela 2.5	– Espécies de nióbio presente em meio aquoso na faixa de pH entre 0,5 a 14,5	55
Tabela 2.6	– Propriedades ácidas dos catalisadores Nb ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃	59
Tabela 3.1	– Sequência de acionamentos com catalisadores em micropropulsor de 5 N realizada no BTSA	89
Tabela 4.1	– Micrografias e resultados de volumetria de N ₂ dos 9 lotes de gibsita.	91
Tabela 4.2	– Volumetria de nitrogênio dos suportes Al ₂ O ₃ calcinados a 873 K.	94
Tabela 4.3	– Volumetria de nitrogênio (20 a 200 Å), porosimetrias de Hg (200 a 100.000 Å) e volume de poros total (20 a 100.000 Å) dos suportes Al ₂ O ₃ calcinados a 873 K.	96
Tabela 4.4	– Resistências mecânicas à compressão por dinamometria dos suportes Al ₂ O ₃ calcinados a 873 K	97
Tabela 4.5	– Picnometria a hélio dos suportes Al ₂ O ₃ calcinados a 873 K.....	100
Tabela 4.6	– Volumetria de nitrogênio do óxido de nióbio hidratado.	101
Tabela 4.7	– Volumetria de nitrogênio do suporte Nb ₂ O ₅ moldado e calcinado a 873 K.	104
Tabela 4.8	– Volumetria de nitrogênio (20 a 200 Å), porosimetria de Hg (200 a 100.000 Å) e volume de poros total (20 a 100.000 Å) do suporte Nb ₂ O ₅ moldado e calcinado a 873 K.	106
Tabela 4.9	– Resistência mecânica à compressão e densidade obtida por picnometria a hélio do suporte Nb ₂ O ₅ moldado e calcinado a 873 K.....	107
Tabela 4.10	– Parâmetros empregados nas preparações dos suportes da série SuIU	109
Tabela 4.11	– Volumetria de N ₂ . dos suportes da série SuIU calcinados a 873 K.	111
Tabela 4.12	– Volumetria de nitrogênio (20 a 200 Å), porosimetria de Hg (200 a 100.000 Å) e volume de poros total (20 a 100.000 Å) dos suportes da série SuIU calcinados a 873 K.	111
Tabela 4.13	– Picnometria a hélio, dinamometria e densidade teórica dos suportes da série SuIU, calcinados a 873 K.....	116
Tabela 4.14	– Análise elementar obtidas por ICP-AES dos suportes da série SuIS.....	117
Tabela 4.15	– Volumetria de nitrogênio dos suportes da série SuIS calcinados a 873 K.	117
Tabela 4.16	– Volumetria de nitrogênio (20 a 200 Å), porosimetria de Hg (200 a 100.000 Å) e de volume de poros total (20 a 100.000 Å) dos suportes da série SuIS, calcinados a 873 K.	119
Tabela 4.17	– Picnometria a hélio, dinamometria e densidade teórica dos suportes da série SuIS, calcinados a 873 K	122
Tabela 4.18	– Parâmetros empregados nas preparações dos suportes da série SuCO	125
Tabela 4.19	– Análises elementares obtidas por ICP-AES dos suportes da série PreCO.	125
Tabela 4.20	– Volumetria de nitrogênio dos suportes da série PreCO, calcinados a 873 K.	126
Tabela 4.21	– Volumetria de nitrogênio e porosimetria de Hg do suporte Su10CO, calcinado a 873 K.....	128
Tabela 4.22	– Análises elementares obtidas por ICP-AES dos suportes da série SuMF..	130

Tabela 4.23 – Volumetrias de nitrogênio dos suportes da série SuMF, calcinados a 873 K	130
Tabela 4.24 – Volumetrias de nitrogênio (20 a 200 Å), porosimetrias de Hg (200 a 100.000 Å) e de volume total de poros (20 a 100.000 Å) dos suportes da série SuMF, calcinados a 873 K.	133
Tabela 4.25 – Picnometrias a hélio, dinamômetros e densidades teórica dos suportes da série SuMF, calcinados a 873 K.	137
Tabela 4.26 – Comparação dos resultados de área específica, volumes de meso e macroporos e resistência mecânica à compressão dos suportes preparados.	139
Tabela 4.27 – Teores reais de irídio nos catalisadores determinados por ICP-AES.....	140
Tabela 4.28 – Volumetrias de nitrogênio dos catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir e de seus respectivos suportes.....	141
Tabela 4.29 – Volumetrias de nitrogênio (20 a 200 Å), porosimetrias de Hg (200 a 100.000 Å e volume de poros total (20 a 100.000 Å) dos catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir e de seus respectivos suportes.	142
Tabela 4.30 – Volumetrias de hidrogênio dos catalisadores Shell 405, LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir.	143
Tabela 4.31 – Áreas específicas, volumes de poros, diâmetros médio de poros e resistências mecânicas à compressão para os catalisadores de irídio suportados.....	153
Tabela 4.32 – Valores de acidez de Lewis encontrados nas amostras AIM2 e Su20MF..	157
Tabela 4.33 – Diâmetros médios das partículas de irídio, temperaturas de início da reação de decomposição da amônia e conversão a 753 K dos catalisadores Shell 405, LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir.	159
Tabela 4.34 – Diâmetros médios das partícula de irídio e temperaturas de início da reação de decomposição da amônia sobre os catalisadores LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir.	167
Tabela 4.35 – Seletividades ao H ₂ e do números estequiométricos médio obtidos durante a decomposição de N ₂ H ₄ sobre os catalisadores LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir.	168
Tabela 4.36 – Forças de empuxo, vazões de propelente e pressões de câmara catalítica dos acionamentos com leito aquecido para os catalisadores Shell 405, CAT-27Ir e CAT-20Ir.	173
Tabela 4.37 – Impulso específico e de velocidade característica dos acionamentos com leito aquecido para os catalisadores Shell 405, CAT-27Ir e CAT-20Ir. ...	174
Tabela 4.38 – Evoluções das áreas específicas, dos volumes específicos de mesoporos e dos números específicos de sítios ativos após acionamentos pulsados com duração de 7 a 10 s, para os de catalisadores Ir/RA-1	180
Tabela 4.39 – Evoluções das principais características dos catalisadores Shell 405 e CAT-27Ir, após teste no BTSA.	181

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	SISTEMAS PROPULSIVOS	24
2.2	ELEMENTOS PROPULSIVOS	25
2.2.1	Propelente hidrazina	27
2.2.2	Sistema de propulsão a monopropelente	30
2.2.3	Catalisadores utilizados na propulsão a monopropelente hidrazina	32
2.3	CATÁLISE HETEROGÊNEA	36
2.3.1	Decomposição catalítica da hidrazina	40
2.3.2	Decomposição catalítica da amônia	43
2.3.3	Preparação de catalisadores Ir/Al ₂ O ₃	46
2.4	ÓXIDO DE ALUMÍNIO (Al ₂ O ₃)	48
2.4.1	Gibbsita	49
2.4.2	Moldagem de hidróxido de alumínio	53
2.5	ÓXIDO DE NIOBIO (Nb ₂ O ₅)	55
2.5.1	Óxido de nióbio mássico como fase ativa	56
2.5.2	Óxidos mistos e Nb ₂ O ₅ suportado	58
2.5.3	Interação do óxido de nióbio com as fases ativas metálicas	61
3	MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1	MATERIAIS	63
3.1.1	Reagentes sólidos	63
3.1.2	Reagentes líquidos	63
3.1.3	Gases	63
3.1.4	Equipamentos	64
3.2	METODOLOGIAS DE PREPARAÇÃO	64
3.2.1	Preparação do suporte Al ₂ O ₃ moldado	66
3.2.1.1	Preparação Gibbsita – hidróxido precursor da fase χ -Al ₂ O ₃	66
3.2.1.2	Autoclavagem	67
3.2.1.3	Peptização e Moldagem	68
3.2.1.4	Esferoidização	69
3.2.1.5	Calcinação	69
3.2.2	Preparação do suporte Nb ₂ O ₅ moldado	70
3.2.2.1	Autoclavagem do precursor óxido de nióbio hidratado	70
3.2.2.2	Etapas de peptização e moldagem do óxido de nióbio hidratado	70
3.2.2.3	Esferoidização do óxido de nióbio hidratado	71
3.2.2.4	Calcinação do óxido de nióbio hidratado	71
3.2.3	Preparação dos suportes baseados Al ₂ O ₃ e Nb ₂ O ₅	71
3.2.3.1	<i>Metodologia 1: Impregnação úmida do óxido de alumínio moldado</i>	72
3.2.3.2	<i>Metodologia 2: Impregnação seca do óxido de alumínio moldado</i>	73
3.2.3.3	<i>Metodologia 3: Coprecipitação dos precursores de Al₂O₃ e Nb₂O₅</i>	74
3.2.3.4	<i>Metodologia 4: Mistura física dos precursores de Al₂O₃ e Nb₂O₅ autoclavados</i>	75

3.2.4	Catalisadores de irídio depositado sobre suportes constituídos por Al_2O_3 e Nb_2O_5 .	75
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES.	76
3.3.1	Análise elementar por ICP-AES.	76
3.3.2	Picnometria a hélio.	77
3.3.3	Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura (TGA/DSC).	77
3.3.4	Volumetria de nitrogênio.	78
3.3.5	Porosimetria por intrusão de mercúrio.	79
3.3.6	Difratometria de raios X (DRX).	80
3.3.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	80
3.3.8	Resistência mecânica à compressão (Dinamometria).	81
3.3.9	Volumetria de hidrogênio.	81
3.3.10	Microscopia eletrônica de transmissão com espectrometria de dispersão de elétrons acoplada (MET/EDS).	83
3.3.11	Adsorção de piridina acompanhada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).	84
3.4	METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS MATERIAIS NAS DECOMPOSIÇÕES DA HIDRAZINA E DA AMÔNIA.	85
3.4.1	Avaliação catalítica em bancada dos suportes e catalisadores nas decomposições da hidrazina e amônia.	85
3.4.2	Avaliação catalítica dos catalisadores em propulsor de 5 N.	87
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES Al_2O_3 MOLDADOS	90
4.1.1	Gibbsita precursor da fase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$	90
4.1.2	Suporte Al_2O_3	94
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE Nb_2O_5 MOLDADO	100
4.2.1	Caracterização do precursor HY-340	101
4.2.2	Suporte Nb_2O_5	104
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES MISTOS CONSTITUIDOS POR Al_2O_3 E Nb_2O_5 .	109
4.3.1	Impregnação Úmida (série SuIU)	109
4.3.2	Suportes preparados por impregnação seca (série SuIS)	116
4.3.3	Suportes preparados pelo método de coprecipitação dos precursores (SuCO).	123
4.3.4	Suportes preparados pelo método de mistura física dos precursores autoclavados (SuMF)	129
4.3.5	Comparação das principais características apresentadas pelos suportes preparados pelas quatro diferentes metodologias utilizadas.	137
4.4	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE IRÍDIO SUPORTADOS NOS MATERIAIS SU10IS E SU20MF.	140
4.5	AVALIAÇÃO CATALÍTICA EM BANCADA DOS SUPORTES E CATALISADORES NAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÕES DA AMÔNIA E DA HIDRAZINA.	154
4.5.1	Decomposição da Amônia (NH_3).	154
4.5.1.1	<i>Decomposições térmica e catalítica da amônia sobre Al_2O_3 e Nb_2O_5.</i>	155

4.5.1.2	<i>Análise por FTIR da adsorção de piridina para determinação do número de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted.</i>	156
4.5.1.3	<i>Decomposição da amônia sobre catalisadores de irídio suportados</i>	158
4.5.2	Decomposição da hidrazina (N ₂ H ₄)	160
4.6	AVALIAÇÃO CATALÍTICA EM PROPULSOR DE 5 NEWTONS	169
4.6.1	Evolução das características dos catalisadores após emprego em propulsão no BTSA.	179
5	CONCLUSÕES	182
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	186
	REFERENCIAS	187

1 INTRODUÇÃO

O Programa Espacial Brasileiro teve início em 1979 com a Missão Espacial Completa Brasileira (MECB). Os satélites desenvolvidos dentro desse programa foram os Satélites de Coleta de Dados (SCD-1 e 2), lançados, respectivamente, em 1993 e 1998. Além disso, Brasil e China assinaram, em julho de 1988, um acordo de cooperação para o desenvolvimento do projeto conhecido como Satélite Sino-Brasileiro de Recursos Terrestres (CBERS), cuja principal função é obter imagens da Terra (AEB, 2016).

Atualmente, mais três satélites estão sendo desenvolvidos pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), órgão responsável pela execução dos projetos. O Amazônia-1 será utilizado para coleta de imagens da região amazônica, o Sabia-mar, desenvolvido em cooperação com a Argentina para estudos oceânicos, e o GPM-Brasil, para estudos meteorológicos (AEB, 2016).

Cabe aqui ressaltar que os satélites necessitam de dispositivos capazes de, inicialmente, promover a circularização da órbita e direcionamentos dos painéis solares, antenas, câmeras e, ao longo de sua vida útil, ajustes em sua órbita e controlar a sua atitude (RODRIGUES, 1996; JOFRE, 2008). O conjunto desses dispositivos é chamado de sistema micropropulsivo, composto por pequenos propulsores que utilizam, na maioria dos casos, a hidrazina anidra (N_2H_4) como propelente. Esse propelente decompõe-se em presença de um catalisador, normalmente composto por irídio depositado na superfície do óxido de alumínio (Al_2O_3), produzindo nitrogênio, hidrogênio e amônia, elevando a temperatura do sistema próximo a 1227 K e propiciando o empuxo requerido para as manobras de correção do satélite (ERTL et al., 2008).

O Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) estabeleceu um Programa Interno de Desenvolvimento de Tecnologias Críticas (PTCR), que visa o desenvolvimento das tecnologias prioritárias ou inovadoras para as missões espaciais do INPE. Algumas tecnologias envolvidas no desenvolvimento de satélites ainda não estão completamente consolidadas no Brasil, existindo lacunas que dificultam o desenvolvimento independente de satélites pelos países. Paralelamente, restrições nas importações de componentes sensíveis têm causado incertezas e atrasos nos programas de satélites. O programa PTCR visa ter em constante desenvolvimento um leque de tecnologias que consolide a competência do INPE na área e garanta a continuidade das missões espaciais (AEB, 2016).

Com o advento do projeto de construção das plataformas Multi-Missão (PMM), o INPE passou a alocar mais recursos à fabricação de um propulsor de 5 Newtons de força de empuxo (Figura 1.1), contando inclusive com a participação de empresas nacionais, entre elas a FIBRAFORTE Engenharia Indústria e Comércio Ltda., bem como recursos da FAPESP. O excelente desempenho desse propulsor carregado com os catalisadores norte americano Shell 405 e o nacional LCP-33R, após exaustivas sequências de testes com duração total de 36400 segundos de efetivo acionamento, serviu não apenas para qualificar esse novo propulsor, mas para qualificar com a mesma sequência de testes o catalisador inteiramente nacional desenvolvido no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP). O catalisador nacional desenvolvido pelo Grupo de Catálise do LCP-INPE emprega um óxido de alumínio moldado, o qual apresenta, além de uma alta resistência mecânica, todas as características necessárias para o seu emprego na propulsão de satélites (SALLES et al., 2005).

Figura 1.1 – Propulsor desmontável de 5 N fabricado pela empresa FIBRAFORTE

Fonte: arquivo interno do LCP.

As principais atividades do grupo de catálise do LCP/INPE envolvem a preparação, a caracterização e a avaliação de desempenho em Banco de Testes com Simulação de Altitude (BTSA) dos catalisadores e seus precursores, fornecendo-os para os sistemas de correção de órbita e atitude de satélites das Plataformas Multimissão (PMM) e para o controle de rolamento do Veículo Lançador de Satélites (VLS).

A substituição dos catalisadores convencionais de alto custo, em função dos seus elevados teores de metal irídio, por catalisadores menos onerosos, foi primeiramente investigada por Rodrigues (1996). Nesse trabalho, foram apresentadas as preparações de carbetos e nitretos de elementos de transição (Mo e W), com alta atividade catalítica e com

propriedades necessárias à sua utilização em micropropulsores de 2 N. O desempenho satisfatório em micropropulsão fez com que surgisse uma nova linha de emprego destes materiais, antes restrito apenas a outras aplicações, entre elas como catalisadores no refino de petróleo (RODRIGUES et al., 1995 a, b; RODRIGUES, 1996;).

O grupo de catálise do LCP/INPE vem, há algum tempo, pesquisando novos catalisadores para a propulsão espacial. Como alternativa para a substituição do suporte Al_2O_3 moldado, Vieira et al. (2005 a, b) estudaram nanofibras de carbono. Os autores apresentaram os resultados de desempenho deste catalisador em um propulsor de 2 N, o qual demonstrou força de empuxo e pressão de câmara maiores que o catalisador americano, atribuindo esses fatos às propriedades intrínsecas desse tipo de suporte. No entanto, a degradação precoce do suporte o inviabilizou para essa aplicação.

Por outro lado, em função de apresentarem grande interesse na catálise heterogênea, devido à grande estabilidade térmica, baixa temperatura de Tamman (que corresponde à temperatura na qual os átomos começam a se difundir para a superfície) e propriedades ácidas, os compostos de nióbio despertaram o interesse dos pesquisadores do INPE (TANABE; OKASAKI, 1995; ZIOLEK, 2003; TANABE, 2003; SU et al., 2007).

De posse dessas informações, o grupo de catálise do LCP/INPE iniciou uma linha de pesquisa envolvendo catalisadores à base de óxido de nióbio (RODRIGUES et al., 2004), inclusive trabalhando em conjunto com a Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL-USP) (CORTEZ et al. 2006; PAIVA JUNIOR et al., 2006; PAULINO et al. 2007). As excelentes propriedades ácidas desse material já foram constatadas em trabalhos desenvolvidos em colaboração com a pesquisadora Maria Filipa G. Ribeiro, da Universidade Técnica de Lisboa, nos quais ficou evidenciada a versatilidade do óxido de nióbio em alterar a concentração e a força de seus sítios ácidos de Lewis ou Brönsted, conforme o tratamento hidrotérmico utilizado. Foi constatado que o óxido de nióbio apresenta uma acidez elevada e que, quando empregado na hidrogenação do etileno, apresenta resultados superiores ao do catalisador Zeólita Y, o qual é muito estudado neste processo devido à sua acidez. Foi observado ainda que o óxido de nióbio apresenta um comportamento diferenciado na adsorção de água, metanol e etileno. Essa diferenciação foi atribuída às vacâncias de oxigênio na estrutura cristalina do composto, fato que propiciaria a adsorção dissociativa destas substâncias, levando à suposição de que o mesmo poderia atuar na decomposição da hidrazina (SILVA, 2010).

No entanto, o papel da presença do óxido de nióbio em catalisadores de irídio suportado em óxido de alumínio, com vista à sistemas propulsivos à monopropelente,

ainda é desconhecido, o que torna este assunto inédito na literatura e de interesse estratégico, uma vez que o Brasil é detentor de grandes reservas de minério contendo o elemento nióbio.

A partir de referências bibliográficas foi possível verificar que com a adição do nióbio, normalmente sob forma de óxido, ocorreram profundas modificações nos comportamentos de diferentes catalisadores constituídos por metais suportados ou exclusivamente por óxidos. Tais modificações são atribuídas, na literatura, à natureza ácida do óxido de nióbio. Por outro lado, sabendo-se que a hidrazina apresenta propriedades básicas semelhantes às da amônia (NH_3), pode-se supor que o óxido de nióbio, em princípio, possa apresentar atividade catalítica durante aplicação na propulsão, atuando como sítios ativos na decomposição da hidrazina ou, ainda, como sítios de adsorção de amônia, um dos produtos da reação, e posterior decomposição. Além disso, a adição de Nb_2O_5 ao suporte pode levar à formação de uma interação peculiar metal-suporte conhecida com “Strong Metal-Support Interaction” (SMSI). (FAN et al., 2006; SILVA, 2010; ZANG et al., 2011; CHAGAS et al., 2013; HE; LI; FAN, 2013).

Assim, a utilização do óxido de nióbio pode eventualmente levar a catalisadores com boas características e que demandem o emprego de menores teores de irídio, o que seria muito significativo, principalmente tratando-se de casos particulares, como ocorre em propulsores a monopropelente de maior empuxo, 200 newtons, 400 newtons ou maiores. Esses propulsores, apesar de utilizados por apenas alguns minutos, em motores de apogeu e de rolamento dos Veículos Lançadores de Satélites (VLS), que requerem grandes quantidades de catalisador, o que os tornam muito onerosos.

1.1 OBJETIVO

Este trabalho tem como principal objetivo desenvolver catalisadores a serem empregados em propulsores a monopropelente hidrazina, constituídos por irídio metálico suportado em Al_2O_3 e Nb_2O_5 . Nas sínteses dos suportes e dos catalisadores, as metodologias empregadas terão como base a experiência adquirida pelo Grupo de Catálise do LCP, ao longo dos últimos anos, durante o desenvolvimento de projetos em parcerias com o Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) e a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

São objetivos específicos desse estudo:

1. Síntese e caracterização de materiais contendo Al_2O_3 e Nb_2O_5 em proporções de 10%, 20% e 30% em massa de óxido de nióbio, empregando 4 diferentes metodologias de síntese: impregnação úmida (1) e impregnação seca (2) do precursor de Nb_2O_5 sobre Al_2O_3 moldado; coprecipitação (3) dos precursores de Al_2O_3 e Nb_2O_5 e por fim, mistura física (4) dos precursores de Al_2O_3 e Nb_2O_5 autoclavados separadamente. Para tanto, foram utilizados os precursores cloreto de nióbio para as metodologias de impregnação, oxalato de nióbio amoniacal para a metodologia de coprecipitação e o óxido de nióbio hidratado para a metodologia de mistura física;
2. Seleção dos materiais preparados que apresentarem características adequadas para emprego como suportes de catalisadores destinados à propulsão catalítica;
3. Preparação e caracterização de catalisadores de irídio suportado nos materiais selecionados contendo Al_2O_3 e Nb_2O_5 e realização de testes catalíticos comparativos, em unidade cinética de laboratório, empregando as reações de decomposição de hidrazina e da amônia, a fim de verificar a influência da presença do óxido de nióbio sobre essas reações; e
4. Avaliações dos melhores catalisadores em um propulsor de 5 N, empregado em condições de simulação de altitude, a serem realizadas no Banco de Testes com Simulação de Altitude (BTSA/INPE).

Na execução das metas 3 e 4, os catalisadores americano Shell 405 e nacional LCP-33R foram utilizados como materiais de referência.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SISTEMAS PROPULSIVOS

Pode-se considerar que existem 4 sistemas propulsivos amplamente estudados, cada um tendo o seu campo específico de maior aplicação. Na Tabela 2.1 estão apresentadas as principais características destes sistemas.

Tabela 2.1 – Características dos sistemas propulsivos.

Tipo de sistema	Gás frio	Monopropelente	Bipropelente	Sólido
Impulso específico (s)	50	225	310-450	290
Faixa de empuxo (N)	0,05-0,10	0,5-2500	>10	>1000
Complexidade	Baixa	Moderada	Alta	Moderada
Reignição	Sim	Sim	Sim	Não
Acionamento pulsado	Sim	Sim	Sim	Não

Fonte: ERTL et al. (2008)

O mais simples e barato é o sistema a gás frio, onde um gás sob pressão é expandido num bocal convergente-divergente (tubeira) para a produção do empuxo. Por outro lado, os sistemas bipropelentes apresentam um desempenho muito versátil e de alto empuxo, porém alta complexidade, sendo muito utilizados em veículos lançadores, naves espaciais, controles e transferência de órbita, etc. Nesses sistemas dois propelentes, um combustível e um oxidante são introduzidos em uma câmara de combustão, gerando produtos de combustão em altas temperaturas, produzindo o empuxo pela sua expansão num bocal convergente-divergente. Eles podem ser divididos em sistemas hipergólicos, com ignição espontânea da mistura; e não-hipergólicos, com ignição por centelhamento (ERTL et al., 2008; SALLES et al., 2005).

Já os sistemas a propelentes sólidos usam o combustível e oxidante misturados na forma sólida. Esses sistemas apresentam os maiores valores de empuxo, porém são de acionamento único, o que os torna pouco versáteis, mas amplamente utilizados em foguetes e seus lançadores (ERTL et al., 2008; SALLES et al., 2005).

Por fim, o sistema a monopropelente, objeto deste estudo, utiliza a decomposição catalítica de um líquido energético, produzindo gases, em alta temperatura, que sofrem expansão ao passar por uma tubeira. Esse sistema é a escolha mais comum para controle de órbita e atitude de satélites, uma vez que, além de pequenos, leves e relativamente simples, permitem múltiplos acionamentos.

Em todos os sistemas propulsivos, alguns parâmetros são essenciais para a avaliação dos seus desempenhos, tais como: empuxo desenvolvido; pressão e temperatura de câmara; vazão de propelente e o impulso específico (ERTL et al., 2008).

2.2 ELEMENTOS PROPULSIVOS

O empuxo a ser desenvolvido por um propulsor é pré-determinado em seu projeto, baseando-se na 2ª lei de Newton (equação 1):

$$F = \left(\frac{dm}{dt} \right) \cdot V_E \quad (1)$$

Na qual se tem: F = empuxo (N); dm/dt = vazão mássica dos gases de exaustão (kg.s^{-1}) e; V_E = velocidade média dos gases de exaustão.

A velocidade média de exaustão dos gases, denominada velocidade característica, pode ser calculada segundo a mecânica dos fluídos, empregando a equação (2) para uma expansão ideal:

$$V_E = \sqrt{\frac{2\gamma R T_C}{(\gamma-1)M} \left[1 - \left(\frac{P_E}{P_C} \right)^{1/\gamma} \right]} \quad (2)$$

Nessa equação: R = constante dos gases reais; γ = a razão dos calores específicos da mistura gasosa expelida; M = peso molecular médio dos gases de exaustão; T_C = temperatura de câmara; P_C = pressão de câmara e; P_E = pressão estática dos gases de exaustão.

Um esquema representativo de um propulsor é apresentado na Figura 2.1:

Figura 2.1 – Esquema representativo de um propulsor e seus parâmetros de projeto e de avaliação

Fonte: Arquivo pessoal

Quando o propulsor se encontra no espaço, P_E tende a zero, donde a equação 2 pode ser reduzida à equação (3):

$$V_E = \sqrt{\frac{2\gamma RT_C}{(\gamma-1)M}} \quad (3)$$

Por esta equação é possível verificar que o empuxo é proporcional a $\sqrt{T_C/M}$, logo, para que se aumente o empuxo do propulsor, é necessário aumentar a temperatura da câmara catalítica e/ou diminuir a massa molar média dos gases de exaustão, para tal podendo-se utilizar diferentes propelentes.

Outro parâmetro a ser avaliado na comparação dos desempenhos de propulsores e propelentes é o impulso específico, que pode ser calculado pela equação 4:

$$I_{sp} = \frac{F}{g \cdot \left(\frac{dm}{dt}\right)_{propelente}} = \frac{V_E}{g} \quad (4)$$

No qual: I_{sp} = empuxo específico (s); $(dm/dt)_{propelente}$ = fluxo mássico de propelente utilizado ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$) e g = aceleração da gravidade ($\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$).

O impulso específico é um parâmetro que engloba o desempenho do leito catalítico e da tubeira do propulsor. Esses estão inter-relacionados na equação 5.

$$I_{sp} = c^* \times c_F \quad (5)$$

Sendo que c^* é denominado de velocidade característica e o c_F é denominado de coeficiente de empuxo.

A velocidade característica é um parâmetro que mede o desempenho energético da decomposição do propelente e é função das características dos gases gerados e pela atividade do catalisador. Já o coeficiente de empuxo é um número adimensional, que indica o grau de aproveitamento da energia gerada durante a decomposição do propelente em energia cinética, durante a expansão na garganta da tubeira. As equações desenvolvidas para estes parâmetros são apresentadas nas equações 6 e 7.

$$c^* = \frac{P_c \cdot A_g}{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{propelente}}} \quad (6)$$

$$c_F = \frac{F}{P_c \cdot A_g} \quad (7)$$

Nas quais tem-se P_c = Pressão de câmara; A_g = área de seção transversal da garganta da tubeira; dm/dt = vazão de propelente e F = força de empuxo desenvolvida pelo propulsor.

Assim, a determinação do propelente e do catalisador a ser utilizado em sistemas a monopropelente tornam-se cruciais para obtenção de um sistema propulsivo com características apropriadas à aplicação no espaço. Dentre os propelentes pesquisados até o momento, o mais empregado como monopropelente é a hidrazina anidra.

2.2.1 Propelente hidrazina

A utilização da hidrazina (N_2H_4) como monopropelente se deve à sua estabilidade durante estocagem em períodos longos, ao seu alto valor de impulso específico (225 s), à existência de um catalisador eficiente para a sua decomposição, com alta atividade e estabilidade, à sua boa compatibilidade entre os vários tipos de materiais e à sua baixa temperatura de decomposição adiabática (<1273 K), o que permite a utilização de materiais comuns na construção de propulsores a monopropelente. Por outro lado, a hidrazina apresenta as desvantagens de ser tóxica e corrosiva (ERTL et al., 2008; PAKDEHI; SALIMI; RASOOLZADEH, 2014).

A hidrazina em temperatura ambiente é um líquido incolor volátil, com ponto de ebulição de 386 K e com temperatura de solidificação de 275 K. Quando decomposta, produz uma mistura de gases hidrogênio, nitrogênio e amônia, obedecendo simultaneamente às seguintes equações (ERTL et al., 2008; PAKDEHI; SALIMI; RASOOLZADEH, 2014):

Há várias reações paralelas que podem ocorrer, porém as reações 8 e 9 são as predominantes. A componente amônia da mistura resultante pode ser dissociada endotermicamente, de acordo com a equação 10 (ERTL et al., 2008; PAKDEHI; SALIMI; RASOOLZADEH, 2014):

Esta reação é desejada em propulsores, uma vez que ela promove uma diminuição da temperatura da câmara catalítica, aumentando o tempo de vida do catalisador (PRICE; EVANS, 1968).

As reações de 8 a 10 podem ser substituídas por uma reação global, na qual é levada em conta a seletividade à produção de hidrogênio (X), conforme equação 11:

A decomposição da hidrazina não segue uma determinada estequiometria, sendo influenciada pela temperatura, pressão e pelo catalisador utilizado. O controle da decomposição da hidrazina é um parâmetro avaliado no projeto do propulsor a monopropelente, uma vez que a temperatura adiabática de decomposição e a quantidade de gases produzidos são diretamente proporcionais às reações envolvidas e, consequentemente, à seletividade do catalisador ao hidrogênio (JANJUA et al., 2014).

A reação 10, além de ser mais lenta que a reação 8, é endotérmica. Este fato é extremamente importante, pois através das modificações das variáveis de escoamento (por exemplo, da massa de propelente que atravessa a seção da câmara catalítica por unidade de

tempo) e das características do leito catalítico, pode-se alterar a composição dos gases resultantes. Desta forma, é possível controlar o desempenho do sistema propulsivo. Schmidt (1984) apresentou os parâmetros operacionais de um propulsor operando com a hidrazina, em função da fração de dissociação da amônia (Figura 2.2).

A Rocket Research Corporation (1967) especifica que o cálculo do comprimento do leito para dissociação da amônia em torno de 55% é o menor comprimento para que ocorra a estabilidade do funcionamento do propulsor (variação de no máximo $\pm 3\%$ da pressão da câmara catalítica). Porém, parâmetros operacionais relacionados com as propriedades do catalisador são pouco explorados pelos autores. Sabe-se que a decomposição da amônia é uma reação sensível a estrutura do irídio, ou seja, a sua decomposição poderá ser afetada pelas dimensões da partícula, influenciando o desempenho do propulsor (CHEN et al 2005).

Figura 2.2 - Parâmetros de operação de um propulsor a monopropelente hidrazina em função da fração da amônia decomposta.

Fonte: Schmith (1984)

Logo, para um bom desempenho do propulsor a monopropelente, a escolha da correta combinação entre o monopropelente e o catalisador e a compreensão dos fatores que levam a esta combinação são elementos-chave na engenharia aeroespacial.

2.2.2 Sistema de propulsão a monopropelente

O sistema propulsivo a hidrazina como monopropelente é esquematizado na Figura 2.3. Este sistema consiste basicamente de um reservatório, contendo o monopropelente (hidrazina) e gás inerte pressurizado, ligado ao propulsor por tubulação que contém uma eletroválvula, dispositivo responsável pelo acionamento do propulsor. No reservatório, a hidrazina é mantida pressurizada e quando a válvula é acionada, o propelente é injetado na câmara catalítica. A injeção da hidrazina no leito catalítico se dá por diversos capilares, fazendo com que o monopropelente seja atomizado e entre rapidamente em contato com toda a superfície exposta do catalisador.

Figura 2.3 – Esquema representativo de um sistema micropropulsivo a monopropelente hidrazina.

Fonte: Jofre (2008)

Nos primeiros milésimos de segundo, a hidrazina em contato com o catalisador se decompõe segundo as reações 8 e/ou 9, liberando altas taxas de energia, aumentando rapidamente a temperatura da câmara catalítica, fazendo com que parte desta hidrazina injetada passe, agora, a decompor-se termicamente.

Ainda durante a decomposição, após uma determinada temperatura, parte da amônia formada na decomposição da hidrazina é decomposta pelo catalisador, segundo a equação 10 (JOFRE, 2008; RODRIGUES, 1996; PRICE; EVANS, 1968).

Com a geração de gases quentes, oriundos da decomposição da hidrazina, a tubeira, que consiste de uma seção convergente seguida por uma seção divergente, formando uma garganta, transforma grande parte desta energia térmica em energia cinética, devido ao fluxo isentrópico que ocorre no estreitamento da tubeira, gerando assim o empuxo necessário (JOFRE, 2008; RODRIGUES, 1996; PRICE; EVANS, 1968).

O ciclo de vida e os requisitos de empuxo dos propulsores a monopropelente dependem fortemente da missão à qual eles são destinados. As duas principais aplicações para este tipo de propulsores são: em sistemas de controle de atitude de satélites e plataformas espaciais e em sistemas de controle de rolamento de estágios superiores de veículos lançadores de satélites (HINCKEL et al., 2009).

Propulsores utilizados em sistemas de controle de rolamento são projetados para apresentar altos valores de empuxo, porém durante tempos de acionamentos curtos, de aproximadamente 600 segundos, englobando acionamentos pulsados de curta duração e acionamentos contínuos de até um minuto (HINCKEL et al., 2009).

Por outro lado, os propulsores utilizados em sistemas de controle de atitude e órbita de satélites são projetados para tempos de trabalho em torno de 10 a 15 anos, trabalhando com ciclos curtos de acionamento e com valores de empuxo inferiores aos utilizados em sistemas de rolamento, em torno de 1 a 20 N.

Estes propulsores a monopropelente de baixo empuxo são menores, contribuindo pouco para o peso total dos satélites e requerendo menores quantidades de hidrazina por acionamento, prolongando assim a vida útil dos satélites, a qual está estritamente ligada ao suprimento de propelente embarcado (HINCKEL et al., 2009).

Um propulsor pode ser dividido em duas unidades principais: a eletroválvula de controle de fluxo de propelente e o motor (SALLES et al., 2005). Um desenho de projeto do propulsor desmontável de 5 N utilizado para avaliação de catalisadores, fabricado pela empresa FIBRAFORTE, é apresentado na Figura 2.4, mostrando representativamente cada detalhe que torna os propulsores a monopropelente únicos.

Figura 2.4 – Desenho técnico do Propulsor de 5 N fabricado pela FIBRAFORTE.

2.2.3 Catalisadores utilizados na propulsão a monopropelente hidrazina

Como apresentado anteriormente, o catalisador no sistema propulsivo apresenta um papel primordial na propulsão a monopropelente. Em operação, os catalisadores de decomposição de hidrazina são submetidos a tensões térmicas e físicas severas devidas às altas temperaturas e pressões de câmara, bem como intensas vibrações do leito catalítico, durante os acionamentos.

Os catalisadores mais eficientes destinados à propulsão contêm irídio altamente disperso em um óxido de alumínio moldado na forma de grânulos ou pastilhas ($\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Os teores de irídio podem variar de 30 a 40% em peso. Apesar deste teor de metal muito alto, o tamanho médio dos cristalitos de irídio permanece baixo, em torno de 2 a 5 nm, uma consequência de uma boa interação entre os materiais, a qual promove o crescimento epitaxial do metal sobre o suporte (CUNHA, 1995; ERTL et al., 2008; SCHIMDT; GORDON, 2013).

Logo, é necessário que o catalisador apresente características peculiares para o seu emprego, tais como:

- Decompor a hidrazina a baixa temperatura (275 K);

- Resistir a altas temperaturas, pois o leito catalítico pode atingir níveis superiores a 1.000 K, quando dos acionamentos contínuos de longa duração;
- Permitir centenas de acionamentos com o leito catalítico frio (293 K) e milhares de acionamentos pulsados com o leito catalítico aquecido (373 K);
- Apresentar baixo tempo de resposta ao início da decomposição da hidrazina (da ordem de 10 ms), após o seu contato com o catalisador;
- Possuir um suporte que apresente grande volume de micro, meso e macroporos interligados, facilitando assim a rápida liberação dos gases gerados durante a decomposição da hidrazina;
- Estar na forma de pellets ou grãos arredondados de forma a diminuir a perda de carga no leito catalítico;
- Apresentar elevada área específica (para uma boa distribuição da fase ativa metálica) e resistência mecânica à compressão (importante para que o catalisador possa suportar as condições severas presentes no propulsor); e
- Conter um elevado teor metálico, o qual evita que a hidrazina líquida penetre profundamente nos grãos do catalisador. Caso contrário, pode ocorrer a quebra desses grãos, provocada pelo aumento súbito da pressão dentro dos poros. Este fenômeno pode ocorrer no início da decomposição, a cada acionamento, com catalisadores que apresentam baixa atividade catalítica. Além disso, o elevado teor do metal favorece a dissipação do calor no interior dos grãos do catalisador, pois as reações envolvidas no sistema são altamente exotérmicas, bem como o aumento a resistência mecânica do suporte e a capacidade de decompor N_2H_4 .

A descrição da preparação do catalisador americano Shell 405, hoje denominado S-405, está contida na patente de Armstrong et al. (1978), consistindo de impregnações sucessivas de irídio no óxido de alumínio moldado Reynolds RA-1 na forma de grânulos, sendo utilizadas cerca de 20 etapas de impregnação, cada uma delas seguida de etapas de secagem e calcinação. Em cada etapa são introduzidos cerca de 1,5% de irídio, até ser atingido o teor total de 30% m/m. O óxido de alumínio possui uma estrutura porosa aberta devida à preponderância da fase *eta*- Al_2O_3 , bem cristalizada, com dimensão média dos cristalitos de 1000 Å, mantidos coesos por um óxido de alumínio de baixa cristalinidade. As partículas de irídio apresentam um tamanho médio de 20 Å, devido a um crescimento

epitaxial dos seus cristalitos (ARMSTRONG; RYLAND; VOGEL, 1978; WUCHERER et al., 2003; ERTL et al., 2008).

O desenvolvimento deste catalisador representou um marco tecnológico no emprego da hidrazina em sistemas micropropulsivos, apresentando uma elevada atividade catalítica, capacidade de decompor a hidrazina em centenas de acionamentos com o leito catalítico frio, tempos de ignição do propulsor curtos, da ordem de 60 ms e uma alta durabilidade (WUCHERER et al., 2003; ERTL et al., 2008).

Com a necessidade de se obter a independência tecnológica em propulsão de satélites, diversos catalisadores Ir/Al₂O₃ vêm sendo desenvolvidos por diferentes países. Os franceses desenvolveram uma série de catalisadores denominada CNESRO. Dentre eles, o material CNESRO III apresentou um desempenho satisfatório em testes realizados em propulsores de 3,3 newtons de empuxo. Os alemães também procuraram desenvolver catalisadores similares ao Shell 405. O catalisador alemão produzido pela Kalichimie AG, denominado KC12G, apresentou um bom desempenho em propulsores de 2 N, apesar de que a instabilidade de pressão de câmara variou de 4% a 7% após 200 acionamentos com o leito catalítico frio. No Brasil, em 2005, o catalisador nacional LCP-33R foi qualificado, uma vez que os resultados de testes de laboratório mostraram que o catalisador desenvolvido apresenta valores de área específica total, volume de poros e resistência mecânica similares aos do catalisador americano, além de um desempenho similar ao Shell 405, quando dos testes realizados em um propulsor de 5 N de força de empuxo (SHMIDT, 1984; SALLES et al., 2005; ERTL et al., 2008).

Em 2012, Jang et al. publicaram resultados comparativos do catalisador coreano KCMC-7 com o Shell 405 e KC12G (catalisador alemão), e demonstraram que as características do catalisador KCMC-7 eram intermediárias às dos catalisadores americano e alemão, como mostrado na Tabela 2.2. O desempenho do catalisador coreano, quando aplicado em um propulsor monopropelente a hidrazina com empuxo de 4,5 N, apresentou resultados satisfatórios, sendo que os autores enfatizaram a necessidade de que o catalisador deve apresentar uma alta resistência mecânica, uma vez que a diminuição gradativa do desempenho do propulsor foi atribuída à quebra dos grãos, ocasionando vazios dentro do leito catalítico que, além da perda de empuxo, geraram, devido à formação de finos, uma alta instabilidade na pressão de câmara (JANG et al., 2012; PATRICK et al., 2005).

Tabela 2.2 – Comparação entre os catalisadores Shell 405, KC12GA e KCMC-7

Características	Shell 405	KC12GA	KCMC-7
Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	121	149	125
Volume poroso ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0.14	0.13	0.18
Quimissorção de H_2 ($\mu \text{mol g}^{-1}$)	347	408	461
Teor de Ir (m/m)	30.7	30.8	33.0

Fonte: Jang et al. (2012)

Na Tabela 2.3 são apresentados os valores comparativos das propriedades dos catalisadores LCP-33R e Shell 405. É possível observar que as características são semelhantes entre eles, porém a resistência mecânica do catalisador nacional mostrou-se superior à do catalisador americano. Os catalisadores foram testados no BTSA, com emprego de um propulsor de 5 N fabricado pela FIBRAFORTE, somando 22.400 s, incluindo acionamentos pulsados ou contínuos, com duração entre 0,05 e 2000 s, com e sem aquecimento prévio do leito catalítico. Os resultados mostraram que o catalisador nacional resistiu às condições drásticas dos ensaios, e que o seu desempenho foi semelhante àquele do catalisador Shell 405. Com estes testes ficou demonstrado que a indústria nacional (FIBRAFORTE) em parceria com o LCP/INPE, contando com o apoio de fomento à pesquisa da FAPESP, conseguiram juntos adquirir competência nas áreas de: projeto e fabricação de propulsores de baixo empuxo; síntese e desenvolvimento de catalisadores de Ir/ Al_2O_3 a ser empregado em sistemas micropropulsivos de satélites (LCP-33R); e qualificação de sistemas propulsivos de satélites.

Tabela 2.3 – Características dos catalisadores Shell 405 e LCP-33R

Item	Shell 405	LCP-33R
Área específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	121	111
Resistência Mecânica (N)	4,7	8,4
Área Metálica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$)	35,4	33,1
Diâmetro médio de partículas de Ir (nm)	1,9	2,2

Fonte: Salles et al. (2005)

Soares Neto et al. (2011) também prepararam catalisadores contendo irídio disperso em um óxido de alumínio (Ir/ Al_2O_3) com teor de metal de aproximadamente 30%

em peso. Nesse trabalho foram utilizados três suportes constituídos por Al_2O_3 preparados com diferentes propriedades texturais de macro e mesoporosidades. Durante a preparação dos catalisadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram utilizadas três etapas de impregnação incipiente consecutivas, utilizando uma solução de H_2IrCl_6 . Eles foram caracterizados antes e após os testes em um propulsor de 2 newtons a monopropelente hidrazina. Os valores de área específica, porosidade e área metálica diminuíram após os testes no micropropulsor, resultado este esperado, uma vez que tais quedas também foram observadas com o Shell 405, considerado material de referência. O catalisador que foi preparado com um óxido de alumínio que não apresentava macroporosidade sofreu a maior perda de massa devida à fragmentação dos grãos, fragmentação essa ocorrida durante o acionamento propulsor, em função da alta pressão de expansão dos gases no interior dos micros e mesoporos durante o acionamento do propulsor, principalmente durante os acionamentos do propulsor sem aquecimento do leito catalítico.

Logo, elevada resistência mecânica do catalisador é uma característica essencial, que depende primordialmente do suporte. A utilização de óxidos de alumínio moldados comerciais não é viável, pois eles não apresentam todas as características exigidas para a utilização em propulsão, principalmente no que se refere à distribuição bimodal dos diâmetros de poros, incluindo em sua estrutura micros e macroporos, interconectados. Essa estrutura somente é obtida quando o suporte apresenta, além de uma fase amorfa, uma fase altamente cristalina (RODRIGUES et al., 2004; ERTL et al., 2008).

Como os catalisadores são os materiais responsáveis pelo funcionamento do sistema propulsivo, torna-se fundamental a compreensão dos aspectos essenciais à catálise heterogênea, aspectos estes que são abordados a seguir.

2.3 CATÁLISE HETEROGÊNEA

Os catalisadores são substâncias que, em meio reacional, aceleram a velocidade com a qual uma reação química alcança o equilíbrio termodinâmico. Tais substâncias conduzem a reação a um novo mecanismo reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente em uma diminuição da energia de ativação, com o consequente aumento da velocidade e diminuição da temperatura de iniciação da reação (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Quando várias reações podem ocorrer simultaneamente, levando à formação de diversos produtos, diz-se que um catalisador é seletivo quando ele permite aumentar a fração obtida do produto desejado, com consequente diminuição das frações dos produtos indesejáveis. Nesses casos, para a seleção de catalisadores de atividades semelhantes, a maior seletividade é o critério mais importante (CRUZ, 1994).

Em catálise heterogênea, os catalisadores estão em uma fase distinta daquela em que ocorre a reação, tornando o sistema polifásico. São normalmente utilizados materiais na fase sólida, onde o valor da área de contato do catalisador com o meio reacional constitui uma das propriedades fundamentais, uma vez que esses novos mecanismos reacionais envolvem etapas que ocorrem na sua superfície (CIOLA, 1981).

Quando moléculas ou grupos atômicos entram em contato com a superfície, eles podem adsorver-se fisicamente sobre o material, adsorção essa denominada fisissorção, através de forças de interação fracas, como as de van der Waals, não alterando a natureza química do adsorbato, ou ainda por adsorção química, denominada quimissorção, na qual o adsorbato pode sofrer mudanças químicas, como por exemplo, dissociar-se em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao catalisador. A quimissorção ocorre em locais específicos, denominados sítios ativos, onde podem ocorrer ligações químicas iônicas, covalentes ou ainda coordenativas (CIOLA, 1981).

A maioria dos mecanismos reacionais envolvidos na catálise por sólidos pode ser descrita pelo processo proposto por Langmuir-Hinshelwood, onde a reação ocorre entre os reagentes adsorvidos em sítios distintos e próximos, ou ainda pelo processo de Rideal-Eley, o qual se dá pela reação de uma molécula reagente adsorvida sobre um sítio ativo com outra molécula próxima, em alguns casos fisissorvida. As etapas fundamentais envolvidas nas reações catalisadas na superfície de sólidos porosos são:

1. Difusão dos reagentes presentes no meio reacional (gasoso ou líquido) até a superfície dos grãos do catalisador;
2. Difusão intrapartículas dos reagentes através dos poros do catalisador sólido até os sítios ativos;
3. Adsorção do(s) reagente(s) nos sítios ativos;
4. Reação dos reagentes adsorvidos na superfície dos sítios ativos e formação dos produtos;
5. Dessorção dos produtos;

6. Difusão intrapartículas dos produtos através dos poros para fora dos poros do catalisador; e
7. Difusão dos produtos para o meio reacional.

Os catalisadores podem ser classificados como catalisadores mássicos, nos quais o material ativo corresponde a toda a estrutura do catalisador, e como catalisadores suportados, onde o material ativo encontra-se depositado na superfície de um suporte sólido o qual, devido à sua alta porosidade e área específica, facilita o acesso dos reagentes aos sítios ativos. Catalisadores suportados correspondem à maioria dos catalisadores utilizados industrialmente. Exemplos destes materiais são os catalisadores metálicos suportados constituídos por um metal depositado sobre na superfície de um suporte, este sendo normalmente um óxido. A Figura 2.5 mostra esquematicamente esse tipo de catalisador (CRUZ, 1994).

Figura 2.5 – Esquema do catalisador metálico de irídio suportado sobre óxido de alumínio.

Fontes: adaptado de (CRUZ, 1994).

A determinação da área metálica exposta do material suportado dá-se através da quantificação da adsorção de moléculas sondas, sendo que, no caso do Ir, a mais utilizada é de hidrogênio. A quimissorção deste gás no catalisador ocorre especificamente nos sítios metálicos, na qual se tem uma estequiometria de 1 mol de molécula de hidrogênio para 2 mols de sítios metálicos de irídio exposto, ou seja a adsorção do hidrogênio se dá de forma dissociativa sobre os sítios do catalisador metálico suportado ($\text{H}_2 + 2\text{Ir}_s \rightarrow 2\text{Ir}_s - \text{H}$).

A Figura 2.5 apresenta uma característica típica de catalisadores metálicos suportados, que é a grande fração dos átomos metálicos expostos, que constituem os sítios

ativos. A fração de átomos expostos da fase ativa (metal) pode ser drasticamente diminuída durante tratamentos térmicos não conduzidos corretamente, quer seja pela oclusão de poros devido à mudança de fase da estrutura cristalina do suporte (fase inativa), quer seja pelo fenômeno de sinterização do metal (formação de grandes partículas do metal), devido ao emprego de temperaturas excessivas (CRUZ, 1994).

Logo, os suportes apresentam papéis importantes nos catalisadores suportados, tendo não apenas a função de servir de base ou estrutura para o componente ativo, mas também aquelas de:

- ✓ Aumentar a área específica do catalisador;
- ✓ Propiciar alta dispersão da fase ativa, a qual permite obter uma maior superfície de contato entre a fase ativa e os reagentes, aumentando, consequentemente, a atividade intrínseca do catalisador e, portanto, reduzindo a quantidade de fase ativa necessária para a reação, sobretudo quando esta última é constituída de metais nobres, caros e pouco abundantes;
- ✓ Elevar a resistência mecânica e minimizar perdas da fase ativa;
- ✓ Propiciar uma distribuição porosa apropriada à melhor difusão dos reagentes e produtos da reação;
- ✓ Contribuir com a atividade e a seletividade da fase ativa (catalisadores bifuncionais); e
- ✓ Aumentar a condutividade térmica, evitando, no caso de reações exotérmicas, a formação de pequenos domínios quentes na superfície do catalisador e a consequente destruição do suporte ou a sinterização da fase ativa.

As escolhas do suporte e da fase ativa de um catalisador são de extrema importância para a obtenção de um bom desempenho durante a reação a ser catalisada, principalmente no caso da propulsão de veículos espaciais, dados os elevados custos envolvidos.

2.3.1 Decomposição catalítica da hidrazina

Há vários trabalhos publicados relacionados à decomposição catalítica da hidrazina sobre diversos materiais, porém, serão apresentados aqui alguns considerados mais importantes relacionados às reações e aos materiais de interesse à propulsão a monopropelente hidrazina.

Maurel, Menezo e Barrault (1973) investigaram as atividades e as seletividades dos metais de transição dos grupos 9, 10 e 11 suportados em Al_2O_3 , na reação de decomposição da hidrazina em fase vapor, em temperaturas entre 323 K e 443 K. Os autores destacaram a alta atividade do irídio na decomposição da hidrazina e uma seletividade, na faixa de temperatura estudada, para a formação da amônia. Entre os metais testados, a ordem decrescente de atividade na decomposição da hidrazina em fase vapor a 373 K foi:

Resultado semelhante foi obtido por Guidei et al, (1997), também com a reação sendo efetuada em fase vapor a 353K:

Entre os catalisadores pesquisados nessa reação, o irídio foi o único metal que apresentou uma atividade catalítica significativa na decomposição da hidrazina a baixas temperaturas, de até 219 K, permitindo inclusive dezenas de acionamentos a 295 K (FOUCHÉ; GOUDEAU; BERNARD, 1974)

Os metais também podem ser ordenados quanto à sua seletividade ao hidrogênio a baixas temperaturas (fator X na equação 8):

A partir desses resultados, pode-se considerar que o irídio é o melhor metal para a decomposição da hidrazina, por apresentar uma alta atividade mesmo em baixas temperaturas e por ser mais seletivo à produção de amônia em baixas temperaturas.

Fouché, Goudeau e Bernard (1974) demonstraram que a formação da amônia, durante a decomposição da hidrazina líquida na superfície de um catalisador de Ir suportado sobre Al_2O_3 , ocorre pela ruptura da ligação N-N da molécula de hidrazina ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) e que as etapas que controlam a velocidade de reação são a adsorção da hidrazina (N_2H_4) e a dessorção da amônia (NH_3).

Maurel e Menezo (1978) concluíram que durante a decomposição da hidrazina sobre Rh, Pd e Pt suportados em Al_2O_3 , o nitrogênio formado origina-se de uma única molécula de hidrazina, não ocorrendo a ruptura da ligação N-N.

Falconer e Wise (1976) verificaram que, na temperatura ambiente, a decomposição da hidrazina sobre um catalisador de Ir suportado em Al_2O_3 produziu amônia e nitrogênio, enquanto que em temperaturas acima de 773 K os produtos foram basicamente nitrogênio e hidrogênio.

Nos trabalhos de Lee et al. (2005), Fan, Wu e Anderson (2006) e Fan et al. (2006) foi estudado o efeito do diâmetro das partículas metálicas sobre a seletividade da reação. Esses estudos demonstraram que em partículas de irídio depositadas sobre Al_2O_3 , constituídas por menos de 15 átomos e com uma alta dispersão, a decomposição da hidrazina produziu nitrogênio e hidrogênio, porém em partículas com 15 átomos ou mais, a decomposição da hidrazina ocorreu segundo a reação de produção da amônia. As reações foram realizadas em regime de temperatura programada de dessorção em uma câmara de alto-vácuo. Em todos os casos o mecanismo da reação de decomposição catalítica da hidrazina se ajustou ao modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Zhang et al., (2011) demonstraram por meio de cálculos energéticos que, durante a decomposição catalítica da hidrazina sobre irídio, a desidrogenação da molécula do monopropelente não é favorecida, uma vez que a clivagem da ligação N-N apresenta uma menor barreira energética, ocorrendo assim a maior seletividade para a formação da amônia.

Schmidt e Gordon (2013), após uma extensa revisão bibliográfica, levantaram todas as possíveis etapas de reação durante a decomposição da hidrazina, com as respectivas barreiras energéticas envolvidas, tendo listado cerca de 50 possíveis etapas que podem ocorrer. Foram propostas modificações nos cálculos de energia de ativação devidas ao arranjo dos átomos de irídio e à mudança da energia quando o irídio está suportado em óxido de alumínio.

Figura 2.6 – Mecanismo da reação de decomposição da hidrazina.

Molécula de hidrazina

1 – etapa: Adsorção da hidrazina na superfície do irídio:

2 – etapa: Adsorção da hidrazina e produção de NH_3 :

3 – etapa: reação das moléculas adsorvidas e produção de NH_3 :

4 – etapa: $\text{N}_2\text{H}_2(\text{a}) + \text{NH}_2(\text{a}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{N}_2\text{H}_1(\text{a})$

(8d)

5 – etapa: $\text{N}_2\text{H}_1(\text{a}) + \text{NH}_2(\text{a}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$

(8e)

Fonte: Fan et al.,(2006)

Os autores demonstraram que a incorporação de um átomo de hidrogênio a um intermediário NH_2 , resultante da decomposição da hidrazina, ocorre conforme as etapas 2 a 5 do mecanismo proposto por Fan et al. (2006), mecanismo este apresentado na Figura 2.6.

A reação de decomposição da hidrazina gerando amônia seria mais favorecida em baixas temperaturas, principalmente quando as partículas de irídio estão suportadas em Al_2O_3 .

2.3.2 Decomposição catalítica da amônia

Como já citado, a decomposição da amônia é outra reação que ocorre no propulsor, a temperaturas acima de 773 K (FALCONER; WISE, 1976), durante o seu acionamento quando se utiliza hidrazina como monopropelente. No propulsor, cerca de 55% da amônia produzida pela reação 8, durante o funcionamento do propulsor em estado estacionário, devem ser decompostos, valor este que influencia o comprimento do leito catalítico do propulsor e a estabilidade de pressão da câmara catalítica (SHMIDT, 1984).

Papapolymerou e Bontozoglou (1997) estudaram a decomposição da amônia sobre fios e folhas dos metais Pd e Ir e compararam os resultados com aqueles obtidos com os metais Pt e Rh. Segundo esses autores, a reação ocorre devido à desidrogenação da amônia, sendo o irídio o metal que apresentou a maior atividade nessa reação.

Yin et al. (2004), após uma pesquisa na literatura, verificaram que entre os metais estudados (Ru, Rh, Pt e Pd), o rutênio apresentou a maior atividade na decomposição de NH_3 e que o catalisador metálico, quando suportado em nanotubos de carbono e utilizando KOH como agente promotor, apresentou a melhor atividade.

Yan et al. (2014) também estudaram a adsorção da amônia sobre sítios ácidos de Lewis e de Bronsted existentes na superfície de MoO_3 (010), de forma totalmente teórica. Segundo os autores, as moléculas de NH_3 são fortemente adsorvidas em sítios ácidos de Lewis e de Bronsted sob a forma de espécies NH_3 e NH_4^+ , respectivamente, sendo que a adsorção nos sítios ácidos de Lewis é mais favorável energeticamente. Na adsorção em sítios ácidos de Lewis, ocorre uma doação de pares de elétrons de NH_3 para a superfície e a ativação das ligações N-H. Já nos sítios ácidos de Bronsted, as ligações N-H também são ativadas pela formação de espécies NH_4^+ . As hibridizações entre os átomos de H e átomos de O, bem como entre átomos de N e de H são as principais razões para a forte adsorção química de NH_3 e pela existência de espécies NH_4^+ que, em parte, são atribuídas à presença de pontes de hidrogênio $\text{N-H}\cdots\text{O}$.

Lin et al. (2005) estudaram por microcalorimetria a reação de decomposição da amônia sobre catalisadores Ir/ Al_2O_3 e Ir/ SiO_2 (Figura 2.7). Tal estudo foi realizado

empregando suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 com áreas específicas de 208 e 400 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. O precursor de irídio foi uma solução aquosa de H_2IrCl_6 . Após impregnação seca, as amostras foram secadas a 383 K por 12 horas, calcinadas sob ar a 673 K por 2 horas, e reduzidas sob H_2 a 673 K, por 2 horas, no interior de um microrreator de escoamento contínuo e leito fixo. Os autores detectaram os produtos N_2 , H_2 e NH_3 empregando um cromatógrafo Agilent 6890[®] equipado com coluna Chromossorb 103 e um detector TCD. As análises calorimétricas foram efetuadas em um calorímetro BT 2.15.

Figura 2.7 – Atividades na decomposição de amônia sobre catalisadores Ir/ Al_2O_3 e Ir/ SiO_2 com diferentes teores de irídio, assim como suportes Al_2O_3 e SiO_2 , todos em regime térmico. Sendo ($\blacktriangle$) 1,8%, ($\blacktriangledown$) 10,8% e ($\blacksquare$) 20,1% de Ir/ Al_2O_3 ; ($\triangle$) 1,8%, (∇) 10,8% e ($\square$) 20,1%

Fonte: Lin et al. (2005)

Os autores constataram que a decomposição térmica da amônia inicia-se a 873 K, assim como em presença dos suportes Al_2O_3 e SiO_2 ; no entanto, a cima desta temperatura maiores conversões são obtidas principalmente sobre Al_2O_3 , o que significa que o óxido de alumínio exibe uma certa atividade na decomposição da amônia. É importante notar que a temperatura inicial de decomposição da amônia diminui, enquanto que as conversões são aumentadas significativamente, quando irídio é depositado sobre SiO_2 e Al_2O_3 . Estes resultados indicam que os sítios de irídio também são centros ativos na decomposição da amônia. Além disso, as conversões da amônia sobre catalisadores Ir/ Al_2O_3 e Ir/ SiO_2 crescem com o aumento do teor de irídio, o que sugere que cargas de irídio mais elevadas

nesses catalisadores são benéficas à decomposição. Os autores observaram também que as conversões de amônia sobre catalisadores de irídio são muito maiores sobre Ir/Al₂O₃ do que aquelas correspondentes sobre Ir/SiO₂. Resultados microcalorimétricos de adsorção de hidrogênio mostraram que os sítios ativos de Ir encontram-se melhor dispersos sobre o suporte Al₂O₃. Além disso, os resultados microcalorimétricos de adsorção da amônia indicam que a presença de ânions Cl⁻ nos catalisadores Ir/Al₂O₃ leva a quantidades maiores de NH₃ adsorvidas. Os teores de Cl⁻ nos catalisadores Ir/Al₂O₃, após tratamento de redução sob H₂ a 673K, são mostrados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Área específica e teor de cloro dos catalisadores Ir/Al₂O₃ contendo diferentes teores de irídio.

Material	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Teor de cloro (% m/m)
Al ₂ O ₃	208	-
1,8% Ir/Al ₂ O ₃	202	0,896
10,8% Ir/Al ₂ O ₃	190	1,656
22,1% Ir/Al ₂ O ₃	156	1,892

Fonte: Lin et al. (2005)

Lin et al. (2005) concluíram ser evidente que as maiores conversões da amônia sobre catalisadores Ir/Al₂O₃, em comparação com catalisadores Ir/SiO₂, podem ser atribuídas aos sítios ativos de irídio altamente dispersos e ao elevado teor de cloro residual quando o suporte utilizado foi o óxido de alumínio.

Segundo Weststrate et al., (2005) a desidrogenação catalítica da amônia envolve as seguintes etapas:

A etapa de formação do nitrogênio gasoso (10f) é aquela que requer maior energia para que ocorra e, segundo diversos autores, é a etapa que controla a reação de decomposição catalítica da amônia (WESTSTRATE et al., 2005; ZHANG et al., 2013; XIAO; CAO; CAI, 2011).

Entre os metais de transição mais ativos na decomposição da amônia, destaca-se o irídio como sendo o mais ativo e que quando empregado este metal, a reação se mostra sensível à estrutura, ou seja, dependendo do plano cristalino metálico exposto a molécula de NH_3 ou, ainda, ao tamanho da partícula metálica, a atividade do catalisador será influenciada (WESTSTRATE et al., 2005; ZHANG et al., 2013; XIAO; CAO; CAI, 2011)

2.3.3 Preparação de catalisadores Ir/ Al_2O_3

Na literatura, vários métodos de preparação foram estudados a fim de se obter as melhores características de um catalisador Ir/ Al_2O_3 . Com o objetivo de investigar quais são os principais parâmetros envolvidos na otimização deste tipo de catalisador, as principais referências bibliográficas são descritas a seguir.

Kip et al. (1986), prepararam catalisadores Ir/ Al_2O_3 e Ir/ SiO_2 pelo método de impregnação incipiente, a partir de solução de IrCl_3 , com teores de Ir variando entre 0,4 e 7,0% em massa. Os resultados das caracterizações por quimissorção de H_2 e CO mostraram que o metal encontra-se 100% disperso quando se emprega óxido de alumínio como suporte, enquanto os materiais suportados em óxido de silício (SiO_2) apresentaram dispersões variando entre 50 e 100%. Tais resultados, segundo os autores, devem-se à diferença de adsorção do precursor IrCl_3 na superfície dos suportes. Também foi verificado que ao colocar óxido de alumínio em contato com a solução de IrCl_3 , o pH variou de 1,9 a 4,9, enquanto para a sílica o pH permaneceu constante em 1,9. Os autores propuseram um mecanismo no qual os grupos OH^- do óxido de alumínio sofrem protonação durante a impregnação, formando sítios de adsorção para os complexos aniônicos do metal irídio, provavelmente $[\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})]^-$. As análises por Redução a Temperatura Programada mostraram que a redução do irídio começou a 323 K para os dois suportes, enquanto o consumo máximo de H_2 ocorreu entre 473 K e 483 K com os catalisadores suportados em SiO_2 e entre 413 K e 433 K com os suportados sobre Al_2O_3 .

Falcão (1989) preparou catalisadores Ir/ Al_2O_3 com teores metálicos compreendidos entre 4,0 e 30,0% em peso, utilizando solução de ácido hexacloroirídico (H_2IrCl_6) com 1 N de acidez livre. Um estudo de descloração dos catalisadores revelou que é relativamente fácil a retirada do cloro no caso de catalisadores com 11% ou mais de Ir,

chegando à descloração de 98% após redução a 673 K. Porém, para catalisadores com 4% de metal, uma temperatura de 1073 K resultou em um resíduo de 1,7% (p/p) de cloro.

Cruz et al. (1989) prepararam catalisadores Ir/Al₂O₃ contendo entre 4,4% a 31,1% de metal, utilizando impregnações incipientes sucessivas com solução de H₂IrCl₆.xHCl, sendo x a concentração da acidez livre, que variou de 0,01 N a 3,0 N. Os autores concluíram que o aumento da acidez livre conduz a uma diminuição das áreas específica e metálica do catalisador. Verificaram também que uma acidez livre de 3 N foi responsável por um forte ataque ao suporte e que uma acidez de 0,01 N favoreceu a passagem de Ir⁺⁴ para Ir⁺³, mesmo antes da impregnação, aumentando a dispersão do metal mas dificultando sua redução a baixas temperaturas. Desta forma, os autores sugeriram o emprego de uma acidez intermediária.

Cruz e Cunha (1989) completaram o estudo citado anteriormente, caracterizando os catalisadores Ir/Al₂O₃ por MET e quimissorção de H₂. Devido aos mesmos valores de tamanho médio das partículas metálicas encontrados pelos dois métodos, para todos os catalisadores estudados, os autores concluíram que a caracterização por quimissorção de H₂ dos catalisadores de Ir/Al₂O₃, após redução a 673 K por 2 horas, conduz a valores confiáveis de diâmetro médio de partículas e números de sítios ativos.

Cunha (1995) preparou catalisadores Ir/Al₂O₃ e Ir/SiO₂ pelo método das impregnações sucessivas incipientes, com teores variando entre 1% e 30% de metal. Utilizando diferentes técnicas de caracterização o autor chegou às conclusões de que para o catalisador Ir/SiO₂, o aumento do teor de metal ocasionou um crescimento acentuado do diâmetro médio das partículas metálicas, sugerindo que se trata de uma impregnação sem interação com o suporte, onde predominaria a mobilidade do metal sobre o suporte sílica, enquanto que para teores elevados de metal suportado sobre óxido de alumínio, o número de etapas de impregnação seguidas de redução não afeta a dispersão da fase metálica dos catalisadores, indicando existir uma forte interação do metal irídio com o suporte Al₂O₃ (ERTL, 2008).

Assim, a fase ativa dos catalisadores contendo irídio suportado é fortemente influenciada por diversos fatores tais como: o sal precursor de irídio e o suporte utilizado; e a temperatura do tratamento térmico de redução e sua duração. Todos esses fatores influenciam tanto a dispersão e o tamanho médio de partícula do metal, quanto a atividade catalítica do catalisador (número de sítios ativos, morfologia, densidade eletrônica) (DONGIL et al., 2013; VOURI et al., 2011).

2.4 ÓXIDO DE ALUMÍNIO (Al_2O_3)

Óxido de alumínio é a terminologia empregada para designar genericamente as diferentes fases cristalinas deste material, amplamente utilizada na catálise, ciência dos materiais, cerâmica e mineralogia. Esses óxidos são sólidos metaestáveis podendo ser obtidos pelo aquecimento, a temperaturas elevadas, dos precursores: tri-hidróxidos de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), óxido-hidróxidos de alumínio ($\text{AlO}(\text{OH})$) e ainda hidrogel de alumínio. O tratamento térmico abaixo de 1273 K destes precursores gera uma classe de compostos denominados de óxidos de alumínio de transição, cuja composição química pode ser representada por $\text{Al}_2\text{O}_{(3-x)}(\text{OH})_{2x}$, onde $0 \leq x \leq 0,8$. Essa classe compreende um conjunto de fases como: gama (γ), delta (δ), eta (η), teta (θ), kapa (κ) e chi (χ), e quando da calcinação a altas temperaturas é obtida a fase alfa (α), que é a forma mais estável do óxido de alumínio anidro. A obtenção dessas fases por tratamento térmico dos precursores pode ser resumida na Figura 2.8 (CASTEL, 1990)

Figura 2.8 – Diagrama de obtenção dos óxidos de alumínio de transição.

Fonte: Castel, (1990), modificado.

No processo de aquecimento dos hidróxidos de alumínio ocorre a condensação de grupos $-\text{OH}$ e a liberação de moléculas de água. A superfície do óxido de alumínio ativo é

composta por íons Al^{+3} , O^{-2} e OH^{-1} que se combinam de maneiras específicas para gerar sítios ácidos ou básicos responsáveis pela atividade superficial, de grande importância nos processos de adsorção, cromatografia e catálise.

A Gibsita é o único tri-hidróxido de alumínio que se transforma em óxido de alumínio nas fases chi (χ) e kappa (κ), devido ao processo de desidroxilação. Porém, quando calcinada em presença de vapor de água, a gibsita transforma-se em bohemita grossa, para então mudar para as fases γ , δ ou θ (Figura 2.8). Os difratogramas das fases dos óxidos de alumínio são de difícil distinção devido às suas redes cristalinas pouco organizadas. Um exemplo dá-se entre as fases γ e χ , cujos difratogramas de raios X se distinguem apenas por um pico de difração peculiar da fase chi (χ) em $2\theta = 43^\circ$ (FAVARO et al., 2010; MALKI et al., 2014; MARCOS, 2008).

Geralmente, as preparações de óxido de alumínio ativo consistem de dois processos: o primeiro é o processo de obtenção dos hidróxidos de alumínio e o segundo é a transformação desses em óxido de alumínio por meio de uma calcinação. Os óxidos de alumínio ativados obtidos por processos de calcinação dependem do hidróxido precursor (natureza, grau de pureza e tamanho de partícula, por exemplo) e das condições de ativação (atmosfera e velocidade de aquecimento), entre outros fatores (JIAO et al., 2012).

Entre os vários precursores dos óxidos de alumínio, a gibsita destaca-se por ser o principal precursor do óxido de alumínio moldado utilizado como suporte no catalisador nacional LCP-33R. Como a transformação da gibsita para óxido de alumínio nas fases χ (Chi) e κ (Kappa) é topotática, e uma vez que a gibsita é utilizada na preparação do suporte, a sua presença é responsável pela macro e mesoporosidades necessária para aplicação em propulsão (WANG et al., 2006).

2.4.1 Gibsita

Do ponto de vista comercial a gibsita é o trihidróxido mais importante, obtida principalmente através da cristalização de soluções supersaturadas de aluminato de sódio, ou ainda pela neutralização dessa solução pela reação com CO_2 (CONSTANTINO et al., 2002).

Em uma solução básica de hidróxido de alumínio, as espécies de alumínio se apresentam na forma de íons $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ solúveis no meio reacional. Com a acidificação do

meio, através da adição de uma solução ácida, a precipitação do hidróxido de alumínio começa a ocorrer em valores de pH em torno de 11. Já, em meio ácido, as espécies de alumínio se apresentam como $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, os quais com aumento do pH acima de 4, o hidróxido de alumínio começa a se precipitar na forma de gel, sob a forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

A gibista, assim como a bayerita, é formada por unidades octaédricas de $[\text{Al}(\text{OH})_6]$, que compartilham arestas com outras unidades por meio da formação de ligações Al-OH-Al (μ -hidroxo-pontes). Essas unidades octaédricas arranjam-se de modo a originar uma camada bidimensional ou lamelar que contém íons OH^- acima e abaixo do plano onde se situam os íons metálicos. Nas lamelas de gibsite, 1/3 dos sítios octaédricos não estão preenchidos por íons Al^{+3} , ou seja, existem interstícios de simetria octaédrica. Na Figura 2.9 é mostrada uma representação dessas espécies (CONSTANTINO et al., 2002).

O empilhamento das lamelas distinguirá qual precursor estará sendo precipitado, uma vez que o espaçamento basal apresenta valores diferentes de 0,485 nm para a gibsite e de 0,472 nm para a bayerita.

A síntese de gibsite por carbonatação da solução de aluminato de sódio foi a via utilizada neste trabalho, por ser amplamente estudada pelo grupo de catálise do LCP. A formação e crescimento dos cristais de gibsite neste processo envolvem diversos fatores, como a concentração da solução, a temperatura, a razão molar entre alumínio/sódio, a agitação e a presença de impurezas (SONTHALIA et al., 2013). O mecanismo de formação dos cristais dá-se pela germinação de lamelas hexagonais devido à polimerização dos íons $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ para dímeros $[(\text{OH})_3\text{AlOAl}(\text{OH})_3]^{-2}$ e, então, para a formação de complexo contendo 6 átomos de alumínio ou mais, apresentando uma estrutura hexagonal (WATLING, 2000; LI et al., 2005). A formação de lamelas hexagonais ocorre em soluções de aluminato de sódio concentradas, acima de 2 mol/L, enquanto que para soluções diluídas de aluminato de sódio, a formação de bayerita é mais acentuada (LI et al., 2005).

Figura 2.9 – (a) Estrutura de uma unidade octaédrica $[\text{Al}(\text{OH})_6]$; (b) estrutura da espécie formada por duas unidades octaédricas; (c) esquema do arranjo de unidades $[\text{Al}(\text{OH})_6]$ em uma camada bidimensional; (d) esquema do arranjo de camadas sobrepostas mostrando a região interlamelar.

Fonte: Constantino et al. (2002)

O crescimento dos cristais de gibsitá em solução de aluminato de sódio é promovida pela presença dos íons de sódio adsorvidos preferencialmente no plano (001) da lamela. Por interação eletrostática, os cátions de sódio promovem a adsorção de íons $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, ao mesmo tempo que ocorre a saída dos cátions de sódio e de hidroxilas para o meio reacional. Todo este processo de crescimento se dá por um mecanismo espiral na direção $\langle 001 \rangle$ (WATLING, 2000).

Em soluções concentradas de sódio, assim como em razões altas alumínio/sódio, a taxa de crescimento dos cristais é aumentada; entretanto, em soluções com excesso de sódio, o precipitado apresenta uma aglomeração de cristais com uma incorporação acentuada desse elemento. Logo, cristais hexagonais com faces bem definidas são um indicativo de baixa incorporação de sódio na estrutura do cristal (WATLING, 2000; SWEEGERS et al., 2001; LI et al., 2005; POWER; LOH; VERNON, 2012). Um esquema do crescimento dos cristais é apresentado na Figura 2.10.

O trabalho publicado por Dash et al. (2007) apresenta a influência da razão molar entre o alumínio e o sódio e da temperatura na precipitação de hidróxido de alumínio nas fases bohemita e gibsitá, em uma solução com concentração moderada de hidróxido de sódio (150 g/L). Nesse artigo, para uma razão molar 1,1 de alumínio/sódio, a faixa de

temperatura para a síntese de gibsita foi de 333 K a 343 K, obtendo-se maior rendimento de precipitação a 343 K. Em temperaturas superiores a 343 K ocorreu uma predominância da fase bohemita. Com razões alumínio/sódio abaixo de 0,95, o precipitado apresentou apenas a fase bohemita, independentemente da temperatura utilizada, ficando evidenciado assim o papel dos íons de sódio no mecanismo de formação e crescimento dos cristais de gibsita em soluções de aluminato de sódio.

Figura 2.10 – Representação do sistema de crescimento dos cristais de gibsita em soluções de aluminato de sódio.

Fontes: adaptadas de Watling (2000).e Power, Loh e Vernon (2012), respectivamente.

2.4.2 Moldagem de hidróxido de alumínio.

Com o objetivo de se obter suportes com formatos bem definidos e dimensões necessárias para aplicação em catálise, uma vez que a utilização de catalisadores na forma de pó em propulsores é inviável, o processo de moldagem apresenta-se como uma alternativa necessária para se conformar os precursores de óxido, principalmente os de óxidos de alumínio. Dentre as principais técnicas para se dar forma aos suportes, pode-se destacar a extrusão e a prensagem. No presente trabalho o processo utilizado para a moldagem consistiu na extrusão de pastas de hidróxido de alumínio, de ácido nióbico e de misturas dos dois precursores, para a obtenção de materiais homogêneos na forma de cilindros, que após secagem e corte, foram esferoidizados em um moinho de ar.

A técnica de extrusão, em especial a do hidróxido de alumínio, consiste na utilização de uma suspensão ou pasta concentrada, obtida pela peptização do material precursor, que é pressionada através do orifício de uma matriz, obtendo-se o material na sua forma final do suporte. O processo de extrusão inclui: (i) peptização do pó, onde os aglomerados de partículas são dispersos em um líquido, criando-se uma massa homogênea; (ii) extrusão da pasta e (iii) secagem do suporte (KAROUIA et al., 2013).

A homogeneidade da pasta de hidróxido de alumínio é uma condição essencial a fim de assegurar que as características do produto sejam mantidas uniformes, baixa contração do material após calcinação e formação de poros. Para obter esta homogeneidade, aditivos podem ser utilizados, em especial os ácidos, a fim de quebrar a aglomeração e dispersar as partículas constituintes do pó a ser extrudado. Além disto, a quantidade de ácido permite controlar o tamanho dos aglomerados e influenciar a distribuição do tamanho dos poros. Estes aditivos são também usados para melhorar a viscosidade da pasta, uma vez que pastas muito viscosas vão bloquear a extrusora, enquanto que um produto com baixa viscosidade formará extrudados com valores de resistência mecânica abaixo do desejado (KAROUIA et al., 2013).

A extrusão de materiais cristalinos, como é o caso da gibsit, resulta em uma massa de moldagem não homogênea, que após calcinação, não apresenta resistência mecânica e demais características necessárias ao emprego em propulsão. Assim, para estes casos, são utilizados ligantes, materiais amorfos, que quando em contato com o agente peptizante, se dispersam bem, recobrando o material cristalino e permitindo, assim, a obtenção de uma pasta homogênea, sem que ocorra uma separação de fase durante a

extrusão. Entre os possíveis ligantes pode-se destacar os óxido-hidróxidos de alumínio, bohemita e a pseudoboemita, como materiais com propriedades adequadas para a formação de uma pasta homogênea, uma vez que em soluções ácidas estes precursores formam um sistema coloidal. (ANANTHAKUMAR et al., 2001; MILLS, BLACKBURN, 2002; GARDEREN et al., 2012).

A peptização de hidróxidos de alumínio amorfos é feita pela adição de uma solução ácida ou básica para dispersar as partículas que estão em grandes aglomerados, propiciando a formação de uma pasta com propriedades reológicas adequadas à extrusão.

Lamberov et al. (2003) mencionaram que a peptização leva à quebra de partículas primárias em planos (010) e a uma dissolução parcial do óxido-hidróxido ocasionando a formação de sais de alumínio solúveis em água. Os autores verificaram que a utilização do ácido fosfórico (H_3PO_4) levou à formação de sais insolúveis de alumínio, que ocuparam poros de diâmetros maiores que 40 Å e, assim, os extrudados após calcinação apresentaram menores valores de porosidade e de diâmetro de poros. Já, quando utilizados ácido acético e nítrico, tais problemas não foram evidenciados. Tregubenko et al. (2011), comparando o uso de ácido acético, ácido oxálico e ácido cítrico em pseudoboemita, concluíram que o uso de ácido acético levou a uma distribuição mais estreita de tamanho de mesoporos.

Um pó com elevada área específica necessita de volumes maiores de água, o que levaria a um grande volume de poros, após secagem (JOHNSON; MOOI, 1968). Hille et al. (1990) estudaram a influência do ácido nítrico na peptização da bohemita e atribuíram a alteração das propriedades reológicas da pasta formada à formação de nitrato de alumínio, que aumenta a desagregação e dispersão dos aglomerados de partículas.

Os trabalhos realizados no LCP para a obtenção de um óxido de alumínio moldado, a ser empregado em propulsão, demonstram que a peptização com ácido acético de uma mistura de gibsitita com bohemita leva à formação, após a calcinação a 873 K, de óxidos de alumínio moldados mais resistentes, com alta área específica e porosidade com uma distribuição bimodal, contendo meso e macroporos. Assim, durante a desidratação dos extrudados, poros são criados, devido à perda de água e ainda à saída de outros gases gerados durante a decomposição dos sais de alumínio (RODRIGUES et al., 2004).

A porosidade bimodal é necessária aos suportes de catalisadores utilizados em propulsão, uma vez que os menores poros (micro ou mesoporos) conferem a área específica do material e os macroporos aumentam o transporte difusivo dos gases no interior da estrutura porosa. Os tamanhos dos poros são agrupados pela IUPAC em três categorias; a primeira, denominada de microporos, corresponde a poros com diâmetro

inferior a 20 Å. A segunda, denominada mesoporos, com diâmetros de poros entre 20 e 500 Å. Finalmente, os macroporos são constituídos por poros maiores do que 500 Å de diâmetro (ERTL et al., 2008).

2.5 ÓXIDO DE NIÓBIO (Nb_2O_5)

O óxido de nióbio hidratado, mais conhecido como ácido nióbico, é obtido pela precipitação de complexos solúveis de nióbio, quando tais complexos sofrem hidrólização. Em solução aquosa existem diferentes tipos de espécies iônicas do óxido de nióbio, como aqueles apresentados na Tabela 2.5, e estas diferentes espécies estão presentes em função do pH da solução e da concentração do óxido de nióbio (NOWAK, ZIOLEK, 1999).

Tabela 2.5 – Espécies de nióbio presente em meio aquoso na faixa de pH entre 0,5 a 14,5

pH da Solução	Espécies
>14.5	$\text{NbO}_2(\text{OH})_4^{-3}$
14.5	$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{-8}$
11.5	$\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{-(8-x)}$
6.5	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{-12}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
3.6	$\text{Nb}_{12}\text{O}_{36}^{-12}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
0.5	$\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Fonte: Nowak e Ziolek 1999

O óxido de nióbio amorfo tem sua organização expandida, formando fases mais estáveis de Nb_2O_5 entre 573 K e 1273 K. Os resultados de Jehing e Wachs (1991) mostraram uma diminuição acentuada da área específica do óxido de nióbio em função do aumento da temperatura, devida à formação de grandes cristalitos de Nb_2O_5 .

Nos trabalhos de Brayner (1997) e Silva (2010) foi utilizado ácido oxálico como agente peptizante na moldagem de ácido nióbico, composto precursor do óxido de nióbio, e na mistura de bohemita com ácido nióbico, obtendo-se materiais homogêneos com boa resistência e altas áreas específicas.

Levando em conta a natureza química dos materiais, catalisadores contendo nióbio podem ser classificados conforme a Figura 2.11.

Os compostos de nióbio podem ser empregados como catalisadores ou como suportes e promotores catalíticos, devido às suas propriedades redox e ácidas (NOWAK; ZIOLEK, 1999). Os compostos de nióbio apresentam grande interesse na catálise heterogênea, por apresentarem grande estabilidade, forte interação metal-suporte, baixa temperatura de Tamman, que consiste na temperatura cujos átomos começam a se difundir para a superfície, além de suas propriedades ácidas acentuadas. Ainda não se encontra na literatura a utilização de óxido de nióbio como parte de um catalisador ou mesmo como promotor aplicado na decomposição da hidrazina (SUN et al., 2007; ZIOLEK, 2003; TANABE; OKASAKI, 1995; TANABE, 2003).

Figura 2.11 – Natureza química e espécies de nióbio na catálise heterogênea.

Fonte: Ziolk (2003)

2.5.1 Óxido de nióbio mássico como fase ativa

Jehng (1991) relatou que óxidos de nióbio mássicos consistem principalmente de unidades NbO_6 , que podem se apresentar como espécies com estrutura cristalina distorcidas e não distorcidas. Além disso, unidades NbO_7 e NbO_8 aparecem ocasionalmente.

Wachs et al. (2000), descrevendo a estrutura molecular e a reatividade de óxidos de metais do grupo 5, compararam as propriedades físico-químicas de Nb_2O_5 mássico (fase T). A redutibilidade de Nb_2O_5 é mais difícil que a do óxido de vanádio. A redução de Nb_2O_5 com hidrogênio ocorre somente a partir de 1073 K. No entanto, para redução de Nb_2O_5 mássico a Nb_2O_4 mássico, é necessária uma temperatura de aproximadamente 1573 K. A área específica do óxido de nióbio mássico utilizado por esses autores foi muito baixa ($1,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Paulis et al. (1999) obtiveram Nb_2O_5 sólido com altas áreas específicas, assumindo valores entre 27 e $132 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, dependendo das condições de preparação. Eles empregaram NbCl_5 como material precursor e não aplicaram tratamentos térmicos especiais. Diversos parâmetros reacionais foram estudados, tais como pH, razão de hidrólise $\text{H}_2\text{O}:\text{Nb}$ e temperatura de calcinação. O pH da etapa de hidrólise não influenciou as propriedades texturais dos materiais obtidos, enquanto que uma razão de hidrólise de 80 mols de H_2O por mol de Nb resultou em maiores áreas específicas. Todos os materiais exibiram a ligação $\text{Nb}=\text{O}$ em octaedros altamente distorcidos NbO_6 (banda de IR próxima a 850 cm^{-1}). Segundo os autores, após calcinação a 673 K, os sítios ácidos eram principalmente sítios de Bronsted, mas com temperaturas crescentes a importância relativa dos sítios de Lewis foi aumentada.

O óxido de nióbio hidratado, chamado ácido nióbico, apresenta elevadas propriedades ácidas. A sua acidez é devida à grande quantidade de sítios ácidos de Bronsted, quando esse sólido é calcinado em baixas temperaturas (373 - 573 K) (ZIOLEK, 2003). No entanto, quando ele é submetido a temperaturas mais altas, a sua acidez tende a diminuir, devido à mudança de fase do óxido de nióbio da fase amorfa para a fase cristalina (TANABE, 1990; PAULIS et al., 1999)

Jehng e Wachs (1990) estudaram a acidez de Nb_2O_5 mássico e suportado, por RAMAN e IR de piridina adsorvida, e concluíram que os sítios octaédricos superficiais NbO_6 , altamente distorcidos, correspondem a sítios ácidos de Lewis (banda Raman entre 850 e 1000 cm^{-1}). Além disso, sítios superficiais NbO_6 ligeiramente distorcidos, bem como sítios NbO_7 e NbO_8 são associados a centros ácidos de Bronsted (banda Raman entre 500 - 700 cm^{-1}).

2.5.2 Óxidos mistos e Nb₂O₅ suportado

A preparação do óxido de nióbio misturado a outros óxidos tem como principal objetivo a aplicação catalítica de suas propriedades redox e de acidez de Lewis em diferentes reações.

Óxido de nióbio tem sido suportado sobre vários óxidos, inclusive em óxido de alumínio (DATKA et al., 1992). Mais frequentemente, SiO₂ e Al₂O₃ são usados como suporte de óxidos de nióbio. O principal objetivo da adição de Nb₂O₅ à Al₂O₃ é aumentar a acidez superficial do óxido de alumínio. Enquanto a acidez de Lewis foi encontrada em todos os sistemas de óxido de nióbio suportado, os sítios ácidos de Bronsted apenas são detectados quando Nb₂O₅ é suportado em óxidos de alumínio e de silício (WEISSMAN, 1996; KITANO et al., 2014)

A camada superficial de óxido de nióbio é completamente estável, mesmo em altas temperaturas de calcinação, devido à força de interação do óxido de nióbio superficial com o suporte (WEISSMAN, 1996).

Datka et al. (1992) caracterizaram a acidez de suportes Nb₂O₅/Al₂O₃ preparados por impregnação incipiente, utilizando a quimissorção de piridina acompanhada por FTIR. Os autores empregaram Al₂O₃ Harshaw (~180 m².g⁻¹ após calcinação a 773 K por 16 h) e Nb₂O₅.nH₂O com 99 % de pureza mínima. As impregnações foram efetuadas utilizando soluções aquosas de oxalato de nióbio/ácido oxálico, e os teores mássicos de Nb₂O₅ ficaram compreendidos entre 0 % e 19 %. Inicialmente, as amostras foram secadas entre 383 e 393 K, por 16 horas e calcinadas a 773 K, por 16 horas sob fluxo de ar. Os espectros de IR foram registrados em um espectrômetro (FTIR) Analect fx-6160, com resolução melhor que 2 cm⁻¹. Os catalisadores foram prensados na forma de pastilhas e ativados *in situ* na célula do equipamento (vácuo, 698 K). Em seguida a célula foi resfriada a 473 K e o espectro de IR foi registrado. A piridina foi então introduzida na célula a 5 Torr durante 30 segundos. A piridina adsorvida fisicamente foi subsequentemente removida mantendo-se a amostra sob vácuo por 15 min, e o espectro de IR da adsorção química registrada. As concentrações dos sítios ácidos de Bronsted e de Lewis foram calculadas a partir das intensidades das bandas PyH⁺ e PyL respectivamente (valores A₀). Experimentos de termodessorção da piridina foram também efetuados a fim de estudar a força ácida dos sítios. A piridina foi dessorvida mantendo-se as amostras a 623 K sob vácuo por 15 min. A célula foi então resfriada a 473 K e o espectro de IR novamente registrado. (A_{des}).

Os valores de A_{des}/A_0 representam a fração de sítios ácidos de Lewis ainda contendo piridina adsorvida após a dessorção nas condições “padrão” (673 K, 15 min) e sendo considerados como uma medida da força ácida dos sítios ácidos de Lewis, utilizando para tanto a banda PyL a 1450 cm^{-1} . Para todos os catalisadores investigados a correspondente razão A_{des}/A_0 , para a banda PyH^+ a 1540 cm^{-1} , mostrou-se igual a zero.

A Tabela 2.6 apresenta os resultados de caracterização por adsorção de piridina nos catalisadores óxido de nióbio suportado sobre óxido de alumínio, determinados pelos autores em questão.

Tabela 2.6 – Propriedades ácidas dos catalisadores $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Catalisador	Quantidade de sítios de Lewis ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	A_{des}/A_0	Quantidade de sítios de Bronsted ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
Al_2O_3	199	0,53	0
2 % $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	221	0,54	0
5 % $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	263	0,55	0
8 % $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	184	0,50	10
12 % $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	130	0,47	38
19 % $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	154	0,38	54

Fonte: Datka et al. (1992)

Segundo os autores, o suporte Al_2O_3 não possui sítios ácidos de Bronsted, mas contém fortes sítios ácidos de Lewis. A concentração de sítio ácido de Lewis aumenta com o teor de óxido de nióbio até 5% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ e então diminui. Tal fato foi atribuído a processos correntes e oposto: ao desaparecimento de sítios ácidos de Lewis sobre o Al e a geração de sítios de Lewis sobre o Nb.

Wiessman (1996), investigou suportes aplicados a hidroprocessamento. Nesse trabalho ele sintetizou suportes $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$, misturando óxido de alumínio na fase γ (gama) com o óxido de nióbio hidratado (ácido nióbico). A mistura foi então peptizada com uma solução de ácido oxálico 10%. Após a preparação da massa, o material foi extrudado e calcinado. Os suportes foram impregnados com Mo e Ni e os catalisadores resultantes foram avaliados na remoção de enxofre e nitrogênio de hidrocarbonetos. O autor verificou que a acidez máxima foi obtida com a mistura de 80% de óxido de nióbio, da qual a maioria era formada por sítios ácidos de Lewis, o que contribuiu com a atividade do catalisador.

Schmal et al. (2003), preparando catalisadores suportados $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, verificaram que a natureza do precursor de nióbio influencia significativamente a distribuição do óxido de nióbio na superfície do óxido de alumínio. Os resultados mostraram que quando o precursor utilizado é o complexo de oxalato de nióbio amoniacal, ocorre a formação homogênea de multicamadas de Nb_2O_5 na superfície do óxido de alumínio (Al_2O_3), porém, quando o precursor utilizado é apenas oxalato de nióbio, ocorre a formação de “ilhas” de óxido de nióbio na superfície do suporte Al_2O_3 .

Kitano et al. (2014) investigaram as propriedades ácidas de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando o método da impregnação incipiente de solução de oxalato de nióbio com diferentes valores de pH. A propriedade ácida de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi examinada pela reação de alquilação Friedel–Craft do anisol com álcool benzílico e por adsorção de piridina acompanhada por FTIR. Os autores constataram que o pH da solução aquosa de oxalato de nióbio afetou fortemente a atividade catalítica e a acidez de Bronsted do material contendo 16% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, quando calcinado a 1123 K. O aumento do pH de 0,7 até 1,7 provocou uma elevação da atividade catalítica e da acidez de Bronsted. Acima do pH 1,7 ocorreu um decréscimo da atividade devido à formação do inerte AlNbO_4 . À medida que o valor do pH aumentou até 1,7, o tamanho dos domínios da monocamada de óxido de nióbio cresce, mas o número de domínios diminui. A acidez de Bronsted nos materiais $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ elevou-se com o aumento no domínio da monocamada de óxido de nióbio. Com base na análise estrutural, os autores concluíram que a distorção da ligação $\text{Nb}(\text{OH})\text{-Nb}$ está relacionada com o tamanho do domínio da monocamada de óxido de nióbio. Os sítios ácidos de Bronsted são gerados, segundo os autores, nas bordas entre grandes domínios da monocamada de óxido de nióbio.

Ao se buscar diagramas de fase para materiais formados pelos sistemas Nb_2O_5 e Al_2O_3 , verificou-se que no trabalho de Layden (1963), o diagrama de fase apresentado começa em temperatura bem superior (acima de 1673 K) aos utilizados neste trabalho e se verifica que as fases Al_2O_3 , Nb_2O_5 e AlNbO_4 estão presentes. Já Oliveira et al (1991) verificaram que apenas na temperatura de calcinação acima de 1023 K ocorre a cristalização do AlNbO_4 , obtendo-se um sistema cristalográfico ortorrômbico. O material AlNbO_4 apresenta uma forte interação entre os átomos de alumínio e nióbio, originando cristais, nos quais átomos de alumínio ocuparam posições octaédricas no sistema cristalino ortorrômbico.

2.5.3 Interação do óxido de nióbio com as fases ativas metálicas

O óxido de nióbio apresenta uma interação peculiar com partículas metálicas suportadas em sua superfície, atribuindo-se a este óxido um efeito SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*), porém diferenciado em relação ao efeito SMSI observado entre o irídio suportado em um óxido de alumínio, no qual é observada uma epitaxia no crescimento dos cristalitos do metal. No caso do óxido de nióbio, assim como no óxido de titânio, essa interação ocorre com diversos metais, estando ligada à formação de espécies redutíveis do suporte na superfície metálica, ou ainda a mudanças eletrônicas do metal, provocando modificações nas propriedades catalíticas do metal suportado. A ocorrência desse fenômeno pode ser detectada por experimentos de quimissorção de hidrogênio (HAYEK et al., 1997).

A fim de explicar o efeito SMSI, foram propostos dois modelos: o eletrônico, que envolve a modificação da banda de valência do metal pela interação com espécies reduzidas do suporte; neste caso, o suporte fornece elétrons para o metal, modificando a sua densidade eletrônica, afetando assim suas propriedades, inclusive as catalíticas (HALLER; RESASCO, 1989). Uma segunda explicação desse fenômeno relaciona-se ao efeito geométrico, ao qual é atribuído à migração das espécies reduzidas do suporte para a superfície do metal, levando a uma modificação da superfície de suas partículas, conforme pode ser observado na Figura 2.12.

Figura 2.12 – Esquema das partículas de irídio presentes no catalisador Ir/Nb₂O₅.

Fonte: (YOSHITAKE; ASAKURA; IWASAWA, 1989) adaptada

Nota-se que há três tipos de sítios: sítio I (superfície do metal irídio), sítio II (interface das partículas reduzidas do suporte com o irídio) e sítio III (superfície das ilhas de suporte reduzido). Essas modificações da superfície do metal influenciam as suas propriedades, principalmente o seu desempenho em reações que são sensíveis à estrutura do metal, como no caso de reações de hidrogenólise, no qual a atividade do catalisador contendo Nb_2O_5 é suprimida devido ao efeito SMSI (YOSHITAKE; ASAKURA; IWASAWA, 1989).

Empregando-se catalisadores de ródio suportado em óxido de nióbio, pode-se observar que a hidrogenólise do etano, uma reação sensível à estrutura, é suprimida, enquanto que a desidrogenação do cicloexano, uma reação insensível à estrutura, praticamente não é afetada. No entanto, o efeito de supressão da reação de hidrogenólise, que está associada ao efeito SMSI, não é observado em catalisadores de ródio suportado em óxido de alumínio, uma vez que Al_2O_3 não é um óxido redutível. O fenômeno SMSI é considerado um efeito geométrico em sistemas baseados em óxido de titânio e de nióbio (UCHIJIMA, 1996).

O efeito eletrônico, ao qual também pode ser atribuída essa interação, envolve a transferência de elétrons dos óxidos reduzidos para o metal, alterando assim a energia de adsorção das moléculas (HALLER; RESASCO, 1989).

A partir da revisão bibliográfica apresentada, fica evidenciado o potencial que o óxido de nióbio possui como catalisador ou suporte quando empregado isoladamente ou misturado com outros óxidos. Assim, a utilização do óxido de nióbio pode, eventualmente, levar a materiais com boas características físico-químicas e que demandem o emprego de teores muito menores de irídio, uma vez que a decomposição da amônia gerada poderá ser compartilhada entre os sítios metálicos do irídio e sítios ácidos do Nb_2O_5 presentes na superfície do catalisador. Por outro lado, a presença do óxido de nióbio em catalisadores destinado a propulsão abrir novas perspectivas de pesquisa nesta linha.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Reagentes sólidos

Ácido oxálico P.A. (Vetec);

Ácido hexacloroirídico ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich);

Aluminato de sódio, impurezas $\leq 0,05$ Fe (Riedel de Haën);

Bohemita (catapal C, Sasol);

Cloreto de nióbio, pureza $\geq 99,9\%$ (Sigma Aldrich);

Óxido de nióbio hidratado pureza 99,9% (HY-340, CBMM) e

Oxalato de nióbio amoniacal pureza 99,9% (CBMM).

3.1.2 Reagentes líquidos

Ácido acético (Vetec) P.A.;

Ácido clorídrico 37% (Merck);

Ácido nítrico P.A (Merck);

Álcool etílico anidro P.A. (Merck);

Cloridrato de Alumínio solução 50% (Cloridrol 50%) (Queluz Química) e

Hidrazina anidra, pureza de 98,945 (Olin Chemical).

3.1.3 Gases

Argônio ultrapuro N50 (Air Liquide);

Hidrogênio ultrapuro N50 (Air Liquide);

Nitrogênio ultrapuro N50 (Air Liquide);

Amônia comercial (Air Liquide);

Mistura 70% CO₂/N₂ (Air Liquide);

Mistura 5% H₂/N₂ (Air Liquide).

3.1.4 Equipamentos

Banho termostatzado marca Marconi, modelo MA-82;

pHmetro marca Metrohm, modelo 827 pH Lab;

Estufa marca Fanem, modelo 520;

Misturador tipo V marca Treu, modelo V 4/3;

Dispensor marca Marconi, modelo MA-147;

Almofariz/pistilo marca Marconi, modelo MA-590;

Forno marca Carbolite, modelo CWF 1200;

Rotaevaporador marca Marconi, modelo MA-120;

Espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) marca Spectro, modelo Arco-50S;

Aparelho de volumetria de nitrogênio marca Quantacrome, modelo Nova 1000;

Difratômetro de raios X marca Philips, modelo PW1830;

Microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JMS 5310;

Dinamômetro da marca Chatillon, modelo DFIS-50;

Aparelho de quimissorção de gases marca Quantacrome, Modelo CHEMBET 3000;

Microscópio eletrônico de transmissão acoplado a espectrômetro de dispersão de elétrons (MET/EDS) marca Jeol, modelo 2000;

Cromatógrafo gasoso marca ThermoScientific, modelo UltraCG;

Termobalança marca SETARAM, modelo TGA 92 e

Infravermelho da Bruker, modelo Vector 22.

3.2 METODOLOGIAS

O fluxograma das principais etapas empregadas neste trabalho é apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Fluxograma das metodologias empregada.

3.2.1 Preparação do suporte Al_2O_3

Os catalisadores empregados na propulsão de satélites são constituídos por irídio suportado em óxido de alumínio moldado. O óxido de alumínio moldado utilizado no catalisador nacional LCP-33R é constituído, essencialmente, pelas fases cristalinas de transição, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A sua preparação foi desenvolvida no LCP/INPE, cuja metodologia é descrita a seguir.

3.2.1.1 Síntese da gibsita – hidróxido precursor da fase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para a síntese de gibsita, cerca de 162 g de aluminato de sódio foram solubilizados em 600 mL de água deionizada. A solução foi transferida para um reator de vidro encamisado e vedado (Figura 3.2).

Figura 3.2 – Sistema reacional empregado na síntese de gibsita.

Fonte: Arquivo interno do LCP.

O reator foi aquecido e mantido a 348 K por um banho termostático e o meio reacional foi mantido sob agitação mecânica constante de 800 rpm. A seguir, iniciou-se a injeção de gás composto por uma mistura de 70% CO_2/N_2 , com uma vazão de 48 mL/min. O pH da solução, inicialmente entre 13,5 e 14,0, foi acompanhado durante toda a reação até atingir o valor de 10,8, quando a reação foi interrompida.

A suspensão foi filtrada a vácuo e o material retido foi lavado com cerca de 20 litros de água destilada a 358 K. Este material foi, então, secado em estufa por 12 horas a 323 K e submetido a uma seleção granulométrica com uma peneira de abertura 0,038 mm. O pó com granulometria inferior a 0,038 mm foi utilizado na etapa subsequente de autoclavagem.

3.2.1.2 Autoclavagem

Cerca de 200 g de gibsita, hidróxido precursor da fase χ -Al₂O₃, recém-preparada, com dimensões inferiores a 0,038 mm, foram misturados com 50 g de bohemita comercial, hidróxido precursor da fase γ -Al₂O₃, utilizada como ligante, também com granulometria inferior a 0,038mm. A homogeneização da mistura foi realizada em um misturador tipo “V” por 30 minutos. O material obtido foi transferido para um bécher de plástico de 1 L, ao qual foram então adicionados cerca de 500 mL de uma solução de ácido nítrico 10% v/v recém preparada. A mistura foi homogeneizada com ajuda de um dispersor até a obtenção de uma pasta de cor branca, viscosa e homogênea.

Figura 3.3 – Equipamentos utilizados na etapa de autoclavagem:

Misturador tipo V

Dispersor

Autoclave

Fonte: Arquivo interno do LCP.

A pasta foi transferida para uma capsula de teflon, a qual constitui a parte interna da autoclave (Figura 3.3). A autoclave fechada foi introduzida em uma estufa pré-aquecida a 448 K e mantida nesta temperatura por 4 horas. O gel obtido foi filtrado a vácuo. A torta retida no filtro foi secada em estufa a 323 K por 48 horas. O material seco foi, então, triturado com ajuda de um almofariz/pistilo e selecionado em uma peneira com abertura de 0,105mm. O material com dimensão inferior a 0,105mm foi utilizado na etapa subsequente de peptização e moldagem.

3.2.1.3 *Peptização e Moldagem*

Foram pesados cerca de 150 g do material preparado na etapa de autoclavagem e transferidos para o almofariz/pistilo. Com a utilização de uma solução de 5% v/v de ácido acético em uma bureta de 25 mL, o material foi peptizado até a obtenção de uma pasta branca, plástica e moldável.

A pasta foi colocada em uma extrusora manual de acrílico (Figura 3.4), obtendo-se extrudados cilíndricos de 6 mm de diâmetro, os quais foram secados a 323 K por 48 horas. Os extrudados secos foram fragmentados sobre uma peneira com abertura de 1,00 mm e os fragmentos com dimensões entre 1,00 mm e 0,50 mm foram utilizados na etapa de esferoidização.

Figura 3.4 – Extrusora manual em acrílico

Fonte: Arquivo interno do LCP

3.2.1.4 Esferoidização

Os grãos extrudados com dimensões entre 1,00 mm e 0,50 mm foram colocadas em um moinho de ar (Figura 3.5), e sob fluxo de ar ascendente, o leito foi fluidizado até que os grãos não apresentassem mais arestas. O tempo médio de esferoidização foi de 30 horas. O material esferoidizado foi retirado do moinho de ar e utilizado na etapa de tratamento térmico.

Figura 3.5 – Dispositivo experimental empregado na esferoidização dos precursores moldados.

Fonte: arquivo interno do LCP.

3.2.1.5 Calcinação

O material esferoidizado foi colocado em cadinhos de porcelana com abertura de 85 mm e tratado termicamente em um forno elétrico sem circulação de ar. A programação de temperatura da calcinação foi constituída por:

1. Rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 403 K com uma taxa de aquecimento de $0,37 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$;
2. Patamar de 1 hora à temperatura de 403 K;
3. Rampa de aquecimento de 403 até 873 K, com uma taxa de aquecimento de $0,75 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$; e

4. Patamar de 5 horas à temperatura de 873 K.

Após calcinação o material foi peneirado e a parcela que ficou retida entre 0,59 mm e 0,84 mm foi selecionada para ser utilizada como suporte para os catalisadores.

3.2.2 Preparação do suporte Nb₂O₅ moldado

Para avaliar as atividades catalíticas do óxido de nióbio nas decomposições da amônia e da hidrazina e compara-las com aquelas dos suportes Al₂O₃ e dos catalisadores contendo irídio, foi preparado Nb₂O₅ esferoidizado, com base nas metodologias utilizadas por Silva 2010, Brayner 1997 e na metodologia de preparação do óxido de alumínio moldado (item 3.2.1).

3.2.2.1 Autoclavagem do precursor óxido de nióbio hidratado

Cerca de 100 g de óxido de nióbio hidratado, com seleção granulométrica menor que 0,105 mm, foram misturados a 400 mL de uma solução de ácido oxálico 10 % m/v em um bécher de plástico de 1 litro.

O material foi homogeneizado com ajuda do dispersor até a obtenção de uma pasta homogênea, a qual foi transferida para uma capsula de teflon e lacrada na autoclave. Esta foi colocada em uma estufa pré-aquecida a 448 K. Após 8 horas o material foi retirado e filtrado a vácuo.

A torta resultante foi secada a 323 K por 48 horas e triturada a fim de se obter um material com dimensões inferiores a 0,150 mm.

3.2.2.2 Etapa de peptização e moldagem do óxido de nióbio hidratado

No almofariz/pistilo da marca Marconi, o material foi peptizado com adição de uma solução de ácido oxálico 5% m/v em uma proveta de 25 mL, até que se formasse uma

pastas plásticas e moldáveis. O material resultante foi colocado em uma extrusora com matriz de abertura de 6 mm, obtendo extrudados cilíndricos.

3.2.2.3 Esferoidização do óxido de nióbio hidratado

Após 48 horas de secagem a 323 K, os extrudados foram fragmentados em grãos menores que 1,0 mm e maiores de 0,5 mm, com ajuda de peneiras com as respectivas aberturas. O material retido foi esferoidizado em um moinho de ar e utilizado na etapa de tratamento térmico.

3.2.2.4 Calcinação do óxido de nióbio hidratado

O material sofreu um tratamento térmico de calcinação com a programação de temperatura semelhante à utilizada no óxido de alumínio moldado (Item 3.2.1.5), porém toda a operação foi realizada sob fluxo de ar com vazão de 1200 ml.min⁻¹.

Após a calcinação, os grãos esferoidais de óxido de nióbio com dimensões entre 0,59 mm e 0,84 mm foram utilizadas nas caracterizações e na avaliação catalítica.

3.2.3 Preparação dos suportes baseados em Al₂O₃ e Nb₂O₅.

Quatro métodos de preparação de suportes, a partir de precursores de óxido de alumínio e de nióbio, foram utilizados: (1) impregnação úmida do óxido de alumínio moldado e (2) impregnação seca do óxido de alumínio moldado com um precursor de nióbio, (3) coprecipitação dos precursores de Al₂O₃ e Nb₂O₅ e (4) mistura física dos precursores dos óxidos de alumínio e nióbio autoclavados. Em todos os métodos, três distintas concentrações mássicas de óxido de nióbio foram utilizadas: 10%, 20% e 30%.

Assim, tais suportes, diferentemente dos tradicionalmente empregados na micropropulsão de satélites, constituídos exclusivamente por óxido de alumínio,

apresentam em sua constituição, na forma combinada ou não, óxido de nióbio, que pode eventualmente aumentar a acidez total do suporte e modificar as propriedades físico-químicas e morfológicas dos catalisadores de irídio suportado.

3.2.3.1 Metodologia 1: Impregnação úmida do óxido de alumínio moldado

Na impregnação úmida, a metodologia tem como objetivo a dispersão do composto de nióbio por toda a superfície acessível do óxido de alumínio moldado. Trata-se de um processo de impregnação que ocorre em apenas uma etapa. Esta técnica se caracteriza por utilizar um rotaevaporador no qual o material a ser impregnado é submerso em uma solução do precursor de nióbio contendo os teores de 10%, 20% e 30%, que, sob aquecimento e vácuo, permite obter uma impregnação mais homogênea do precursor de nióbio na superfície do óxido de alumínio moldado.

Os suportes $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação úmida foram nomeados como Su10IU, Su20IU e Su30IU, contendo teores teóricos de 10%, 20% e 30% massa/massa de óxido de nióbio, respectivamente.

Para tanto, foi preparada, em câmara seca, uma solução primária de cloreto de nióbio, com concentração de $0,235 \text{ g.mL}^{-1}$, dissolvendo 23,489 g do cloreto (Sigma Aldrech) em álcool etílico anidro (Merck), avolumada para 100 mL. Esta solução sofreu uma nova diluição com a adição do álcool, a fim de obter a concentração de NbCl_5 de $0,005 \text{ g.mL}^{-1}$.

Cerca de 10 g de óxido de alumínio moldado, preparado de acordo com o item 3.2.1, foram utilizados na preparação de cada um dos teores desejados. O óxido moldado seco foi transferido para o balão do rotaevaporador da marca Marconi modelo MA-120. Os volumes utilizados de solução diluída foram de 490 mL para o teor de 10%, 1105 mL para 20% e 1892 mL para 30%. Após 60 minutos de homogeneização do meio em temperatura ambiente, o sistema foi aquecido até 333 K sob vácuo, pressão de 214 mmHg, para que todo o solvente fosse completamente retirado e os materiais impregnados ficassem completamente secos. Após esta etapa os suportes secos foram calcinados a 873 K por 5 horas sob fluxo de ar, segundo a metodologia adotada no item 3.2.2.4. Os grãos esferoidais com dimensões entre 0,59 mm e 0,84 mm, após tratamento térmico, foram utilizadas nas caracterizações.

3.2.3.2 Metodologia 2: Impregnação seca do óxido de alumínio moldado.

Ao contrário do método por impregnação úmida, no qual o volume de solução empregado depende da sua concentração e do teor desejado de Nb_2O_5 , nesta técnica, o volume de solução é definido como sendo igual ao volume de poros do material a ser impregnado. Este volume de solução, adicionado lentamente, ao entrar em contato com o suporte, por capilaridade satura seus poros, interrompendo-se o processo para que não haja excesso de solução na superfície externa do material. Foi utilizada uma solução alcoólica de cloreto de nióbio preparada em câmara seca. A concentração da solução utilizada foi de $0,104 \text{ g.mL}^{-1}$ de NbCl_5 , preparada pela solubilização de 10,402 g do cloreto em álcool etílico anidro. A solução foi avolumada em um balão volumétrico de 100 mL.

O volume de poros do óxido de alumínio moldado foi determinado pela técnica de *wetting point*, pelo qual foi gotejada água deionizada, a temperatura ambiente, contida em uma microbureta de 1 mL, até que o volume poroso de 2 g do suporte fosse completamente preenchido, o que ocorre quando os grãos esferoidizados começam a se aglomerar pelo fenômeno de coesão. O gotejamento foi então interrompido e o volume utilizado foi verificado na microbureta. O volume obtido foi dividido pela massa de suporte utilizada. Tal operação foi repetida 10 vezes obtendo-se um valor médio de $0,32 \pm 0,04 \text{ mL.g}^{-1}$.

Definidos os valores do volume de poros do suporte e da concentração da solução de NbCl_5 , foram utilizadas 4 etapas sucessivas de impregnação incipiente para o teor de 10%, 8 etapas para o teor de 20% e por fim 12 etapas para o teor de 30%. Após cada etapa de impregnação o material foi colocado em uma estufa a 323 K por 30 minutos e submetido a tratamento térmico de calcinação segundo o item 3.2.2.4.

O sal precursor calcinado transformou-se em Nb_2O_5 após os tratamentos térmicos de calcinação, obtendo-se assim suportes $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$. Tais materiais foram nomeados Su10IS, Su20IS e Su30IS para os respectivos teores de 10%, 20% e 30% m/m de óxido de nióbio.

Depois de completadas todas as etapas previstas, os materiais passaram por uma seleção granulométrica, obtendo-se grãos com dimensões entre 0,59 mm e 0,84 mm. Estes materiais foram utilizados nas operações seguintes de caracterização e avaliação.

3.2.3.3 Metodologia 3: Coprecipitação dos precursores de Al_2O_3 e Nb_2O_5

Esta metodologia teve como objetivo precipitar simultaneamente, em uma mesma solução, a gibsita e um precursor de Nb_2O_5 . Os cálculos realizados para a preparação dos materiais foram baseados na análise termogravimétrica do oxalato de nióbio amoniacal, a qual permitiu verificar que a massa de Nb_2O_5 obtida corresponde a 30% deste precursor. Assim, os materiais preparados pela metodologia de coprecipitação foram nomeados Su10CO, Su20CO e Su30CO para as respectivas proporções mássicas de 10%, 20% e 30% de óxido de nióbio.

Durante a cristalização da gibsita (item 3.2.1), em pH em torno de 11,9, a vazão da mistura de 70% CO_2/N_2 foi interrompida e foram adicionadas as soluções de oxalato de nióbio amoniacal com as seguintes concentrações: 0,08 g.mL⁻¹ para o teor de 10% de Nb_2O_5 ; 0,17 g.mL⁻¹ para o teor de 20% de Nb_2O_5 e 0,30 g.mL⁻¹ para o teor de 30% de Nb_2O_5 . Foram preparados cerca de 400 mL de cada solução, uma vez que o volume máximo do reator da síntese da gibsita é de 1 litro e que o volume inicial de solução de aluminato de sódio é de 600 mL.

Durante as adições foi acompanhada a evolução do pH, o qual variou muito pouco, em todas elas. Assim, após uma homogeneização do meio reacional, com duração de 2 horas, o gás voltou a ser injetado no reator, dando prosseguimento à reação. As reações foram finalizadas após 4 horas do reinício da injeção da mistura gasosa, quando o pH atingiu um valor próximo a 10,8.

As soluções foram filtradas a vácuo e os materiais retidos foram lavados com 12 litros de água destilada aquecida a 85°C. Estes materiais foram secados em estufa a 323 K por 48 horas e submetidos a uma seleção granulométrica com uma peneira de abertura 0,038 mm. A seguir, os materiais foram submetidos às etapas subsequentes de autoclavagem (item 3.2.2.1), peptização e moldagem (item 3.2.2.2), utilizando como agente peptizante uma solução de 50% v/v de cloridrol, com base em experiências anteriores do Grupo de Catálise do LCP, a qual já havia sido utilizada na moldagem de misturas físicas de precursores autoclavados de Al_2O_3 e Nb_2O_5 , levando a materiais com resistência superior quando em comparação com os moldados peptizados com solução de 5% de ácido acético.

Após moldagem, os materiais foram esferoidizados (item 3.2.2.3) e por fim, calcinados a 873 K sob fluxo de ar (item 3.2.2.4).

3.2.3.4 *Metodologia 4: Mistura física dos precursores de Al_2O_3 e Nb_2O_5 autoclavados.*

Foram preparados suportes pela metodologia de mistura física dos precursores dos óxidos após terem sido autoclavados, como apresentado nos itens 3.2.1.2 e 3.2.2.1. Os suportes foram nomeados Su10MF, Su20MF e Su30MF de acordo com os teores mássicos teóricos de 10%, 20% e 30% de óxido de nióbio. Tais teores foram calculados levando em consideração as análises termogravimétricas efetuadas, que mostraram que a quantidade de Nb_2O_5 corresponde a 30% da massa utilizada do precursor óxido de nióbio hidratado e também a contribuição à massa de óxido de alumínio, referente à solução de 50% v/v de cloridrol utilizada como agente peptizante.

Cerca de 100 g de hidróxido de alumínio (Gibsite), cuja síntese foi descrita no item 3.2.1.1, foram autoclavados a 448 K por 4 horas, utilizando 250 mL de solução 10%v/v de ácido nítrico. Na autoclavagem do precursor HY-340 a 448 K por 8 horas foram utilizados: 10,32 g de HY-340 e 48 mL de solução de 10% de ácido oxálico, para o teor de 10% de Nb_2O_5 ; 25,03 g de HY-340 e 100 mL de solução de 10% de ácido oxálico para o teor de 20% de Nb_2O_5 e 35,05 g de HY-340 e 140 mL de solução de 10% de ácido oxálico para o teor de 30% de Nb_2O_5 .

Logo após as autoclavagens, os materiais foram misturados em um bécher de plástico de 1 litro e homogeneizados com ajuda de um dispersor por 15 minutos, até a obtenção de géis homogêneos. As misturas foram, então, filtradas a vácuo e as tortas obtidas foram secadas em estufa a 323 K por 48 horas e trituradas até a obtenção de um material com dimensões inferiores a 0,150 mm. Os pós foram utilizados na etapa subsequente de peptização e moldagem (item 3.2.2.2), utilizando a solução de 50% v/v de cloridrol como agente peptizante, seguindo-se secagem, esferoidização (item 3.2.2.3) e tratamento térmico de calcinação (item 3.2.2.4).

3.2.4 *Catalisadores de irídio depositado sobre suportes constituídos por Al_2O_3 e Nb_2O_5 .*

A impregnação de Ir metálico sobre os suportes preparados foi efetuada pelo método das impregnações incipientes sucessivas, utilizando-se uma solução do ácido

H_2IrCl_6 como precursor do metal. A solução foi preparada segundo metodologia descrita por Jofre (2012), solubilizando 19,527 g do precursor em água deionizada em um balão volumétrico de 25 mL, e adicionado 0,63 mL de ácido clorídrico 37% para se obter uma acidez livre de 0,3 N de HCl. A seguir, a solução foi avolumada com emprego de água deionizada. A solução obtida apresentou uma concentração de $0,2913 \text{ g.mL}^{-1}$ de Ir.

Com a solução preparada, cerca de 10 g dos suportes foram colocados em um bécher acoplado a um dispositivo de rotação, que garantiu a homogeneização das impregnações durante todo o processo de gotejamento da solução sobre os suportes. O volume utilizado em cada etapa foi determinado pelo método de *wetting point* já descrito no item 3.2.3.2.

Antecipando cada etapa de impregnação, os materiais foram secados em estufa a 393 K por 15 h e resfriados sob vácuo, para então serem impregnados. Após cada etapa de impregnação, os materiais sofreram secagem a vácuo, por 1 h, para então serem transferidos para um recipiente, o qual foi inserido em um forno tubular, para a realização do tratamento térmico de redução do composto precursor de irídio.

Os materiais dentro do forno permaneceram sob fluxo de hélio por 30 min a 373 K e logo após seguiu-se para redução mudando o fluxo para hidrogênio puro, quando a temperatura foi elevada até 673 K, com uma taxa de 10 K.min^{-1} , permanecendo neste patamar por 4 horas. Assim, a cada etapa de impregnação, todo este processo foi repetido.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES.

3.3.1 Análise elementar por ICP-AES.

Esta análise, realizada no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ/USP), teve como objetivo determinar os teores reais do óxido de nióbio e irídio incorporados nos materiais preparados. O equipamento utilizado foi um espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) da marca SPECTRO (modelo Arcos-SOS). O procedimento de abertura das amostras foi realizado em triplicata. Em cada abertura foram pesados cerca de 20 mg de amostra em cadinho de

platina de 40 mL e adicionados 2 mL de ácido fluorídrico 48% e 2 mL de água deionizada. Em seguida, as amostras foram aquecidas a 373 K por 30 min e, após a completa dissolução, foram transferidas para balões volumétricos. Foi necessário realizar uma diluição de 10 vezes para que as soluções fossem analisadas no equipamento e as amostras foram analisadas em duplicata. O comprimento de onda utilizado para as leituras foi de 309,7 nm.

3.3.2 Picnometria a hélio

A picnometria a gás hélio é uma técnica amplamente utilizada para determinação do valor de massa específica de amostras sólidas com formas regulares, irregulares, em pedaços ou em pó, porosas ou não. O hélio é o gás mais adequado para esta análise, pois o mesmo possui pequeno diâmetro, sendo capaz de penetrar até mesmo nos menores poros.

Esta análise foi utilizada para relacionar o aumento da densidade dos suportes com a incorporação do óxido de nióbio e verificar a acessibilidade aos poros, ou seja, se os mesmos encontram-se obstruídos.

As análises foram realizadas em picnômetro automático, modelo Ultrapyc1200e, da marca Quantachrome Instruments, instalado no LCP-INPE em Cachoeira Paulista - SP. Para a realização das análises os materiais foram secados previamente em estufa a 393 K por 2 h.

3.3.3 Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura (TGA/DSC)

No presente trabalho, utilizou-se uma termobalança modelo SDT Q600 da marca TA instruments®, instalada no LCP-INPE. As análises de TGA e DSC foram realizadas simultaneamente. Segundo dados do fabricante, a temperatura é controlada por termopares do tipo R (platina / platina-ródio), com sensibilidade de 0,001 K. A massa foi medida em uma microbalança, com sensibilidade de 0,1 µg, operando a partir da temperatura ambiente até 998 K com uma taxa de aquecimento de 2 K.min⁻¹ sob fluxo de argônio contendo 20% de oxigênio.

3.3.4 Volumetria de nitrogênio.

Esta técnica está fundamentada na relação entre a adsorção física das moléculas do gás N₂, em temperatura de 77 K, e a pressão deste gás injetado sobre a amostra, fornecendo informações sobre a área específica, volume específico de poros e a distribuição dos diâmetros de poros entre 20 a 200 Å.

As análises de volumetria de nitrogênio foram realizadas em um equipamento da marca QUANTACHROME (modelo Nova 1000), pertencente ao LCP/INPE. Inicialmente foram pesadas, em uma célula de vidro, amostras de aproximadamente 0,2 g dos materiais em estudo; em seguida esse conjunto foi aquecido a 473 K, mantendo-se esta temperatura por 2 h, sob vácuo, para remoção de impurezas adsorvidas na superfície do material. Após tal tratamento térmico, o porta-amostra foi imerso em nitrogênio líquido, para então injetar volumes de N₂ conhecido, após cada injeção foi registrado a pressão relativa e consequentemente o volume adsorvido era calculado.

Brunauer, Emmelt e Teller realizaram estudos aprofundados sobre o fenômeno de adsorção em múltiplas camadas, chegando a um modelo que possibilitou o surgimento da técnica atualmente conhecida como B.E.T., técnica esta, amplamente utilizada para a determinação da área específica de sólidos porosos. O método é baseado na adsorção física de gás inerte em temperatura de condensação deste gás.

A equação de B.E.T. proposta é derivada da equação de Langmuir aplicada à condensação capilar, levando-se em conta a energia de condensação envolvida, tal equação é apresentada a seguir.

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1)}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (12)$$

Na qual: V = volume de nitrogênio adsorvido à pressão parcial P/P₀; V_m = volume de nitrogênio para cobrir a superfície com uma camada monomolecular; P₀ = pressão de saturação do nitrogênio líquido e C = constante na qual intervém a energia de condensação (CIOLA, 1981).

Barrett, Joyner e Holenda, desenvolveram a metodologia conhecida como B.J.H. utilizada para determinação de distribuição, diâmetro médio e volume específico de poros de materiais porosos (CIOLA, 1981).

3.3.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio

A porosimetria a mercúrio ou porosimetria de alta pressão é uma técnica amplamente utilizada para se estudar a porosidade interpartículas e intrapartículas. Através desta técnica pode-se medir o volume e a distribuição de diâmetros de meso e macroporos contidos nos materiais em análise. A porosimetria por intrusão de mercúrio pode ser considerada uma técnica complementar à volumetria de nitrogênio.

Esta técnica foi utilizada para analisar a meso e macroporosidade dos materiais. Obtendo a variação do número de poros com diâmetros de 200 Å até 100000 Å. A porosidade acima de 100000 Å foi considerada ser interpartículas e abaixo de 200 Å foram utilizados os valores obtidos pela técnica de volumetria de nitrogênio.

As análises foram realizadas em um porosímetro de Hg, modelo PoreMaster GT series, da marca Quantachrome Instruments, instalado no LCP-INPE. Para as análises, massas de aproximadamente 500 mg foram previamente secada à 393 K por 2 h.

Esta técnica toma como base a propriedade do mercúrio de não molhar o material a ser analisado e de que os poros são cilíndricos, logo a relação entre a pressão e tamanho de poros é dado pela equação (13):

$$d = - \frac{4\gamma \cos\Theta}{P} \quad (13)$$

Na qual: d= diâmetro do poro; γ = tensão superficial do mercúrio; Θ = ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido e P = pressão absoluta.

Como pode ser observado na equação anterior, o tamanho dos poros é inversamente proporcional à pressão aplicada, ou seja, poros menores são preenchidos com mercúrio a medida que a pressão aumenta. O volume e a distribuição de poros podem ser determinadas conhecendo-se o volume de mercúrio penetrado a várias pressões. Neste

trabalho, adotou-se uma tensão superficial de 480 dinas/cm² e ângulo de contato com o sólido de 140° (CIOLA, 1981).

3.3.6 Difratometria de raios X (DRX).

A técnica de difratometria de raios X, baseada na Lei de Bragg, foi empregada para a verificação do grau de cristalinidade e a identificação das fases cristalinas presentes nos materiais em estudo. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X da marca PHILIPS (modelo PW 1830), instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/INPE).

As condições estabelecidas para a obtenção dos difratogramas foram: radiação CuK α obtida em 40 kV (com corrente de filamento de 25 A) e varredura com passo angular de 0,05° no intervalo de medição de 10° < 2 θ < 80°. Após análise, os dados obtidos foram comparados com aqueles armazenados nas fichas Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), sendo realizada tal comparação por meio de um programa computacional desenvolvido pelo Grupo de Catálise do LCP/INPE.

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para analisar a morfologia dos materiais preparados neste trabalho, tal como verificar a formação dos cristais hexagonais bem formados de gibbsite. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL (modelo JMS 5310), pertencente ao LAS/INPE.

Pequenas quantidades dos materiais a serem analisados foram colocadas, cuidadosamente, sobre uma fita adesiva de carbono previamente fixada na superfície do porta amostra de aço inoxidável do equipamento; a seguir, este porta amostra foi levado até a câmara onde, por *sputtering*, ocorre a deposição direta de um filme de ouro sobre os materiais. Finalmente, o porta amostra foi introduzido no MEV para que fossem efetuadas as análises de cada amostra, utilizando um detector de elétrons secundário.

3.3.8 Resistência mecânica à compressão (Dinamometria)

Esta técnica foi utilizada para medir as resistências mecânicas dos suportes e catalisadores preparados, permitindo assim excluir materiais com baixa resistência. A metodologia conduzida nesta análise foi baseada na norma ASTM D4179-11, denominada “Test Method for Single Pellet Crush Strength of Formed Catalysts and Catalyst Carrier”, a qual consistiu em submeter individualmente à compressão cerca de 30 grãos esferoidizados dos suportes e catalisadores. O equipamento utilizado foi um dinamômetro da marca Chatillon, modelo DFIS-50.

3.3.9 Volumetria de hidrogênio.

A caracterização da fase metálica dos catalisadores preparados neste trabalho foi efetuada utilizando a adsorção química de H_2 . Parâmetros importantes tais como número específico de sítios ativos de irídio, dimensão média das partículas deste metal e sua distribuição sobre a superfície dos suportes podem ser medidos com a utilização desta técnica. Para tanto, empregou-se à estequiometria de adsorção de $H/Irs = 1$, amplamente utilizada na literatura, sendo que Irs simboliza um átomo metálico exposto na superfície das partículas. Foi utilizado um equipamento da marca QUANTACHROME modelo CHEMBET 3000 disponível no LCP/INPE. Por se tratar de um método de pulso, considera-se que as moléculas fisissorvidas são constantemente arrastadas pelo fluxo de gás que passa pela amostra, restando apenas as moléculas quimissorvidas nos sítios metálicos ativos.

Nesta metodologia, cerca de 150 mg do catalisador foram colocados no porta amostra do equipamento e, sob fluxo gasoso de $35 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de uma mistura 5 % de H_2/N_2 , a amostra foi aquecida numa taxa de $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ até 673 K e permaneceu nesta temperatura por 1 hora. Logo após, ainda a 673 K, mudou-se o fluxo de gás para nitrogênio ultrapuro e assim permaneceu por mais uma hora e, ainda sob fluxo de N_2 , o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, completando-se assim a limpeza e ativação do catalisador.

O porta amostra estando na temperatura ambiente, deu-se início à análise de volumetria de hidrogênio, na qual foram injetados pulsos de 150 μL de hidrogênio ao fluxo

de nitrogênio que passa pela amostra, com ajuda de uma microseringa de 250 μL de capacidade. Os pulsos foram injetados até que os picos oriundos das moléculas não adsorvidas nos sítios metálicos, deixem de variar, ou seja, apresentando alturas constantes.

Com as alturas dos picos constantes, o *software* do equipamento calcula as áreas desses picos e as considera como sendo equivalentes ao volume injetado de H_2 , no caso 150 μL . Assim, é calculada uma constante que possibilita levantar os volumes adsorvidos em cada injeção. Os cálculos para o levantamento da área metálica, dispersão e diâmetro médio de partículas são efetuados pelo próprio *software*, a partir da determinação do número de moléculas de H_2 quimissorvidas.

Considerando que a adsorção química de hidrogênio é dissociativa e admitindo-se que a estequiometria de adsorção é 1:1 ($\text{H}:\text{Ir}_s$), tem-se:

sendo (g) gasoso e (s) sólido

Tal equação permitiu determinar o número de átomos de Ir expostos por grama de catalisador (N_{Irs}), a partir do número de mols de H_2 quimissorvidos nas CNTP:

$$N_{\text{Irs}} = 2 \frac{n}{m_{\text{cat.}}} N \quad (15)$$

sendo: n = número de mols de H_2 adsorvido quimicamente, nas CNTP;

$m_{\text{cat.}}$ = massa do catalisador (g) e,

N = número de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ moléculas. mol^{-1}).

Com este valor, é possível determinar empiricamente a dispersão metálica (D %) e a área metálica específica (A_{Ir}) em $\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$:

$$D \% = \frac{N_{\text{Irs}}}{N_t} \cdot 100 \quad (16)$$

sendo: N_t = número total de átomos de Ir depositados por grama de catalisador e

$$A_{Ir} = \frac{N_{Ir_s}}{d_{Ir_s}}; \text{ em } (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \text{ cat}) \quad (17)$$

sendo: d_{Ir_s} = densidade superficial do Ir ($1,3 \cdot 10^{19}$ átomos de Ir. m^{-2})

Outro parâmetro igualmente importante pode ser obtido com o uso da volumetria de H_2 : o diâmetro médio das partículas metálicas ($\bar{d}_p$). Entretanto, para calcular tal diâmetro médio por adsorção química de hidrogênio, é necessário estabelecer o valor do fator de forma das partículas metálicas (f), o qual depende da forma dessas partículas e interfere no cálculo de $\bar{d}_p$, como mostra a equação seguinte (JOFRE, 2008):

$$\bar{d}_p = f \cdot \frac{V_{esp.}}{A_M} \cdot 10^3; \text{ em nm} \quad (18)$$

sendo: $V_{esp.}$ = volume específico do Ir ($0,0446 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}_{Ir}$);

$f = 6$ (forma esférica) e,

A_M = área metálica específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{Ir}$), dada por:

$$A_M = \frac{A_{Ir}}{\% Ir} \cdot 100, \text{ em } (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{Ir}) \quad (19)$$

3.3.10 Microscopia eletrônica de transmissão com espectrometria de dispersão de elétrons acoplada (MET/EDS).

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão permite visualizar a superfície dos catalisadores com ampliações superiores a 100.000 vezes. Assim, torna-se possível identificar e quantificar estatisticamente a dimensão média das partículas metálicas de irídio. Simultaneamente, a técnica de EDS possibilita identificar a composição de determinadas regiões da superfície, por escaneamento, tendo sido utilizado para tanto um

aparelho da marca JEOL (modelo 200) pertencente à Université Pierre et Marie Curie (Paris).

3.3.11 Adsorção de piridina acompanhada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram preparadas na forma de pastilhas, com aproximadamente 20-25 mg,. Inicialmente, as amostras passaram por um tratamento térmico a 300° C sob vácuo, para remoção de impurezas na superfície dos materiais. Após o tratamento, uma primeira medida por FTIR foi efetuada, sendo utilizada para definir a linha de base a ser subtraída dos resultados obtidos com a piridina adsorvida.

Após esta primeira medida, a piridina foi inserida na célula, e as amostras passaram por mais dois tratamentos térmicos, um a 423 K e um segundo a 573 K. Após cada tratamento, uma nova medida por FTIR foi efetuada.

Subtraiu-se o espectro da amostra sem a piridina dos outros dois espectros, a fim de facilitar a visualização dos picos que representam a piridina adsorvida na superfície dos materiais. Os picos utilizados no cálculo de determinação do número de sítios ácidos foram aqueles a 1454 cm⁻¹ (característico de sítios ácidos de Lewis) e a 1545 cm⁻¹ (característico de sítios ácidos de Bronsted). Para o cálculo, foi utilizada a seguinte equação:

$$q_H = \frac{A_I \pi R^2}{w \epsilon_I} \quad (20)$$

Na qual q_H é a concentração de sítios ácidos na amostra, A_I é a área do pico encontrado na análise de IR (em cm⁻¹), R é o raio da pastilha (0,8 cm), w é a massa de amostra utilizada em gramas, e ϵ_I é o coeficiente de absorção (1,67 cm.μmol⁻¹ no caso de sítios de Bronsted e 2,22 cm.μmol⁻¹ para os sítios de Lewis).

3.4 METODOLOGIAS DE AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS MATERIAIS NAS DECOMPOSIÇÕES DA HIDRAZINA E DA AMÔNIA

3.4.1 Avaliação catalítica em bancada dos suportes e catalisadores nas decomposições da hidrazina e amônia.

Os catalisadores foram avaliados nas reações de decomposição da hidrazina e da amônia, conduzidas em uma unidade de avaliação catalítica disponível no LCP/INPE (Figura 3.6). A decomposição foi realizada a pressão atmosférica, com o reator contendo um leito catalítico fixo com cerca de 0,5 mL (0,41 g), constituído por 10% do catalisador a ser avaliado, ou seja 0,05 mL (0,059 g), disperso em 0,45 mL (0,355 g) de óxido de alumínio, empregado como inerte, a fim de eliminar efeitos difusionais.

Figura 3.6 – Unidade de avaliação cinética em bancada

Fonte: Autor

As avaliações foram realizadas nas temperaturas de 333 K, 393 K, 443 K, 523 K, 593 K e 753 K, com uma vazão total de 30 mL.min⁻¹ contendo cerca de 10% v/v do reagente (hidrazina e amônia) diluído em argônio.

Na avaliação da decomposição da hidrazina, o reagente líquido foi mantido a 333 K em um saturador, no qual foi borbulhado argônio arrastando vapor de hidrazina para um condensador a 328 K, de tal forma a manter a pressão parcial de 9,56 kPa (71 mmHg). Desta forma, obteve-se uma concentração constante de 10% v/v de hidrazina em argônio.

Toda a tubulação foi aquecida a 353 K e isolada com lã de rocha a fim de evitar a condensação da hidrazina. Um condensador a 268 K foi colocado após o reator com o intuito de reter toda hidrazina não reagida.

Na decomposição da amônia, a mesma foi introduzida diretamente no reator, mantendo-se as mesmas vazões gasosas, contendo cerca de 10% de amônia em argônio para os catalisadores e 16% para a verificação da reatividade dos suportes.

Nas avaliações catalíticas em bancada, o reator foi carregado com leitos fixos conforme mostrado na Figura 3.7, sendo os gases gerados monitorados por um cromatógrafo gasoso da marca ThermoScientific modelo UltraCG, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), duas válvulas Valco Vici automáticas, uma para a injeção no cromatógrafo e a outra para direcionar a vazão para as colunas, Porapack Q, para separar a amônia, Shincarbon, para separar H₂ e N₂.

Figura 3.7 – Foto da região do reator em vidro mostrando o leito fixo de catalisador em unidade avaliação catalítica de bancada.

3.4.2 Avaliação catalítica dos catalisadores em propulsor de 5 N

Catalisadores selecionados em função dos resultados obtidos nas caracterizações foram carregados em um propulsor desmontável de 5 N de empuxo a monopropelente hidrazina, desenvolvido pela FIBRAFORTE em parceria com o LCP/INPE (ver Figura 3.7).

Os procedimentos adotados para a avaliação dos catalisadores em um propulsor de 5 N seguem toda uma metodologia, que consiste na secagem do catalisador a ser avaliado em uma estufa a 393 K por 12 h, remoção da tubeira do propulsor, dando acesso à câmara catalítica, fixação da câmara catalítica em um suporte de uma mesa vibratória e acomodação de uma tela de platina/ródio, com abertura de 0,212 mm, entre o injetor e o leito catalítico.

Submetida a uma vibração senoidal com frequência de 250 Hz, a câmara catalítica foi preenchida até a metade por um período de 10 minutos. Após manter o sistema vibrando por 5 minutos, preencheu-se, em cerca de mais 10 minutos, o restante da câmara catalítica com o catalisador. Completado o preenchimento da câmara, foi inserida uma segunda tela de platina/ródio e a tubeira foi acoplada ao corpo do propulsor. Cerca de 2 gramas de catalisador são utilizados para carregar o propulsor de 5 N.

O propulsor carregado foi instalado em uma câmara de vácuo, mostrado na Figura 3.8. Os testes foram realizados com acionamentos a quente, que consistiram em partidas com o leito catalítico pré-aquecido a 393 K e com acionamentos a frio, neste caso o leito catalítico encontrando-se na temperatura ambiente no início do acionamento.

Foram acompanhados os seguintes parâmetros: evolução da temperatura, estabilidade da pressão da câmara, empuxo, vazão de propelente e tempo de resposta, tempo este necessário para que sejam alcançados 90% do valor final da pressão de estagnação durante os acionamentos (CUNHA; SOARES NETO; FREITAS, 1989)

Os testes foram previstos para serem efetuados na forma de acionamentos contínuos (um único pulso), com duração entre 10 s e 2000 s, e na forma de acionamentos pulsados, com duração entre 0,1 s a 0,5 s, os números de pulsos variando entre 10 e 100. Os pulsos foram controlados por uma eletroválvula colocada entre o tanque de hidrazina e o injetor do propulsor. A campanha de acionamentos com catalisadores em micropropulsor de 5N no BTSA são apresentados na Tabela 3.1.

Figura 3.8 – Representação esquemática do propulsor de 5 N, mostrando os principais componentes (cedido pela FIBRAFORTE)

Fonte: Arquivo interno do LCP

Figura 3.9 – Câmara de vácuo aberta pertencente ao BTSA

Fonte: Arquivo interno do LCP

Tabela 3.1 – Sequência de acionamentos com catalisadores em micropropulsor de 5 N realizada no BTSA

Acionamentos a quente (120°C)					
Teste número	Pressão de injeção da hidrazina (bar)	Número de pulsos	Pulsos tempo on (ms)	Pulsos tempo off (ms)	Tempo total de acionamento (ms)
1	5,5	1	10000	-	10000
2	5,5	1	100000	-	100000
3	12,0	1	100000	-	100000
4	22,0	1	100000	-	100000
5	22,0	1	2000000	-	2000000
Acionamentos a Frio (temperatura ambiente)					
6	5,5	10	100	900	1000
7	12,0	10	500	500	5000
8	12,0	100	500	500	50000
9	12,0	1	100000	-	100000

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES Al_2O_3 MOLDADOS

4.1.1 Gibsita precursor da fase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$

A fim de preparar os materiais propostos neste trabalho, tais como óxido de nióbio impregnado em suportes Al_2O_3 moldados e ainda estudar a evolução das suas propriedades com o aumento dos teores de Nb_2O_5 , foram preparados cerca de 950 g de gibsita, massa obtida em 9 sínteses de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.1.1. A cada síntese, os materiais foram nomeados de SG seguido do número da síntese e caracterizados utilizando as técnicas de DRX, MEV e volumetria de N_2 para a certificação da obtenção do hidróxido de alumínio na fase correta e de cristais bem formados com alta área específica.

Durante as sínteses da gibsita, o pH da solução é o indicativo da finalização da reação, sendo estabelecido o valor final de 10,8, em função da experiência do grupo de Catálise do LCP. Abaixo deste valor de pH, começa a ocorrer a formação de outras fases como a bayerita e a bohemita (WANG et al., 2005). Após lavagem e secagem dos cristais precipitados durante a síntese, uma pequena porção do material obtido em cada síntese foi tratada termicamente a 873 K para que fosse possível realizar as análises de MEV e de área específica, e outra pequena porção, sem tratamento térmico, foi utilizada na caracterização por DRX para a verificação da fase de hidróxido de alumínio formada. Cada síntese foi nomeada de acordo com a metodologia adotada no laboratório.

Os resultados dos materiais obtidos nas 9 sínteses estão resumidos na Tabela 4.1 e na Figura 4.1. As micrografias obtidas foram efetuadas com ampliações de 100, 500, 1000 e 2000 vezes, com o objetivo de verificar a formação de cristais hexagonais. As fichas JCPDS utilizadas para atribuição das fases presentes dos precursores do óxido de alumínio foram a JCPDS 33-0018 para a fase gibsita, JCPDS 74-1119 para a fase bayerita e JCPDS 21-1307 para a fase bohemita.

Tabela 4.1 – Micrografias e resultados de volumetria de N₂ dos 9 lotes de gibsita.

Lotes	SG01	SG02
Micrografias por MEV
Área específica após calcinação a 873 K	135 m ² /g	147 m ² /g
Lotes	SG03	SG04
Micrografias por MEV
Área específica após calcinação a 873 K	146 m ² /g	135 m ² /g
Lotes	SG05	SG06
Micrografias por MEV
Área específica após calcinação a 873 K	135 m ² /g	136 m ² /g

(continua)

Tabela 4.1– Micrografias e resultados de Volumetria de nitrogênio dos 9 lotes de gibsitá, (conclusão).

Lotes	SG07	SG08
Micrografias por MEV
Área específica após calcinação a 873 K	140 m ² /g	141 m ² /g

Lotes	SG09
Micrografias por MEV
Área específica após calcinação a 873 K	141 m ² /g

Por microscopia foi possível observar a formação de cristais hexagonais típicos da fase cristalina gibsitá com estrutura tetragonal. O crescimento e a morfologia destes cristais são fortemente influenciados pela temperatura, concentração e pela razão entre sódio e alumínio, mostrando que as condições empregadas nas sínteses, principalmente os níveis de pH e temperatura do meio reacional foram suficientes para a formação de um produto organizado estruturalmente, como é possível constatar pelas altas intensidades dos picos no difratograma da Figura 4.1, tomado como representativo dos demais lotes.

Na Figura 4.1, é possível observar pequenos teores da fase bayerita, pico de 100% em 18,85°, e da fase bohemita, pico de 100% em 14,49°. Estas fases, em pequenas proporções, não interferiram nas propriedades finais requeridas para a aplicação em propulsão a monopropelente.

Figura 4.1 – Difratoograma de raios X do lote SG05.

Fonte: Autor

A formação das fases cristalinas bohemita e bayerita durante a síntese da gibsita já havia sido relatada por Li et al. (2005). Os autores mostraram que em concentrações intermediárias de aluminato de sódio, ocorre a formação de ambas as fases, gibsita e bayerita, enquanto que em soluções saturadas de aluminato de sódio ocorre a formação preferencial de gibsita, uma vez que os cátions de sódio estabilizam a estrutura octaédrica, apesar da taxa de crescimento dos cristais ser diminuída.

No caso de sínteses que apresentam também a formação da fase bohemita, este fato pode ser explicado pela possível presença de sementes remanescentes no licor de partida ou, ainda, pela ocorrência de pequenas regiões do meio reacional cujo pH poderia estar abaixo de 9, promovendo a formação desta fase (WANG et al., 2010).

Os materiais das 9 sínteses, constituídos predominantemente por hidróxido de alumínio gibsita, foram misturados, em um misturador em V, obtendo-se um lote que foi utilizado nas etapas seguintes para a obtenção dos suportes.

Cerca de 600 g desta mistura foram utilizados na preparação de suportes de Al_2O_3 , utilizados nas metodologias de impregnação de óxido de nióbio por via úmida e por impregnação a seco. O restante deste material (350 g) foi utilizado na síntese dos suportes $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados pelo método de mistura física dos seus precursores autoclavados.

4.1.2 Suporte Al_2O_3

Empregando o hidróxido de alumínio cuja preparação foi descrita no item 3.2.1.1, seguiu-se para as etapas de autoclavagem, peptização e moldagem, esferoidização e calcinação (itens 3.2.1.2. à 3.2.1.5.), para a preparação de dois lotes de óxido de alumínio, nomeados AIM1-a e AIM1-b, a serem utilizados na preparação dos suportes $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ pelas metodologias de impregnação úmida (item 3.2.3.1.) e seca (item 3.2.3.2.).

A fim de se obter um material de comparação para o método da mistura física (item 3.2.3.4.), foi preparado o material AIM2, onde a gibsita e a boehmita (ligante) foram autoclavados separadamente, com o objetivo de investigar possíveis alterações provocadas pelo autoclavagens efetuadas separadamente.

Para tanto foi adotando a metodologia de preparação do suporte Al_2O_3 moldado (item 3.2.1.) poré

m com a diferença de que a gibsita e o ligante boehmita foram previamente autoclavados em recipientes distintos e misturados com ajuda de um dispersor. As operações subsequentes, de peptização e moldagem, esferoidização e calcinação foram efetuadas segundo os procedimentos já expostos nos itens 3.2.1.3. a 3.2.1.5.

Os suportes Al_2O_3 selecionados granulometricamente foram caracterizados utilizando as técnicas de volumetria de nitrogênio, intrusão de mercúrio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difratometria de raios X (DRX), resistência mecânica à compressão (dinamometria) e picnometria a hélio.

A Tabela 4.2 e a Figura 4.2 apresentam os resultados de caracterização obtidos por volumetria de nitrogênio. Os materiais obtidos, AIM1-a, AIM1-b e AIM2 apresentaram características texturais semelhantes.

Tabela 4.2 – Volumetria de nitrogênio dos suportes Al_2O_3 calcinados a 873 K.

Suporte	Área	Diâmetro médio	Volume de poros
	específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	de poros (Å)	entre 20 e 200 Å ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
AIM1-a	140	68	0,25
AIM1-b	145	67	0,26
AIM2	141	70	0,25

Figura 4.2 – Distribuição dos diâmetros de poros (a) e isotermas de adsorção-dessorção (b) obtidas por Volumetria de nitrogênio dos suportes Al_2O_3 calcinados a 873 K.

Fonte: Autor

Os três suportes constituídos por Al_2O_3 apresentaram áreas específicas próximas, sendo estes valores atribuídos principalmente aos cristais oriundos da gibbsite, que constitui a maior parte destes materiais. As isotermas obtidas podem ser classificadas de acordo com a IUPAC, como sendo do tipo IV, típico de materiais mesoporosos (CIOLA,1981). Esta isoterma, na maioria dos casos, corresponde a uma proeminente região na qual a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente. Já durante a dessorção ocorre uma histerese, devida à presença da tensão superficial e da formação do menisco, proveniente do nitrogênio liquefeito, cuja dessorção é dificultada, acarretando um retardo em relação à adsorção. A sua forma determina a geometria e tamanhos dos poros

característicos do material. Todos os suportes Al_2O_3 obtidos apresentaram histerese do tipo H1, correspondente a poros regulares, de formato cilíndrico com as extremidades abertas (ERTL et al., 2008)

A Figura 4.3 e a Tabela 4.3 apresentam as distribuições de poros para diâmetros entre 200 Å e 100.000 Å, bem como volume de poros entre 200 Å e 100.000 Å, obtidos por porosimetria de Hg, dos materiais AIM1-a, AIM1-b e AIM2, onde é possível verificar que a macroporosidade destes materiais não apresenta diferenças significativas.

Figura 4.3 – Porosimetria de Hg dos suportes Al_2O_3 calcinados a 873 K.

Fonte: Autor

Tabela 4.3 – Volumetria de nitrogênio (20 a 200 Å), porosimetrias de Hg (200 a 100.000 Å) e volume de poros total (20 a 100.000 Å) dos suportes Al_2O_3 calcinados a 873 K.

Suporte	Volume de poros entre 20 a 200 Å ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume de poros entre 200 a 100.000Å ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume total de poros entre 20 e 100.000Å ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
AIM1-a	0,25	0,08	0,33
AIM1-b	0,26	0,07	0,33
AIM2	0,25	0,07	0,32

A Tabela 4.3, além de apresentar o volume de meso e macroporos, mostra também os volumes de poros totais, na faixa de diâmetros de poros entre 20 Å e 100.000 Å, tal volume tendo sido obtido pela soma dos respectivos resultados fornecidos pelas caracterizações por Volumetria de nitrogênio e por porosimetria de Hg.

A partir dos resultados apresentados na tabela 4.3 é possível observar que as diferenças entre os 3 lotes são mínimas e que todos eles apresentam mesoporos e macroporos, com predominância dos primeiros, condição favorável a suportes de catalisadores Ir/Al₂O₃, que devem possuir um sistema de poros, meso e macro, interconectados, que facilite a difusão dos gases gerados durante a decomposição da hidrazina.

A Tabela 4.4 apresenta os resultados de resistência mecânica à compressão dos três suportes constituídos por Al₂O₃. Tais resultados foram determinados segundo a metodologia constante da norma ASTM D4179/11 – Test Method for Single Pellet Crush Strenght of Formed Catalysts and Catalyst Carrier.

Tabela 4.4 – Resistências mecânicas à compressão por dinamometria dos suportes Al₂O₃ calcinados a 873 K

Suporte	R.M. (N.mm ⁻¹)
AlM1-a	7,7 ± 1,0
AlM1-b	7,4, ± 1,3
AlM2	7,0 ± 1,1

Constata-se, na Tabela 4.4 que os três materiais apresentam resistências mecânicas à compressão elevadas, quando comparados com a resistência obtida para o catalisador Shell-405, valor este de 5,6N.mm⁻¹. Tal resistência é uma condição essencial para que uma Al₂O₃ seja utilizada como suporte de catalisador Ir/Al₂O₃, aplicado à propulsão a monopropelente hidrazina.

O material AlM2 apresentou uma resistência mecânica ligeiramente inferior às dos outros dois suportes, provavelmente porque a misturação da gibsitita e da bohemita foi feita após as autoclavagens destes dois precursores efetuadas separadamente, o que pode ter levado a uma diminuição da homogeneidade do suporte em questão.

Os suportes calcinados a 873 K foram caracterizados por difratometria de raios X para a identificação das fases presentes. A Figura 4.4 apresenta o difratograma do material

AlM1-b, representativo dos demais, onde é possível observar que as fases cristalinas presentes correspondem a χ - Al_2O_3 e γ - Al_2O_3 .

É possível observar que este difratograma revela a baixa cristalinidade dos suportes. Este fato já era esperado, uma vez que os óxidos de alumínio de transição são materiais com uma rede cristalina pouco organizada, que confere a eles uma alta área específica.

Os suportes apresentaram concomitantemente duas fases formadas após tratamento térmico a 873 K: a fase *chi* (χ), originária dos cristais de gibbsite, formada após um tratamento térmico acima de 573 K, com célula unitária hexagonal e/ou cúbica (FAVARO et al., 2010) e a fase γ - Al_2O_3 , que em parte é formada a partir da bohemita utilizada como ligante e parte é formada a partir da pseudo-bohemita oriunda da gibbsite, que sofreu o ataque ácido durante tratamento hidrotérmico. Para atribuição dos picos da fase *chi* foi utilizada a ficha JCPDS 13-0373 e para a fase *gama* foi utilizada a ficha JCPDS 29-0063, as mesmas utilizadas por Favaro et al. (2010).

Figura 4.4 – Difratograma de raios X do suporte AlM1-b, calcinado a 873 K.

Fonte: Autor

Na Figura 4.5 são mostradas as micrografias obtidas por MEV dos suportes Al_2O_3 moldados com ampliações de 35 e 1000 vezes. Pelas micrografias é possível verificar que os grãos do suporte Al_2O_3 não apresentam arestas. Este fato é importante, pois assegura que o leito catalítico fique mais uniforme e compacto quando o propulsor for carregado, evitando a fragmentação do catalisador e consequente perda de massa promovida pela presença de arestas.

Figura 4.5 – Micrografias dos suportes Al_2O_3 calcinados a 873 K obtidas por MEV, com ampliação de 35 e 1000 vezes.

Suporte AIM1-a

35x

1000x

Suporte AIM1-b

35x

1000x

Suporte AIM2

35x

1000x

Fonte: Autor

Nas micrografias com maior ampliação (1000 vezes) são observados alguns cristais hexagonais correspondentes à fase χ -Al₂O₃, e ainda uma fase que circunda estes cristais, originária da bohemita empregada como ligante.

A presença destes prismas hexagonais confere a macroporosidade necessária a estes suportes, devido ao espaçamento entre eles. As micrografias permitem supor que há uma forte interação da fase χ -Al₂O₃ com o ligante, uma vez que não é observada nenhuma interface bem definida separando estas fases, o que corrobora os resultados obtidos durante os ensaios de resistência mecânica à compressão.

Finalmente, a Tabela 4.5 apresenta os resultados de densidade dos três suportes de Al₂O₃, obtidos por picnometria a hélio.

Tabela 4.5 – Picnometria a hélio dos suportes Al₂O₃ calcinados a 873 K.

Suporte	Densidade
AlM1-a	3,30 ± 0,03
AlM1-b	3,31 ± 0,02
AlM2	3,28 ± 0,03

Novamente, como nas caracterizações anteriores, os resultados de picnometria a hélio mostram que os três suportes são muito semelhantes entre si. Efetuando uma comparação com a densidade teórica dos óxidos de alumínio, os quais apresentam valores estimada entre 3 e 3,3 para as fases *chi* e *gama* respectivamente (KIRK-OTHMER, 1978), conclui-se que os valores obtidos estão muito próximos dos teóricos, demonstrando que os suportes Al₂O₃ apresentam os seus poros acessíveis (CIOLA, 1981).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE Nb₂O₅ MOLDADO

A fim de avaliar as evoluções dos parâmetros morfológicos e físico-químicos dos suportes constituídos por Al₂O₃ e Nb₂O₅, preparados pelos quatros diferentes métodos, decidiu-se sintetizar um lote de suporte constituído exclusivamente por Nb₂O₅ que, juntamente com os três suportes de óxido de alumínio moldado, servirão como material de comparação.

O suporte contendo apenas óxido de nióbio foi designado pela sigla Nb₂O₅ e foi preparado empregando a metodologia descrita no item 3.2.2, utilizando como precursor o óxido de nióbio hidratado (HY-340), que antes da sua utilização foi caracterizado.

4.2.1 Caracterização do precursor HY-340

O óxido de nióbio hidratado, HY-340, ou ainda ácido nióbico, cedido pela CBMM, foi caracterizado por volumetria de nitrogênio, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e por termogravimetria em termobalança.

A Tabela 4.6 e a Figura 4.6 apresentam os resultados obtidos por volumetria de nitrogênio.

Tabela 4.6 – Volumetria de nitrogênio do óxido de nióbio hidratado.

Suporte	Área específica (m².g⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)	Volume de poros entre 20 e 200 Å (cm³.g⁻¹)
HY-340	148	34	0,08

Pelos resultados de volumetria de N₂, constata-se que este precursor apresenta uma alta área específica, uma distribuição de poros estreita, com diâmetro médio de poros de apenas 34 Å e um baixo volume entre 20 e 200 Å.

A isoterma de adsorção (Figura 4.6) mostrou ser do tipo IV, com uma histerese do tipo H2. Tais resultados indicam que o material é preponderantemente microporoso com poros cilíndricos com estrangulações e extremidades abertas e fechadas (poros tipo garrafa) (ERTL et al., 2008).

Devido à inclinação da isoterma e de sua histerese, o precursor HY-340 apresenta poros homogêneos, porém com pequeno diâmetro médio e baixo volume poroso, como confirmado pela Tabela 4.6.

Figura 4.6 – Distribuição dos diâmetros de poros (a) e isothermas de adsorção-dessorção (b) obtidas por volumetria de nitrogênio do precursor HY-340

Fonte: Autor

Pelo difratograma de raios X mostrado na Figura 4.7, é possível constatar que o precursor em questão é um material pouco cristalino, o que explica as características texturais indicadas por volumetria de N₂.

Com o intuito de estudar o comportamento durante o tratamento térmico deste material, foi realizada a análise por termogravimetria do ácido nióbico, em atmosfera de argônio, contendo 20% de oxigênio. Os resultados são apresentados na Figura 4.8

Figura 4.7 – Difratoograma de raios X do precursor HY-340 (seco a 323 K).

Fonte: Autor

Figura 4.8 – Termogravimetria do óxido de nióbio hidratado sob atmosfera de 20% de oxigênio em argônio.

Fonte: Autor

O resultado da termogravimetria foi semelhante ao apresentado por Lebarbier, Houalla e Onfroy (2012). O óxido de nióbio hidratado apresentou uma perda de massa de 14,4 % até 600 K que, associado ao evento endotérmico, é atribuída à perda de água

adsorvida e da sua estrutura ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Em temperatura acima de 800 K, o material não apresentou perda de massa, porém, desenvolveu um evento exotérmico que é devido à cristalização do óxido de nióbio, ou seja, o material passa de um estado com pouca cristalinidade e diminuta para uma estrutura organizada de maior dimensão (LEBARBIER; HOUALLA; ONFROY, 2012).

Brayner e Bonzon-Verduraz (2003) obtiveram resultados de termogravimetria do HY-340 semelhantes, evidenciando que 723 K seria a temperatura de transição para uma estrutura mais organizada.

As diferenças entre o valor de temperatura de transição obtido neste trabalho (833 K) e aqueles indicados pelos autores recém citados podem ser explicadas pelos diferentes fluxos de gás utilizados durante a análise, ou ainda, a uma taxa de aquecimento diferenciada.

4.2.2 Suporte Nb_2O_5

O suporte Nb_2O_5 obtido, após calcinação a 873 K, apresentou uma coloração branca bem próxima à dos suportes Al_2O_3 moldados, tendo sido caracterizado por volumetria de nitrogênio, porosimetria de mercúrio, resistência mecânica à compressão, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e picnometria a hélio.

A Tabela 4.7 e a Figura 4.9 apresentam os resultados de caracterização por volumetria de nitrogênio.

Tabela 4.7 – Volumetria de nitrogênio do suporte Nb_2O_5 moldado e calcinado a 873 K.

	Área	Diâmetro médio	Volume de
Suporte	específica	de poros	poros entre 20 e
	($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	($\text{\AA}$)	200 $\text{\AA}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Nb_2O_5	15	113	0,05

Os resultados de volumetria de nitrogênio do suporte Nb_2O_5 revelaram mudanças significativas nas suas características texturais quando comparadas com as do seu precursor. O material apresentou uma isoterma de adsorção do tipo II, correspondente a materiais macroporosos, e uma histerese do tipo H3, que pode ser atribuída ao pequeno

volume mesoporo entre os diâmetros de 20 a 200 Å (ERTL et al., 2008). A drástica diminuição da área específica do precursor HY-340 ($148 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) para apenas $15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pode ser atribuída à transformação de uma fase amorfa para um material cristalino.

Figura 4.9 – Distribuição dos diâmetros de poros (a) e isothermas de adsorção-dessorção (b) obtidas por volumetria de nitrogênio do suporte Nb_2O_5 moldado e calcinado a 873 K.

Fonte: Autor

A Tabela 4.8 e a Figura 4.10 apresentam os resultados de porosimetria de mercúrio. A análise por porosimetria de mercúrio mostrou que o suporte Nb_2O_5 apresentou uma macroporosidade relevante para aplicação em propulsão, cerca de $0,19 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ na região de 200 até 100.000 Å , superior às do óxido de alumínio moldado com valor médio de $0,08 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Esta macroporosidade é intrínseca ao material e em parte atribuída ao

processo de moldagem e tratamento térmico, pois parte deste volume é devida ao espaçamento entre os cristalitos formados durante a calcinação e outra parte é devida à liberação dos gases oriundos da decomposição térmica de sais de nióbio (formados durante a autoclavagem e peptização), juntamente com vapor de água.

Tabela 4.8 – Volumetria de nitrogênio (20 a 200 Å), porosimetria de Hg (200 a 100.000 Å) e volume de poros total (20 a 100.000 Å) do suporte Nb₂O₅ moldado e calcinado a 873 K.

Suporte	Volume de poros entre 20 e 200 Å (cm ³ .g ⁻¹)	Volume de poros entre 200 e 100.000 Å (cm ³ .g ⁻¹)	Volume total de poros entre 20 e 100.000 Å (cm ³ .g ⁻¹)
Nb ₂ O ₅	0,05	0,19	0,24

Figura 4.10 – Porosimetria de Hg do suporte Nb₂O₅ moldado calcinado a 873 K.

Fonte: Autor

O difratograma do suporte Nb₂O₅, após calcinação a 873 K (Figura 4.11), revelou que o material é cristalino, com uma estrutura predominante pseudo-hexagonal (TT-Nb₂O₅), tendo sido utilizada a ficha JCPDS 28-0317 para a sua atribuição.

Segundo Brayner e Bozon-Verduraz (2003), uma forma de distinção entre a fase TT e a estrutura ortorrômbica (fase T) está na presença de um único pico na região de $2\theta = 59,02^\circ$ (fase TT), enquanto que na fase T ocorrem dois picos em $2\theta = 58,61^\circ$ e $2\theta = 59,99^\circ$.

O difratograma obtido do suporte Nb_2O_5 foi semelhante ao apresentado por Silva (2010), quando o ácido nióbbico foi submetido ao processo de autoclavagem e depois calcinado a 873 K, obtendo-se apenas a fase TT.

Figura 4.11 – Difratograma de raios X do suporte Nb_2O_5 calcinado a 873K.

Fonte: Autor

A Tabela 4.9 apresenta a resistência mecânica à compressão dos grãos esferoidizados de Nb_2O_5 e o resultado de densidade obtido por picnometria a hélio. Pelo fato deste material ser macroporoso, a sua resistência mecânica à compressão foi muito inferior àqueles dos suportes Al_2O_3 moldados.

Tabela 4.9 – Resistência mecânica à compressão e densidade obtida por picnometria a hélio do suporte Nb_2O_5 moldado e calcinado a 873 K.

Suporte	Resistência mecânica à compressão (N.mm^{-1})	Densidade
Nb_2O_5	$3,6 \pm 0,8$	$5,05 \pm 0,06$

A baixa resistência do suporte Nb_2O_5 pode ser atribuída à estrutura macroporosa deste material. Brayner (1997) mostrou em seus estudos que a melhor solução peptizante para a extrusão do precursor HY-340 é a solução de 15% de ácido oxálico, a mesma utilizada neste trabalho. No entanto, os resultados de resistência mecânica à compressão

dos grãos esferoidizados de Nb_2O_5 aqui obtidos foram superiores àqueles relatados pela autora. Não foi possível encontrar na literatura outro possível agente peptizante, além dos já testados por Brayner (1997).

O resultado de densidade deste material obtido pela técnica de picnometria a hélio (Tabela 4.9), apresentou valor próximo ao citado na bibliografia para o óxido de nióbio, que é de 4,99 para a fase pseudo-hexagonal (SCHÄFER, 1966).

A Figura 4.12 apresenta micrografias do suporte Nb_2O_5 obtidas por MEV, com ampliações de 35 e 2000 vezes.

Figura 4.12 – Micrografias do material Nb_2O_5 obtidas por MEV, com ampliações de 35 vezes e 2000 vezes.

Ampliação de 35 vezes

Ampliação de 2000 vezes

Fonte: Autor

Pela micrografia obtida com maior ampliação (2000 vezes), foi possível constatar que o material é constituído por pequenos aglomerados, enquanto que a micrografia obtida com menor ampliação revela a presença de macroporos.

Apesar da sua macroporosidade, o material Nb_2O_5 não foi utilizado para a obtenção de um catalisador $\text{Ir}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ a ser testado em um propulsor, por dois motivos: área específica reduzida, que levaria a baixa dispersão do irídio e, sobretudo, a um baixo valor de resistência mecânica, que poderia levar à fragmentação dos grãos do catalisador, comprometendo o propulsor pelo entupimento da tubeira e do injetor.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES MISTOS CONSTITUIDOS POR Al_2O_3 E Nb_2O_5 .

Este item tem como objetivo identificar os principais efeitos da adição de óxido de nióbio ao óxido de alumínio moldado pelas quatro metodologias propostas (Item 3.2.3), e verificar quais delas levam a suportes com características adequadas para utilização em propulsão.

Os suportes aqui descritos e caracterizados foram preparados utilizando as metodologias de impregnação úmida (SuIU), impregnação seca (SuIS), coprecipitação dos precursores (SuCO) e mistura física dos precursores Al_2O_3 e Nb_2O_5 autoclavados (SuMF).

4.3.1 Impregnação Úmida (série SuIU)

Os suportes $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por impregnação úmida foram nomeados como Su10IU, Su20IU e Su30IU, contendo teores teóricos de 10%, 20% e 30% massa/massa de Nb_2O_5 impregnados na superfície do material AlM1-a, como apresentado no item 3.2.3.1. A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros de preparação dos suportes SuIU.

Tabela 4.10 – Parâmetros empregados nas preparações dos suportes da série SuIU

Suporte	Volume de solução de cloreto (mL)	Massa de Al_2O_3 (g)	Tempo de evaporação (h)
Su10IU	490	10,50	2
Su20IU	1105	10,31	3
Su30IU	1892	10,30	5

Após a completa secagem dos grãos em rotaevaporador, seguiu-se para a etapa de calcinação, quando todos os suportes foram tratados termicamente a 873 K por 5 horas, sob fluxo forçado de ar.

Os resultados de caracterização por volumetria de nitrogênio dos suportes SuIU são apresentados nas Tabela 4.11 e Figura 4.13.

Figura 4.13 – Distribuição dos diâmetros de poros (a) e isotermas de adsorção-dessorção (b) obtidas por volumetria de nitrogênio dos suportes da série SuIU calcinados a 873 K.

Fonte: Autor

Os valores obtidos foram comparados com aqueles dos materiais AIM1-a e Nb_2O_5 . Conforme esperado, com o aumento do teor de óxido de nióbio foi observada uma diminuição da área específica dos materiais, o que pode ser atribuído ao preenchimento dos poros do suporte Al_2O_3 moldado pelo óxido de nióbio e, ainda, devido à diminuição da fração mássica de Al_2O_3 moldado, acarretando uma crescente diminuição da área específica com o aumento do teor de óxido de nióbio. No entanto, este comportamento não foi observado nos demais parâmetros morfológicos, principalmente no caso do suporte Su30IU, conforme é justificado a seguir.

Os resultados de diâmetro médio, volume e distribuição de poros e das isotermas de adsorção-dessorção obtidas por volumetria de nitrogênio (Figura 4.13 e Tabela 4.11), apresentam resultados que dependem do teor de Nb₂O₅ impregnado, mas, também, de um crescente ataque ácido à Al₂O₃ moldada, modificando a estrutura porosa dos suportes.

Apesar das modificações ocorridas com o aumento do teor de Nb₂O₅ nos suportes da série SuIU, as isotermas de adsorção-dessorção se mantiveram do tipo IV e a histerese do tipo H1.

Tabela 4.11 – Volumetria de N₂ dos suportes da série SuIU calcinados a 873 K.

Suporte	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)	Volume de poros entre 20 e 200 Å (cm ³ .g ⁻¹)
Nb ₂ O ₅	15	113	0,05
AlM1-a	140	68	0,25
Su10IU	126	53	0,21
Su20IU	115	46	0,18
Su30IU	112	52	0,20

Analisando a macroporosidade, o mesmo comportamento aleatório foi observado quando realizada a análise por intrusão de mercúrio, como mostrado na Tabela 4.12 e na Figura 4.14.

Tabela 4.12 – Volumetria de nitrogênio (20 a 200 Å), porosimetria de Hg (200 a 100.000 Å e volume de poros total (20 a 100.000 Å) dos suportes da série SuIU calcinados a 873 K.

Suporte	Volume de poros entre 20 e 200 Å (cm ³ .g ⁻¹)	Volume de poros entre 200 e 100.000 Å (cm ³ .g ⁻¹)	Volume total de poros entre 20 e 100.000 Å (cm ³ .g ⁻¹)
Nb ₂ O ₅	0,05	0,19	0,24
AlM1-a	0,25	0,08	0,33
Su10IU	0,21	0,14	0,35
Su20IU	0,18	0,07	0,25
Su30IU	0,20	0,17	0,37

Com essa análise foi possível verificar que até a macroporosidade sofreu grandes modificações ao se utilizar a técnica de impregnação úmida, indicando uma alteração acentuada da morfologia dos suportes, em função do tempo despendido durante a impregnação úmida

Figura 4.14 - Porosimetria de Hg dos suportes da série SuIU, calcinados a 873 K

Fonte: Autor

No difratograma do suporte contendo 10% de óxido de nióbio (Su10IU), não foi possível identificar qualquer fase formada de óxido de nióbio. Para o teor de 20% foi possível constatar a estrutura pseudo-hexagonal do Nb_2O_5 presente, juntamente com as fases do óxido de alumínio. Já para o suporte Su30IU apenas a fase TT do Nb_2O_5 foi identificada.

Para tais atribuições foram utilizadas as fichas JCPDS 28-0317 para o óxido de nióbio, a ficha JCPDS 13-0373 para atribuição dos picos da fase $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a ficha JCPDS 29-0063 para a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Os difratogramas de raios X revelam, juntamente com os resultados de caracterização morfológica, fortes indícios de que a estrutura do suporte AIM1-a foi fortemente afetada durante a impregnação, uma vez que se identificou apenas alta intensidade dos picos referentes à fase TT do Nb_2O_5 para o teor de 30%.

Figura 4.15 – Difratomogramas de raios X dos suportes da série SuIU calcinados a 873 K.

Fonte: Autor

Para verificar a real situação destes suportes preparados por impregnação úmida, foram realizadas micrografias dos mesmos (Figura 4.16). Nesta análise foram efetuados aumentos de 35x e 100x de ampliação.

Pelas micrografias foi possível verificar que no suporte Su10IU a sua superfície não sofreu grandes alterações, apresentando semelhança com o suporte AlM1-a (Figura 4.5). Porém para os suportes Su20IU e Su30IU foram constatadas profundas mudanças em suas superfícies, mudanças estas que podem ser atribuídas a um ataque ácido muito mais pronunciado da solução utilizada.

Figura 4.16 – Micrografias dos suportes da série SuIU obtidas por MEV, com ampliações de 35 e 100 vezes

Su10IU

Ampliação de 35 vezes

Ampliação de 100 vezes

Su20IU

Ampliação de 35 vezes

Ampliação de 100 vezes

Su30IU

Ampliação de 35 vezes

Ampliação de 100 vezes

Fonte: Autor

Nas micrografias do suporte contendo 20% de óxido de nióbio (Figura 4.16), foram observadas áreas na superfície do suporte bem modificadas, com rugosidade e textura diferenciadas (Nb_2O_5 depositado) e com fendas provocadas pelo forte ataque ácido. Já no suporte Su30IU, ocorreu uma completa alteração da estrutura morfológica do suporte AIM1-a, desconfigurando os grãos esferoidais do suporte inicial e modificando completamente as suas propriedades, como comprovado pelas caracterizações já apresentadas.

A Figura 4.17 mostra que, mesmo no caso do suporte Su20IU, o ataque ácido da solução de cloreto de nióbio à Al_2O_3 moldado (AIM1-a) foi extremamente agressivo, provocando a dissolução de grande parte do substrato.

Figura 4.17 – Micrografias do suporte Su20IU obtidas por MEV, com ampliações de 500 e 5000 vezes

Fonte: Autor

Para verificar se a técnica de impregnação via úmida comprometeu não apenas as propriedades texturais e morfológica dos suportes, mas também a sua resistência mecânica, foram realizados ensaios de resistência mecânica à compressão. Na Tabela 4.13 são mostrados os resultados correspondentes, bem como aqueles de picnometria a hélio.

Os resultados obtidos mostram, conforme esperado, um aumento da densidade dos suportes em função da crescente adição de Nb_2O_5 na superfície do AIM1-a. No entanto, o aumento do teor e o crescente ataque ácido provocaram uma diminuição acentuada da resistência mecânica à compressão, levando a descartar para futuras avaliações todos os suportes da série SuIU.

Tabela 4.13 – Picnometria a hélio, dinamometria e densidade teórica dos suportes da série SuIU, calcinados a 873 K.

Suporte	Densidade	Densidade teórica	RM (N.mm⁻¹)
Nb ₂ O ₅	5,05 ± 0,05	5,12	3,6 ± 0,8
AlM1-a	3,30 ± 0,03	3,30	7,7 ± 1,0
Su10IU	3,49 ± 0,02	3,48	5,4 ± 1,0
Su20IU	3,54 ± 0,04	3,66	4,5 ± 1,5
Su30IU	3,70 ± 0,03	3,77	2,9 ± 1,3

4.3.2 Suportes preparados por impregnação seca (série SuIS)

Os suportes Nb₂O₅/Al₂O₃ preparados por impregnação seca ou incipiente foram nomeados como Su10IS, Su20IS e Su30IS, contendo os respectivos teores mássicos de Nb₂O₅ iguais a 10%, 20% e 30%.

Para a preparação dos suportes desta série foi empregada uma solução alcoólica de cloreto de nióbio com concentração de 0,1043 g.mL⁻¹ em uma câmara seca, com o intuito de isentar a solução de umidade, como descrito no item 3.2.3.2.

A fim de determinar o volume total de poros do material inicial, foram utilizados cerca de 8 g do óxido de alumínio moldado AlM1-b separados em quatro cadinhos, cada um contendo cerca de 2 g. Com auxílio de uma microbureta de 1 mL contendo água, foi quantificado o volume gasto em cada cadinho para que os grãos comessem a se aglomerar.

O valor médio calculado do volume total de poros foi de 0,32 cm³.g⁻¹. Este valor é coerente com o valor determinado pelas técnicas de adsorção de nitrogênio, utilizando o método B.J.H. e a porosimetria de Hg, que juntas indicaram um valor de 0,33 cm³.g⁻¹ para o óxido de alumínio moldado AlM1-b (ver Tabela 4.3).

Assim, para a preparação dos suportes contendo Nb₂O₅/Al₂O₃ da série SuIS, foram utilizadas 4 etapas sucessivas de impregnação para o teor de 10%, 8 etapas para o teor de 20% e 12 etapas para o teor de 30%. Os teores foram confirmados pela técnica de espectroscopia óptica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado. Os valores estão apresentados na Tabela 4.14

Tabela 4.14 – Análise elementar obtidas por ICP-AES dos suportes da série SuIS.

Suporte	Teor teórico de Nb₂O₅ (%)	Números de Impregnação	Teor real de Nb₂O₅ (%)
Su10IS	10	4	11,81
Su20IS	20	8	23,66
Su30IS	30	12	30,99

Foram acompanhadas as evoluções da área específica, volume de poros e da distribuição do diâmetro de poros pelas técnicas de volumetria de nitrogênio para teores de 10%, 20% e 30% de Nb₂O₅, cujos resultados estão apresentados na Tabela 4.15 e na Figura 4.18.

Tabela 4.15 – Volumetria de nitrogênio dos suportes da série SuIS calcinados a 873 K

Suporte	Área específica (m².g⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)	Volume de poros entre 20 e 200 Å (cm³.g⁻¹)
Nb ₂ O ₅	15	113	0,05
AlM1-b	145	67	0,26
Su10IS	114	65	0,20
Su20IS	77	66	0,13
Su30IS	55	66	0,09

Analisando os resultados de volumetria de nitrogênio, é possível verificar uma queda acentuada da área específica e do volume de poros com diâmetros entre 20 e 200 Å. Tal comportamento pode ser imputado não apenas ao preenchimento dos poros pela adição do óxido de nióbio, mas, também, ao processo de sinterização devido às sucessivas etapas de calcinação, fazendo com que o poros de menores diâmetro coalesçam, formando poros de maiores diâmetros e, conseqüentemente, diminuindo o volume mesoporos e área específica.

Figura 4.18 – Distribuição dos diâmetros de poros (a) e isotermas de adsorção-dessorção (b) obtidas por volumetria de nitrogênio dos suportes da série SuIS calcinados a 873 K.

Fonte: Autor

Quando analisada por porosimetria de Hg a porção porosa compreendida na região de 200 Å a 100.000 Å, apresentada na Tabela 4.16 e na Figura 4.19, é possível constatar um comportamento diferenciado quando comparado àquele observado por volumetria de nitrogênio, uma vez que a moda dos diâmetros dos macroporos deslocou-se de aproximadamente 1100 Å, no suporte AIM1-b, para aproximadamente 1400 Å, no caso de todos os suportes da série SuIS. Tal fato pode ser atribuído às sucessivas etapas de calcinação, fazendo com que os materiais sofressem a sinterização, coalescendo poros de menores tamanho para a formação de poros de maiores dimensões.

Tabela 4.16 – Volumetria de nitrogênio (20 a 200 Å), porosimetria de Hg (200 a 100.000 Å) e de volume de poros total (20 a 100.000 Å) dos suportes da série SuIS, calcinados a 873 K.

Suporte	Volume de poros entre 20 e 200 Å (cm ³ .g ⁻¹)	Volume de poros entre 200 e 100.000 Å (cm ³ .g ⁻¹)	Volume total de poros entre 20 e 100.000 Å (cm ³ .g ⁻¹)
Nb ₂ O ₅	0,05	0,19	0,24
AlM1-b	0,26	0,07	0,33
Su10IS	0,20	0,07	0,27
Su20IS	0,13	0,07	0,20
Su30IS	0,09	0,08	0,17

Figura 4.19 – Porosimetria de Hg dos suportes da série SuIS calcinados a 873 K.

Fonte: Autor

Em todos os suportes da série SuIS a distribuição dos poros se manteve bimodal, característica esta desejável por favorecer a difusão rápida dos gases gerados durante a decomposição da hidrazina.

Analisando os difratogramas de raios X dos materiais preparados pela metodologia de impregnação seca, apresentados na Figura 4.20, foi possível verificar a presença de óxido de nióbio com a rede cristalina característica da fase TT-Nb₂O₅ em todos os teores empregados nesta série. As fichas utilizadas para a indexação dos picos

foram as fichas JCPDS 13-0373 e JCPDS 29-0063 para a Al_2O_3 nas fases *gama* e *chi*, respectivamente, e a ficha JCPDS 28-0317 para a Nb_2O_5 .

Os três picos mais intensos característicos da fase TT do Nb_2O_5 , nos ângulos 2θ de $22,625^\circ$, $28,333^\circ$ e $36,526^\circ$, estão presentes em todos os materiais preparados pela técnica de impregnação seca, com baixa intensidade e nenhum aparente alargamento das bases destes picos, demonstrando que ocorreu a formação de cristalitos dentro dos poros do óxido de alumínio moldado. Por outro lado, foi constatado que os picos atribuídos às fases χ e γ continuaram sendo identificados, mesmo no suporte impregnado com 30% de Nb_2O_5 , embora esses sejam de menor intensidade.

Figura 4.20 – Difratogramas de raios X dos suportes da série SuIS, calcinados a 873 K.

Fonte: Autor

Foi observada também uma perda de cristalinidade da alumina nos suportes com teores de 20% e 30% de Nb_2O_5 , este fato podendo ser explicado pela formação de uma

camada de óxido de nióbio sobre a superfície do Al_2O_3 moldado, pois segundo Ziolk (2003), para que seja formada uma monocamada de óxido de nióbio em uma determinada superfície são necessários 5 átomos de Nb por nm^2 , sendo que no caso do suporte ALM1-b seria necessária uma porcentagem mássica de cerca 16% de Nb_2O_5 para a formação desta monocamada; logo, é possível atribuir a diminuição da cristalinidade dos suportes com teores de 20% e 30%, à formação de uma camada de Nb_2O_5 de baixa cristalinidade e, ainda, ao ataque ácido da solução impregnante de NbCl_5 ao suporte Al_2O_3 moldado, durante as sucessivas impregnações.

A Figura 4.21 apresenta os resultados de caracterização dos suportes da série SuIS, empregando a microscopia eletrônica de varredura, com ampliações de 50 e 1000 vezes.

Diferentemente do que ocorreu com os suportes da série SuIU (Figura 4.17), as micrografias dos suportes SuIS, apresentadas na Figura 4.21, mostram extrudados esferoidizados intactos, com os cristais hexagonais ainda bem formados, sem o surgimento de rugosidade e rachaduras. Porém é perceptível a formação de uma camada superficial com aspecto não cristalino à medida que o teor de Nb_2O_5 foi aumentando. Estas observações constataam que o ataque ácido sofrido pelo óxido de alumínio moldado foi menos intenso na metodologia por impregnação seca do que pela metodologia por via úmida, e que a diminuição da cristalinidade dos materiais, como observado por difratometria de raios X, estaria ligada não apenas a presença do óxido de nióbio, mas, também, ao ataque ácido e as sucessivas etapas de calcinação.

Figura 4.21 – Micrografias dos suportes da série SuIS obtidas por MEV, com ampliação de 50 e 1000 vezes.

(continua)

Figura 4.21 - Micrografias dos suportes da série SuIS obtidas por MEV, com ampliação de 50 e 1000 vezes (conclusão)

A Tabela 4.17 apresenta os resultados de densidade por picnometria a hélio e da resistência mecânica à compressão dos materiais da série SuIS.

Tabela 4.17 – Picnometria a hélio, dinamometria e densidade teórica dos suportes da série SuIS, calcinados a 873 K

Suporte	Densidade	Densidade teórica	R.M. (N.mm ⁻¹)
Nb ₂ O ₅	5,05 ± 0,05	5,12	3,6 ± 0,8
AlM1-b	3,31 ± 0,02	3,30	7,4 ± 1,2
Su10IS	3,46 ± 0,03	3,48	8,4 ± 1,1
Su20IS	3,59 ± 0,03	3,66	10,6 ± 1,5
Su30IS	3,68 ± 0,01	3,77	12,1 ± 1,1

O aumento da densidade com a crescente deposição de Nb_2O_5 sobre o suporte ALM1-b era esperado e os resultados obtidos são coerentes com as médias ponderadas entre os valores teóricos do Al_2O_3 e do Nb_2O_5 na fase TT. As pequenas diferenças observadas podem ser atribuídas a uma pequena porção de poros fechados, gerados durante a impregnação.

Já o crescente aumento da resistência mecânica pode ser atribuído, principalmente, à densificação dos materiais, evidenciada pela diminuição da porosidade devida aos repetidos tratamentos térmicos sofridos entre as etapas de impregnações, o que fez com que os suportes ficassem mais densos, como foi constatado pelas severas diminuições de área específica (de $145 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para $55 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) e do volume total de poros (de $0,33 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ para $0,17 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$).

4.3.3 Suportes preparados pelo método de coprecipitação dos precursores (SuCO)

Com o objetivo de se obter um material que apresentasse o óxido de nióbio bem distribuído por toda a massa de Al_2O_3 , foi avaliada a metodologia de preparo dos precursores dos óxidos por coprecipitação. Ao se iniciar a precipitação dos cristais de trihidróxido de alumínio, foram adicionados 400 mL de solução de oxalato de nióbio amoniacal, com concentrações adequadas para a obtenção dos teores pré-estabelecidos. O volume de 400 mL foi estipulado tendo em vista que o reator utilizado é de 1 litro e para a síntese de gibsite são empregados cerca de 600 mL de solução de aluminato de sódio. A descrição desta metodologia consta no item 3.2.3.3.

Com o objetivo de saber quanto de óxido de nióbio seria formado a partir do lote recebido de oxalato de nióbio amoniacal (ANO), foi realizada uma análise em termobalança do oxalato de nióbio amoniacal, empregando uma taxa de aquecimento de 2 K/min até 998 K sob fluxo de argônio contendo 20% de oxigênio.

Os eventos térmicos observados na Figura 4.22, obtidos pela análise termogravimétrica, encontram-se bem próximos aos resultados apresentados por Su et al. (2009), uma vez que os mesmos são influenciados pela taxa de aquecimento. A perda de massa de 16,6%, ocorrida entre 302 K e 418 K é atribuída à liberação da água de hidratação, acompanhada pela maior absorção de calor em 384 K . Já a perda subsequente de massa de 48,7% é devida à decomposição do oxalato e à liberação da amônia,

acompanhada por um pico de fluxo de calor em 508 K, restando apenas óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Por fim, a perda de cerca de 4% de massa é atribuída à formação do óxido de nióbio anidro, ocorrendo transição da fase de baixa cristalinidade (ácido nióbico) para a fase pseudo-hexagonal, esta mais organizada, ocasionando, assim, o pico de fluxo exotérmico em 838 K (SU et al., 2009). Estes mesmos resultados foram reportados por Brayner e Bozon-Verduraz (2003).

Figura 4.22 – Termogravimetria do precursor oxalato de nióbio amoniacal (ANO).

Fonte: Autor

Para a preparação dos suportes pelo método de coprecipitação foi considerado que para cada grama de oxalato de nióbio amoniacal, cerca de 0,3 g de óxido de nióbio são formados. Com isso, foram preparadas três soluções de oxalato de nióbio amoniacal com concentrações mostradas na Tabela 4.18, de tal forma que após o tratamento térmico de calcinação os teores de Nb_2O_5 desejados fossem alcançados.

Tabela 4.18 – Parâmetros empregados nas preparações dos suportes da série SuCO

Teor teórico de Nb ₂ O ₅ (%)	Massa de sal de ANO (g)	Concentração (g.mL ⁻¹)
10	30,73	0,08
20	69,22	0,17
30	118,52	0,30

Seguindo a metodologia de preparo descrito no item 3.2.3.3, as soluções finais apresentaram uma coloração branca, bem diferente das soluções normalmente obtidas ao final da síntese de gibsita. As soluções foram filtradas a vácuo e os sólidos retidos foram lavados com água destilada e secados em estufa a 333 K. Os suportes obtidos nestas sínteses foram nomeados de Pre10CO, Pre20CO e Pre30CO e antes que fosse dada continuação à preparação, partes desses materiais foram calcinadas sob fluxo de ar a 873 K e caracterizadas por ICP-AES, volumetria de nitrogênio e MEV.

Os resultados obtidos pela análise de emissão atômica (ICP-AES) são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Análises elementares obtidas por ICP-AES dos suportes da série PreCO.

Suporte	Teor teórico de Nb ₂ O ₅ (%)	Teor real de Nb ₂ O ₅ (%)
Pre10CO	10	1,7
Pre20CO	20	9,5
Pre30CO	30	24,6

É possível constatar na Tabela 4.19 que grande parte do oxalato de nióbio amoniacal adicionado permaneceu solúvel, não sendo retida no precipitado quando da filtração a vácuo. No entanto, à medida que a concentração de ANO foi sendo aumentada houve um crescente deslocamento do equilíbrio de ANO_{solubilizado} para ANO_{precipitado}, fazendo com que os teores reais de óxido de nióbio, medidos por ICP-AES, se aproximassem cada vez mais dos valores pré-determinados.

Os suportes, após calcinação a 873 K, foram então caracterizados por volumetria de nitrogênio. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Volumetria de nitrogênio dos suportes da série PreCO, calcinados a 873 K.

Suporte	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)	Volume de poros entre 20 e 200 Å (cm ³ .g ⁻¹)
Nb ₂ O ₅	15	113	0,05
χ-Al ₂ O ₃	147	62	0,24
Pre10CO	205	37	0,23
Pre20CO	218	36	0,25
Pre30CO	168	37	0,21

A Tabela 4.20, para fins de comparação, apresenta além das principais características dos suportes da série SuCO, aquelas do óxido de alumínio (χ) preparado a partir do precursor gibsita calcinada a 873 K, sem misturação com bohemita, e as do óxido Nb₂O₅ preparado a partir do precursor óxido de nióbio hidratado.

É possível constatar que mesmo nos suportes Pre10CO e Pre20CO, nos quais os teores de Nb₂O₅ foram apenas de 1,7% e 9,5%, respectivamente, houve um grande aumento de suas áreas específicas em comparação com os materiais de referência. Tal fato pode ser melhor explicado quando observadas as micrografias destes materiais mostradas na Figura 4.23.

Figura 4.23 – Micrografias dos suportes da série SuCO calcinados a 873K obtidas por MEV, com ampliação de 5000 vezes.

Fonte: Autor

É possível constatar que, quando o teor de oxalato de nióbio amoniacal coprecipitado é muito baixo, cristais de gibsita são identificados; no entanto, para teores

maiores de ANO, os precipitados não apresentaram os cristais hexagonais necessários para obtenção de suportes com estrutura macroporosa.

A interferência na formação dos cristais de gibsita pode ser explicada devido à diminuição da razão alumínio/sódio em solução (SONTHALIA et al., 2013), ou ainda pela presença dos íons oxalatos, como reportado por Seyssiecq et al. (1999), que adicionaram pequenas concentrações de ácido oxálico (20 mmol.L^{-1}) à solução de aluminato de sódio e os cristais obtidos durante a cristalização da gibsita passaram de uma morfologia hexagonal para tabular.

Com o objetivo de dar continuidade a metodologia, foi selecionado o suporte Pre20CO e realizados as etapas de autoclavagem, moldagem, esferoidização e calcinação a fim de verificar as suas propriedades texturais e morfológicas.

O material final foi nomeado Su10CO e caracterizado por volumetria de nitrogênio, porosimetria de mercúrio, resistência mecânica à compressão, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e picnometria a hélio.

A Figura 4.24 apresenta as micrografias do suporte Su10CO, onde se pode constatar que o material não apresentou uma rugosidade acentuada, que seria indicativa de macroporosidade, esta ultima não tendo sido identificada mesmo com a utilização de maiores ampliações.

Figura 4.24 – Micrografias do suporte Su10CO obtidas por MEV, com ampliações de 50 e 2000 vezes

Fonte: Autor

A ausência de macroporos é comprovada por porosimetria de Hg, cujo resultado é apresentado na Figura 4.25 e Tabela 4.21. Este suporte apresentou apenas mesoporosidade como analisada por volumetria de nitrogênio.

Tabela 4.21 – Volumetria de nitrogênio e porosimetria de Hg do suporte Su10CO, calcinado a 873 K.

Suporte	Área específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros ($\text{\AA}$)	Volume de poros entre 20 e 200 $\text{\AA}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume de poros entre 200 e 100.000 $\text{\AA}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
Su10CO	213	51	0,27	0

O resultado de porosimetria chama a atenção pela completa inexistência de poros com diâmetros entre 200 $\text{\AA}$ e 100.000 $\text{\AA}$, que corresponderiam a macroporos e mesoporos de grandes diâmetros. Essa ausência pode ser atribuída à coesão das pequenas partículas do material, facilitando a aglutinação e, ainda, ao predomínio da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no suporte final, esta de baixa cristalinidade, como demonstrado por difratometria de raios X (Figura 4.26).

Figura 4.25 – Comparação dos resultados de porosimetria de Hg do suporte Su10CO, calcinado a 873 K, e dos óxidos AIM1-a e Nb_2O_5

Fonte: Autor

Os resultados de densidade e resistência mecânica à compressão do suporte Su10CO foram de 3,47 e $3,0 \pm 0,4 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$, respectivamente. Desta forma, é possível

constatar que embora o método de preparação de suporte $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ por coprecipitação resultou em um material com alta área específica, o mesmo não apresentou macroporosidade e resistência mecânica à compressão, propriedades necessárias para aplicação em propulsores.

Na Figura 4.26 é apresentado o difratograma de raios X do suporte Su10CO.

Figura 4.26 – Difratograma de raios X do suporte Su10CO calcinado a 873 K.

Fonte: Autor

A análise por difratometria de raios X permite concluir que, da mistura de grandes teores de oxalato de nióbio amoniacal à solução de aluminato de sódio, o material resultante da coprecipitação mostrou-se com pouco grau de cristalinidade. É possível supor que nas condições utilizadas nestas preparações dos suportes, formou-se basicamente pseudo bohemita, que após calcinação (Figura 4.26) apresentou apenas picos relativos à fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, fase esta, segundo o diagrama da Figura 2.5, formada pela calcinação da bohemita.

4.3.4 Suportes preparados pelo método de mistura física dos precursores autoclavados (SuMF)

A fim de se manter nos suportes constituídos por Al_2O_3 e Nb_2O_5 a estrutura cristalina hexagonal da gibbsita, que promove a macroporosidade do suporte e, ainda,

adicionar as propriedades do óxido de nióbio, foi utilizada a metodologia de mistura física dos precursores autoclavados, descrita no item 3.2.3.4. Para a obtenção destes suportes foi utilizado o ácido nióbico HY-340, o mesmo empregado na obtenção do material Nb_2O_5 , e que, por ser amorfo, foi empregado como ligante nos suportes preparados na série mistura física (SuMF)

Os suportes, após calcinação a 873 K, foram caracterizados por volumetria de nitrogênio, intrusão de mercúrio, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, picnometria a hélio e resistência mecânica à compressão. Os resultados foram comparados com os materiais de referência Nb_2O_5 e AIM2.

Na Tabela 4.22 são apresentados os resultados de ICP-AES, na qual é possível verificar que os teores reais apresentaram-se próximos aos valores pré-determinados.

Tabela 4.22 – Análises elementares obtidas por ICP-AES dos suportes da série SuMF.

Suporte	Teor teórico de	Teor real de
	Nb_2O_5 (%)	Nb_2O_5 (%)
Su10MF	10	9,9
Su20MF	20	20,1
Su30MF	30	28,6

Na Tabela 4.23 são apresentados os resultados obtidos por volumetria de nitrogênio e na Figura 4.27 constam os gráficos de distribuição de poros e as isotermas de adsorção-dessorção.

Tabela 4.23 – Volumetrias de nitrogênio dos suportes da série SuMF, calcinados a 873 K

Suporte	Área	Diâmetro médio	Volume de poros
	específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	de poros ($\text{\AA}$)	entre 20 e 200 $\text{\AA}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
Nb_2O_5	15	113	0,05
AIM2	141	70	0,25
Su10MF	128	51	0,19
Su20MF	137	55	0,19
Su30MF	136	56	0,18

O método de mistura física não levou à introdução de Nb_2O_5 nos poros do óxido de alumínio, uma vez que as áreas específicas dos suportes da série SuMF não são muito

diferentes daquelas da Al_2O_3 moldada (AlM2) e independem dos teores de Nb_2O_5 contidos nesses materiais.

No que se refere ao diâmetro médio de poros e volume de poros medidos, os valores mostraram-se independentes do teor de óxido de nióbio incorporado, mostrando que os valores de volume de poros foram intermediários àqueles dos materiais constituintes das misturas.

Figura 4.27 – Distribuição dos diâmetros de poros (a) e isothermas de adsorção-dessorção (b) obtidos por volumetria de nitrogênio dos suportes da série SuMF, calcinados a 873 K.

Fonte: Autor

Na Figura 4.27 é possível observar a influência da presença de teores crescentes de óxido de nióbio nos suportes da série SuMF, no que se refere à diminuição dos diâmetros médios de poros em relação àquele do óxido de alumínio moldado, enquanto que as isotermas são do tipo IV, correspondente a materiais mesoporos, com histerese do tipo H1, iguais às do suporte de referência AIM2. Logo, a presença dos poros cilíndricos regulares com extremidades abertas pode ser atribuída em grande parte à γ - Al_2O_3 .

A bimodalidade apresentada pelos materiais Su20MF e Su30MF, como é possível verifica na distribuição de diâmetro de poros da Figura 4.27 a, pode ser atribuída à presença de regiões distintas, hora contendo apenas óxido de alumínio, hora contendo apenas óxido de nióbio.

A Figura 4.28 e a Tabela 4.24 apresentam os resultados obtidos por porosimetria de mercúrio para os suportes da série SuMF

Figura 4.28 – Porosimetria de Hg dos suportes da série SuMF, calcinados a 873 K.

Fonte: Autor

É possível observar na Figura 4.28, para diâmetros de poros entre 200 Å a 100.000 Å, correspondentes a macroporos e mesoporos de grandes diâmetros, que o suporte Su10MF apresenta maior volume macroporoso entre os suportes da série SuMF. Além disso, os macroporos do suporte Su10MF estão concentrados em uma faixa de diâmetros maiores, em torno de 10500 Å, diferentemente do que ocorre com os outros dois suportes. Tal fato pode ser atribuído à menor porcentagem mássica do ligante utilizada

durante a preparação, permitindo maior espaçamento entre os cristais de $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, os principais responsáveis pela macroporosidade, levando assim a maiores valores dos diâmetros de macroporos e volume poroso, como apresentado na Tabela 4.24.

É importante salientar que a distribuição de poros do óxido de nióbio moldado corresponde àquela de um material mássico não sendo, portanto, a mesma do Nb_2O_5 misturado com óxido de alumínio que, como mostrado na difração de raios X (Figura 4.29), a cristalinidade do Nb_2O_5 obtida na série SuMF é diferente daquela do suporte Nb_2O_5 .

Na Tabela 4.24 são apresentados os resultados de porosidade dos suportes da série SuMF, obtidos por porosimetria de mercúrio e volumetria de nitrogênio.

Tabela 4.24 – Volumetrias de nitrogênio (20 a 200 Å), porosimetrias de Hg (200 a 100.000 Å) e de volume total de poros (20 a 100.000 Å) dos suportes da série SuMF, calcinados a 873 K.

Suporte	VOLUME DE POROS	VOLUME DE POROS	VOLUME TOTAL DE POROS
	entre 20 e 200 Å ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	entre 200 e 100.000Å ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	entre 20 e 100.000Å ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
Nb_2O_5	0,05	0,19	0,24
AlM2	0,25	0,07	0,32
Su10MF	0,19	0,23	0,42
Su20MF	0,19	0,14	0,33
Su30MF	0,18	0,14	0,32

É possível verificar na Tabela 4.24 que o suporte Su10MF foi o que apresentou o maior volume total de poros ($0,42 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) entre os materiais preparados neste trabalho. O excesso de macroporosidade em materiais tratados termicamente em temperaturas brandas pode levar a materiais com baixos valores de resistência mecânica à compressão, necessitando-se de um controle desta porosidade quando seu emprego requer ambas as características, caso específico da aplicação em propulsão. Por outro lado, os suportes Su20MF e Su30MF, apesar de possuírem um volume de macroporos, duas vezes maior do que aquele do suporte AlM2, apresentam o mesmo volume total de poros daquele do material de referência.

A Figura 4.29 mostra os resultados obtidos por difração de raios X para os suportes da série SuMF. Pelos difratogramas de raios X é possível observar que os três suportes apresentam cristalinidades menores quando comparadas com o óxido de alumínio

moldado AIM2. A fase do óxido de alumínio identificada mais intensamente foi a χ - Al_2O_3 e menos intensa foi a γ - Al_2O_3 . Para atribuição dos picos da fase *chi* foi utilizada a ficha JCPDS 13-0373 e para a fase *gama* foi utilizada a ficha JCPDS 29-0063. No que se refere ao óxido de nióbio, é possível identificar picos de baixíssima intensidade, picos estes que podem ser atribuídos a um óxido de nióbio pseudo-hexagonal.

Figura 4.29 – Difratomogramas de raios X do óxido de alumínio AIM2 e dos suportes da série SuMF, calcinados a 873 K.

Fonte: Autor

Comparando os resultados da Figura 4.29 com aqueles da Figura 4.20, correspondentes aos materiais preparados pelo método de impregnação seca com a solução precursora de NbCl_5 , é possível distinguir claramente que neste ultimo método de

preparação (mistura física) a diminuição dos picos atribuídos ao óxido de alumínio foi devida preponderantemente à diminuição da porcentagem deste material nos suportes SuMF, não tendo ocorrido significativo ataque ácido ao óxido de alumínio como observado nos materiais SuIS.

As micrografias obtidas por MEV dos suportes da série SuMF são apresentadas na Figura 4.30.

Figura 4.30 – Micrografias dos suportes da série SuMF obtidas por MEV, com ampliações de 50 e 1000 vezes.

(continua)

Figura 4.30 – Micrografias dos suportes da série SuMF obtidas por MEV, com ampliações de 50 e 1000 vezes (conclusão).

Fonte: Autor

Nelas é possível observar que os grãos esferoidizados do suporte Su10MF apresentam muito mais macroporos do que os suportes Su20MF e Su30MF. Esta constatação visual está de acordo com os resultados obtidos por porosimetria de Hg, mostrados na Figura 4.28 e na Tabela 4.24.

As micrografias com ampliações de 2000 vezes focalizam macroporos, onde é possível visualizar alguns cristais hexagonais. Nas imagens do suporte Su10MF é possível melhor visualizar estes cristais devido ao menor teor de ligante. Já para as micrografias do suporte Su20MF e Su20MF os mesmos cristais estão presentes, porém recobertos por um material menor cristalino.

A Tabela 4.25 apresenta os resultados de densidade obtidos por picnometria a hélio e aqueles de resistência mecânica à compressão, para os suportes da série SuMF.

Os resultados de densidade mostraram-se anômalos, pois praticamente não há variação com o aumento do teor de Nb_2O_5 nos suportes da série SuMF.. As densidades medidas e teórica do suporte Su10MF são praticamente idênticas, no caso dos suportes Su20MF e Su30MF as densidades medidas são aproximadamente 4,6% e 7,3% inferiores às densidades teóricas, respectivamente. Tais discrepâncias podem ser explicadas pela obstrução de parte dos poros do óxido de alumínio moldado pelos teores crescentes de Nb_2O_5 que a ele se ligam.

Tabela 4.25 – Picnometrias a hélio, dinamômetros e densidades teóricas dos suportes da série SuMF, calcinados a 873 K.

Suporte	Densidade	Densidade teórica	R.M. (N.mm⁻¹)
Nb ₂ O ₅	5,05 ± 0,05	5,12	3,6 ± 0,8
Al ₂ O ₃	3,28 ± 0,03	3,30	7,0 ± 1,1
Su10MF	3,47 ± 0,01	3,48	5,3 ± 0,7
Su20MF	3,46 ± 0,04	3,66	9,8 ± 1,3
Su30MF	3,53 ± 0,02	3,77	8,3 ± 1,3

Efetivamente, na Figura 4.27 (a), foi mostrada a diminuição dos diâmetros de mesoporos do suporte provocada pela mistura entre Al₂O₃ e teores crescentes de óxido de nióbio. A discussão dos resultados da Figura 4.28, obtidos por porosimetria de Hg, mostraram que o suporte Su10MF apresentou uma distribuição de seus macroporos em uma faixa de diâmetros muito elevada, indicando que nesse material o óxido de nióbio estaria mais independente da gibbsita, diminuindo assim seu papel de ligante, o que explicaria o resultado de densidade obtido por picnometria a hélio e, ainda, a baixa resistência mecânica à compressão.

No que se refere aos suportes Su20MF e Su30MF, os maiores teores de óxido de nióbio de baixa cristalinidade neles contidos, provocaram um efeito ligante pronunciado, apresentando o seu máximo para o teor de 20%. Este fato pode ser explicado devido a uma maior interação entre os precursores autoclavados sendo que, após calcinação, os óxidos resultantes se apresentaram coesos; porém, teores mais elevados (30% m/m de Nb₂O₅), a contribuição da baixa resistência do Nb₂O₅ tornou-se relevante, fazendo com que a resistência mecânica à compressão sofresse redução de seu valor.

4.3.5 Comparação das principais características apresentadas pelos suportes preparados pelas quatro diferentes metodologias utilizadas

Dos quatro métodos de preparação de suportes constituídos por óxido de nióbio e óxido de alumínio empregados neste trabalho, foi constatado que:

- -O método de impregnação úmida provocou um forte ataque ácido ao óxido de alumínio moldado, devido ao longo tempo de sua exposição à solução de impregnação, comprometendo a sua morfologia e a sua resistência mecânica à compressão;
- -O método de coprecipitação levou a materiais contendo teores de óxido de nióbio inferiores aos teores teóricos previstos e, ainda, à obtenção de suporte sem macroporosidade e com baixa resistência mecânica à compressão;
- -Pelo método de impregnação seca foi verificada uma forte queda da área específica e do volume de mesoporos com o crescente aumento dos teores de óxido de nióbio, porém os diâmetros de mesoporos foram mantidos e a sua macroporosidade não foi fortemente afetada, indicando um recobrimento do óxido de alumínio moldado por óxido de nióbio, preferencialmente nos poros mais estreitos, crescente com o aumento do teor de Nb_2O_5 , sem que os poros fossem obstruídos.
- -O método de mistura física dos precursores autoclavados levou à obtenção de suportes com propriedades mais promissoras entre os métodos empregados neste trabalho, visto que mesmo com o crescente aumento dos teores de Nb_2O_5 , foi observada uma crescente interação entre os óxidos, obtendo-se grandes volumes de macroporos, sem afetar os valores de área específica e de volume de mesoporos do óxido Al_2O_3 , o que resultou em um acentuado aumento da resistência mecânica à compressão quando o teor de Nb_2O_5 foi igual ou superior ao 20% (m/m).

Além destas constatações, a comparação destes materiais deve levar em consideração as principais características que um suporte destinado à utilização em micropropulsão a monopropelente deve apresentar:

1. Alta área específica, necessária a dispersar altos teores de metal suportado, na forma de partículas nanométricas;
2. Altos valores de volume específico de meso e macroporos interligados, de tal forma a favorecer a difusão dos gases gerados pela decomposição da hidrazina a altas temperaturas e pressões; e
3. Elevada resistência mecânica à compressão, de forma a evitar o fracionamento e pulverização dos grãos esferoidizados do catalisador, que

podem ocorrer durante os acionamentos do propulsor, quando fortes variações de pressão são exercidas em algumas dezenas de milissegundos.

A Tabela 4.26 resume os valores dessas características essenciais apresentados pelos suportes preparados neste trabalho.

Tabela 4.26 – Comparação dos resultados de área específica, volumes de meso e macroporos e resistência mecânica à compressão dos suportes preparados.

Suporte	Área específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume de poros ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)		R.M. ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$)
		$0 < \phi \leq 200 \text{ \AA}$	$200 \text{ \AA} < \phi \leq 10^5 \text{ \AA}$	
Nb ₂ O ₅	15	0,05	0,19	$5,0 \pm 1,1$
AlM1-a	140	0,25	0,08	$7,7 \pm 1,0$
AlM1-b	145	0,26	0,07	$7,4 \pm 1,3$
AlM2	141	0,25	0,07	$7,0 \pm 1,1$
Su10IU	126	0,21	0,14	$5,4 \pm 1,1$
Su20IU	115	0,18	0,07	$4,5 \pm 1,5$
Su30IU	112	0,20	0,17	$2,9 \pm 1,3$
Su10IS	114	0,20	0,07	$8,4 \pm 1,1$
Su20IS	77	0,13	0,07	$10,6 \pm 1,5$
Su30IS	55	0,09	0,08	$12,1 \pm 1,1$
Su10CO	213	0,25	0,00	$2,9 \pm 0,4$
Su10MF	128	0,19	0,23	$5,3 \pm 0,7$
Su20MF	137	0,19	0,14	$9,8 \pm 1,3$
Su30MF	136	0,18	0,14	$8,3 \pm 1,3$

Na tabela 4.26 constam também os resultados relativos aos materiais de referência Nb₂O₅, AlM1-a, AlM1-b e AlM2. Comparando as características dos materiais preparados neste estudo é possível constatar que os suportes Su10IS, obtido por impregnação seca, e Su20MF, obtido por mistura física dos precursores de Al₂O₃ e Nb₂O₅ autoclavados, são aqueles que mais se aproximam do suporte Al₂O₃ atualmente empregado na propulsão e,

consequentemente, foram selecionados para ser avaliados em um propulsor de 5 N, na sequência deste trabalho

4.4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE IRÍDIO SUPORTADOS NOS MATERIAIS SU10IS E SU20MF.

Selecionados os suportes que apresentaram as melhores características para o emprego em sistemas propulsivos, foi efetuada a impregnação dos mesmos com solução de ácido hexacloroirídico, segundo a metodologia descrita no item 3.2.4.

Os teores teóricos de Ir utilizados foram de 20% m/m com o suporte Su10IS e de 30% m/m com o suporte Su20MF. Tais teores foram escolhidos de tal forma a não serem excessivamente superiores aos teores de óxido de nióbio existentes nos suportes, permitindo assim verificar uma possível participação do óxido de nióbio nas reações de decomposição catalítica da hidrazina e da amônia.

Para atingir o teor teórico de 20% m/m de Ir foram necessárias 4 impregnações sucessivas, cada uma delas seguida pelos tratamentos térmicos de secagem e de redução sob H_2 ; no caso do teor teórico de 30% m/m de Ir, foi necessário efetuar 6 impregnações sucessivas. A tabela 4.27 apresenta os teores reais de irídio impregnados sobre os suportes, os quais foram determinados por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES).

Tabela 4.27 – Teores reais de irídio nos catalisadores determinados por ICP-AES.

Suporte	Teores de irídio	
	Teórico	Real
Su10IS	20,0	19,7
Su20MF	30,0	27,2

Os resultados dos teores reais de irídio nos suportes selecionados mostram que o irídio foi incorporado aos suportes e em função desses teores reais, os catalisadores foram denominados CAT-20Ir e CAT-27Ir.

O desvio encontrado para o catalisador CAT-27Ir entre o teor teórico e o teor real de irídio pode ser atribuído à incompleta sorção da solução de impregnação pelo suporte Su20MF. Tal problema se deve ao fato de que no decorrer das impregnações sucessivas,

um teor cada vez maior do metal é depositado, diminuindo gradativamente o volume de poros do suporte e, conseqüentemente, reduzindo também o volume empregado da solução do precursor metálico. Essa queda do volume poroso foi constatada por volumetria de nitrogênio, cujos resultados são mostrados na Tabela 4.28 e na Figura 4.31.

Tabela 4.28 – Volumetrias de nitrogênio dos catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir e de seus respectivos suportes.

Material	%Ir	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio de poros (Å)
Su10IS	-	114	0,20	62
CAT-20Ir	19,7	80	0,11	56
Su20MF	-	137	0,19	55
CAT-27Ir	27,2	94	0,11	37

Figura 4.31 – Distribuição dos diâmetros de poros obtidas por volumetria de nitrogênio dos catalisadores CAT-20Ir (a) e CAT-27Ir (b) e de seus respectivos suportes.

Fonte: Autor

A Tabela 4.28 apresenta de forma quantitativa os parâmetros de caracterização afetados pela impregnação dos suportes com altos teores em massa de metal irídio. Os resultados demonstram a queda dos valores de área específica, volume de poros e a redução do diâmetro médio de poros, entre 20 a 200 Å, dos catalisadores preparados.

Na Figura 4.31 são apresentadas as distribuições de diâmetros de poros dos materiais antes e após impregnação com irídio. Pelos resultados é possível verificar a mudança da distribuição de poros, na qual ficou evidentes que a distribuição do metal sobre os suportes foi diferenciada. Para o catalisador CAT-20Ir o preenchimentos dos poros foi mais homogênea, sem que houvesse uma mudança muito acentuada do diâmetro médio de poros. Já para o material CAT-27Ir, o comportamento foi mais heterogêneo, ocorrendo um preenchendo preferencial dos poros de maiores diâmetros, diminuindo o valor do diâmetro médio de poros.

A Tabela 4.29 e a Figura 4.32 apresentam os resultados de porosimetria de Hg dos catalisadores preparados e dos seus respectivos suportes.

Tabela 4.29 – Volumetrias de nitrogênio (20 a 200 Å), porosimetrias de Hg (200 a 100.000 Å e volume de poros total (20 a 100.000 Å) dos catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir e de seus respectivos suportes.

Suporte	Volume de poros entre 20 e 200 Å (cm ³ .g ⁻¹)	Volume de poros entre 200 e 100.000Å (cm ³ .g ⁻¹)	Volume total de poros entre 20 e 100.000 Å (cm ³ .g ⁻¹)
Su10IS	0,20	0,07	0,27
CAT-20Ir	0,11	0,06	0,16
Su20MF	0,19	0,14	0,33
CAT-27Ir	0,11	0,12	0,23

Figura 4.32 – Porosimetria de Hg dos catalisadores CAT-20Ir (a) e CAT-27Ir (b) e de seus respectivos suportes.

Com o objetivo de caracterizar o metal depositado nos catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir e comparar os resultados obtidos com os dos catalisadores utilizados como referência neste trabalho (Shell 405 e LCP-33R), foi empregada a técnica de volumetria de hidrogênio, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.30.

Tabela 4.30 – Volumetrias de hidrogênio dos catalisadores Shell 405, LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir.

Catalisador	Shell 405	LCP-33R	CAT-27Ir	CAT-20Ir
Teor de Ir (%)	30	33	27	20
Quimissorção de H ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	341,9	335,3	207,8	120,3
Nº de sítios específico (g^{-1})	$41,2 \times 10^{19}$	$40,4 \times 10^{19}$	$27,3 \times 10^{19}$	$16,8 \times 10^{19}$
Dispersão (%)	44	39	29	23
Área metálica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	31,5	30,9	19,2	11,1
Diâmetro médio de partícula (Å)	21,2	23,8	31,4	40,2

Tais resultados estão diretamente relacionados com a quimissorção de hidrogênio sobre o irídio, uma vez que o óxido de nióbio não se reduz a 673 K, pois em caso contrario o nióbio metálico poderia contribuir com o volume quimissorvido.

Os resultados obtidos por volumetria de hidrogênio dos catalisadores CAT-27Ir e CAT-20Ir demonstram uma diminuição do volume de hidrogênio quimissorvido com a diminuição do teor de metal, comportamento este que já era esperado. No entanto, a queda da dispersão e consequentemente a diminuição da área metálica e aumento do diâmetro de partículas, revelam um comprometimento acentuado da dispersão do metal sobre o suporte, uma vez que eram esperados valores de dispersão maiores para os teores menores de irídio.

Lin et al. (2005) constataram que a dispersão de irídio sobre óxido de alumínio mostrou-se muito superior do que aquela sobre óxido de silício. É amplamente conhecido que a adsorção de átomos ou partículas metálicas sobre um suporte óxido poder ser fixa ou móvel. Os autores em questão evidenciaram que as partículas de irídio sobre óxido de alumínio permanecem fixas durante os tratamentos de redução. Assim, é possível supor que durante as impregnações, o precursor de irídio seja adsorvido tanto sobre o óxido de alumínio quanto sobre o óxido de nióbio e, durante as reduções, partículas de irídio depositadas sobre o óxido de nióbio seriam móveis e migrariam para a superfície do óxido de alumínio, levando ao aumento do diâmetro médio das partículas e, consequentemente, a

uma diminuição do número de μmols de hidrogênio quimissorvido dissociativamente por unidade de massa do catalisador.

A influência da presença do óxido de nióbio sobre a dinâmica de deposição do metal sobre a superfície, levando o irídio a se depositar preferencialmente sobre o óxido de alumínio, foi confirmada pelos resultados de microscopia eletrônica de transmissão e de espectrometria de dispersão de elétrons (MET/EDS), efetuadas na Université Pierre et Marie Curie (Paris).

Tal dinâmica se diz respeito ao sítio OH da superfície da alumina, uma vez que tal material apresenta um caráter anfótero, que em meio ácido, igual ao da solução de impregnação do irídio, que reagiria com os íons IrCl_6^{-2} e reduziria para a formação de IrCl_6^{-3} na superfície (CUNHA, 1995). Portanto com a adição do óxido de nióbio, um material com caráter ácido, o óxido de alumínio, tais sítios OH foram recobertos, diminuindo sua densidade de sítios superficiais, ao mesmo tempo em que sítios ácidos de óxido de nióbio foram introduzidos na superfície do material.

Os resultados de caracterização da fase metálica presente nos catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir, obtidos por MET/EDS, são apresentados nas Figuras 4.33 a 4.37.

Pela análise de MET/EDS dos catalisadores CAT-27Ir e CAT-20Ir, foi possível constatar que em ambos os casos, as partículas de irídio apresentaram pequenas dimensões e forma hexagonal, como mostrado na micrografia com ampliação de $8,0 \times 10^5$, Figura 4.33.

Figura 4.33 – Micrografia do catalisador CAT-20Ir com ampliação de $8,0 \times 10^5$ obtidas por MET/EDS.

Fonte: Autor.

A forma hexagonal das partículas de irídio é típica deste metal, quando este se encontra depositado sobre óxido de alumínio e que, segundo Cunha, 1995, é devida a um crescimento epitaxial das partículas de irídio sobre Al_2O_3 .

As determinações do diâmetro médio e da distribuição dos diâmetros das partículas de irídio de cada catalisador foram efetuadas analisando 4 micrografias com ampliações de $1,5 \times 10^5$ vezes. Para tanto, cerca de 1000 partículas tiveram suas dimensões medidas, utilizando a equação:

$$\overline{d_p} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (21)$$

onde n_i = número de partículas apresentando o diâmetro d_i .

A equação aqui apresentada é recomendada no caso de partículas na forma de placas ou semiesferas, sendo esta ultima tradicionalmente aceita no caso de catalisadores $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A Figura 4.34 apresenta os histogramas e os diâmetros médios das partículas de irídio nos catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir, determinados por MET.

Figura 4.34 – Histogramas de distribuição dos diâmetros e diâmetro médio das partículas de irídio dos catalisadores CAT-20Ir (a) e CAT-27Ir (b), obtidos por MET/EDS.

Diâmetro médio de partículas d_p : 43,5 Å
Fonte: Autor

Diâmetro médio de partículas d_p : 33,2 Å

Os resultados de diâmetro médio de partícula para ambos os catalisadores confirmam os resultados obtidos por volumetria de H_2 , mostrando que as partículas de irídio depositadas sobre os suportes de óxido de alumínio contendo óxido de nióbio apresentam diâmetros médios de partículas bem superiores aos dos catalisadores Shell 405 e LCP-33R, cerca de 43 Å para o catalisador contendo 10% de óxido de nióbio impregnado no óxido de alumínio e 33 Å para o catalisador CAT-27Ir, contra 21 Å de diâmetro médio de partícula para o Shell 405 e 24 Å para o LCP-33R.

É interessante comparar estes histogramas com aqueles determinados por Cunha e Cruz (2002) para os catalisadores R400_{21,0} e R400_{27,3}, por apresentarem teores de irídio de 21 % e 27,3% respectivamente, próximos aos preparados neste trabalho, os quais são apresentados na Figura 4.35. Os catalisadores R400_{21,0} e R400_{27,3} (21,0% Ir/Al₂O₃ e 27,3% Ir/Al₂O₃) foram preparados empregando a metodologia de impregnações secas sobre uma gama-alumina (Harshaw – 260 m².g⁻¹) com solução de H₂IrCl₆. No trabalho, os autores utilizaram 2 etapas de impregnação seca consecutivas para preparar o catalisador R400_{21,0} e 3 etapas para a preparação do R400_{27,3}. Após cada etapa de impregnação, os materiais foram reduzidos a 673 K, sob fluxo de H₂. Os catalisadores preparados por esses autores apresentaram diâmetro médio de partículas de 24 e 28 Å, e dispersão de 50% e 47%, respectivamente.

Figura 4.35 – Histogramas de distribuição dos diâmetros das partículas de irídio nos catalisadores R400_{21,0} e R400_{27,3}, determinados por MET.

Fonte: adaptado de Cunha e Cruz (2002)

Com isso, é possível constatar que a presença do óxido de nióbio em catalisadores de irídio suportado em óxido de alumínio interfere na dispersão da fase metálica, diminuindo-a e, conseqüentemente, aumentando o diâmetro médio das partículas. Tal fato pode ser imputado à deposição preferencial do metal irídio sobre o óxido de alumínio.

Realizando uma primeira análise dos materiais por MET/EDS (Figuras 4.36), foi verificado que as micrografias que apresentavam regiões contendo irídio, ao se analisar os espectros emitidos pelas amostras, verificou-se que os sinais relativos aos átomos de nióbio estavam bem baixos, independente dos teores de óxido de nióbio que os materiais apresentavam.

Figura 4.36 – Micrografias com ampliação de $1,5 \times 10^5$ dos catalisadores CAT-20Ir (a) e CAT-27Ir (b) e espectros de dispersão de elétrons obtidos por MET/EDS.

(continua)

Figura 4.36 – Micrografias com ampliação de $1,5 \times 10^5$ dos catalisadores CAT-20Ir (a) e CAT-27Ir (b) e espectros de dispersão de elétrons obtidos por MET/EDS (conclusão)

Fonte: Autor

A fim de comprovar a deposição preferencial do irídio sobre o óxido de alumínio, foi realizado um estudo mais apurado do catalisador CAT-27Ir (Figura 4.37), uma vez que este catalisador apresenta elevados teores de óxido de nióbio e de irídio. Para tanto, foram obtidos espectros de EDS pontuais em diversas regiões das micrografias, onde a presença do irídio apresentava-se relevante.

Os resultados obtidos mostraram: um predomínio de regiões com as presenças de irídio e alumínio e regiões de irídio, alumínio e traços de nióbio; poucas regiões com as presenças dos três elementos em questão e raras regiões nas quais ocorreram as presenças apenas de irídio e nióbio. Na Figura 4.37, são mostradas micrografias obtidas, no qual os pontos analisados por EDS estão indicados pela letra x e nomeados. Por exemplo, 10-112 indica o ponto 10 na micrografia 112.

Figura 4.37 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, analisadas por espectrômetro de dispersão de elétrons do catalisador CAT-27Ir

Análise de EDS pontual:

10-112: irídio, alumínio e traços de nióbio; 11-112: irídio e alumínio; 12-112: irídio e traços de alumínio; 13-112: irídio e alumínio; 14-112: irídio, alumínio e traços de nióbio;

Análise de EDS pontual:

15-113: irídio, alumínio e traços de nióbio; 16-113: irídio e alumínio; 17-113: irídio, alumínio e traços de nióbio;

(continua)

Figura 4.37 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, analisadas por espectrômetro de dispersão de elétrons do catalisador CAT-27Ir.

Análise de EDS pontual:

25-121: irídio, alumínio e nióbio; 26-121: irídio alumínio e nióbio; 27-121: irídio, alumínio e traços de nióbio;

Análise de EDS pontual:

30-126: irídio predominante; 31-126: irídio e alumínio; 32-126: irídio, alumínio e traços de nióbio; 33-126: irídio e alumínio; 34-126: irídio e alumínio;

(continua)

Figura 4.37 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, analisadas por espectrômetro de dispersão de elétrons do catalisador CAT-27Ir (conclusão).

Análise de EDS pontual:
35-127: irídio e nióbio; 36-127: irídio e alumínio;

Análise de EDS pontual:
15-113: irídio, alumínio e traços de nióbio; 16-113: irídio e alumínio; 17-113: irídio, alumínio e traços de nióbio;

Fonte: Autor

A Figura 4.38 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir, juntamente com aqueles dos seus respectivos suportes, Su10IS e Su20MF. As fichas utilizadas para a caracterização dos catalisadores foram a JCPDS 13-0373 para a fase χ -Al₂O₃, a ficha JCPDS 29-0063 para a fase γ -Al₂O₃, a ficha JCPDS 28-0317 para a Nb₂O₅, e a ficha JCPDS 06-0598 para a fase cúbica do irídio.

Figura 4.38 – Difratogramas de raios X dos catalisadores CAT-20Ir (a) e CAT-27Ir (b) e de seus suportes.

Fonte: Autor

É possível constatar na Figura 4.38 que o processo de impregnações incipientes sucessivas dos suportes com solução do precursor de irídio provocou um ataque ácido nos materiais. A leve acidez da solução de impregnação do precursor de irídio é necessária, por favorecer uma melhor distribuição das partículas de irídio sobre os suportes, sejam eles constituídos exclusivamente por Al₂O₃ ou, neste trabalho, compostos por Nb₂O₅-Al₂O₃.

A forte redução das áreas específicas dos catalisadores CAT-20Ir (80 m².g⁻¹) e CAT-27Ir (94 m².g⁻¹) em relação àquelas dos seus suportes SuIS (114 m².g⁻¹) e Su20MF (137 m².g⁻¹), já apresentada na Tabela 4.28, pode ser imputada à presença do irídio massa total dos catalisadores, uma vez que o CAT-20Ir é constituído por 20% m/m de Ir e por

80% m/m do suporte Su10IS, e o CAT-27Ir é constituído por 27% m/m de Ir e apenas por 73% m/m do suporte Su20MF, suas áreas específicas devidas aos suportes seriam de $0,80 \times 114 = 91 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o CAT-20Ir e para o CAT-27Ir seria $0,73 \times 137 = 100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, valores próximos aos $80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $94 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ obtidos experimentalmente para os respectivos materiais.

Desta forma, conforme mostrado na figura 4.34, o fato de que os valores de diâmetro médio de partículas de irídio serem maiores nos catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir do que nos catalisadores de referência são devidos à:

- Baixa área específica dos suportes nos catalisadores as quais são compartilhadas pelos óxidos de alumínio e nióbio e
- Adsorção limitada do irídio sobre o óxido de nióbio, o que concentra a deposição do metal sobre o óxido de alumínio, provocando, assim, o crescimento de suas partículas.

A Tabela 4.31 apresenta os resultados encontrados por volumetria de nitrogênio e medidas de resistência mecânica à compressão, para os catalisadores CAT-20Ir, CAT-27Ir e para os catalisadores de referência LCP-33R e Shell 405.

Tabela 4.31 – Áreas específicas, volumes de poros, diâmetros médio de poros e resistências mecânicas à compressão para os catalisadores de irídio suportados.

Amostra	Área específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume de poros entre 20 e 200 Å ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (Å)	R.M. (N.mm^{-1})
CAT-20Ir	80	0,11	56	$10,2 \pm 2,3$
CAT-27Ir	94	0,11	47	$14,1 \pm 2,6$
LCP-33R	111	0,15	53	$8,4 \pm 2,8$
Shell 405	106	0,10	38	$5,6 \pm 2,0$

Os resultados mostrados na Tabela 4.31 evidenciam claramente que os catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir possuem maiores resistências mecânicas à compressão do que os catalisadores de referência, o que pode ser atribuído indubitavelmente à presença do óxido de nióbio na composição dos suportes preparados neste trabalho.

Outro fator que pode contribuir para que catalisadores de irídio suportado, a serem empregados na propulsão de satélites, apresentem elevadas resistências mecânicas à compressão é conterem elevados teores metálicos, que formariam uma espécie de carapaça, não apenas facilitando a dissipação de calor, mas também aumentando as resistências mecânicas dos seus suportes.

Efetivamente, isto ocorre no caso do catalisador CAT-27Ir, cuja resistência mecânica à compressão, $14,1 \pm 2,6 \text{ N.mm}^{-1}$, é significativamente superior à do seu suporte, $9,8 \pm 1,3 \text{ N.mm}^{-1}$, o que indica que o irídio foi bem distribuído e dentro dos poros. O mesmo ocorreu com o catalisador CAT-20Ir, cuja resistência mecânica, $10,2 \pm 2,3 \text{ N.mm}^{-1}$, é superior à do seu suporte, $8,4 \pm 1,1 \text{ N.mm}^{-1}$.

4.5 AVALIAÇÃO CATALÍTICA EM BANCADA DOS SUPORTES E CATALISADORES NAS REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÕES DA AMÔNIA E DA HIDRAZINA

Os catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir, assim como os materiais mássicos óxido de alumínio moldado (Al_2O_3), síntese AIM1-a, e o óxido de nióbio moldado (Nb_2O_5), foram empregados nas decomposições da hidrazina e da amônia, em uma unidade de avaliação catalítica (Figuras 3.5 e 3.6). Em ambas reações foram utilizados os catalisadores de referencia Shell 405 e LCP-33R, a fim de se comparar os resultados obtidos com os dos catalisadores preparados neste trabalho e com os dos materiais mássicos.

4.5.1 Decomposição da Amônia (NH_3)

A avaliação da decomposição da amônia na presença dos materiais selecionados seguiu os procedimentos operacionais apresentados no item 3.4.1, ou seja, a decomposição da amônia foi realizada nas temperaturas de 333 K, 393 K, 443 K, 523 K e 753 K, para os catalisadores contendo irídio. No caso dos materiais mássicos (Al_2O_3 e Nb_2O_5), assim como na decomposição térmica, tal avaliação foi efetuada em rampa de aquecimento com 10 K.min^{-1} , da temperatura ambiente até 1098 K.

4.5.1.1 Decomposições térmica e catalítica da amônia sobre Al_2O_3 e Nb_2O_5

Os resultados das reações de decomposição da amônia realizadas em presença de alumina Al_2O_3 (AlM1-a) e de Nb_2O_5 mássico, bem como em regime térmico, neste ultimo caso utilizando o reator vazio, são apresentados na Figura 4.39.

Os resultados apresentados na Figura 4.39 mostraram que a decomposição térmica da amônia tem início a aproximadamente 850 K e, mesmo próximo a 1098 K, não ultrapassa os 30%. A temperatura inicial de decomposição da amônia permanece aproximadamente a mesma em presença da Al_2O_3 e da Nb_2O_5 ; no entanto, é possível observar que o óxido de nióbio apresentou conversão ligeiramente maior que o óxido de alumínio em temperaturas superiores a 873 K. Segundo Li et al (2005) tal diferença poderia ser imputada a uma atividade catalítica, ligeiramente maior com Nb_2O_5 do que com Al_2O_3 .

Figura 4.39 – Decomposição térmica e catalítica da amônia pelos materiais mássicos Al_2O_3 (AlM1-a) e Nb_2O_5 .

Fonte: Autor

A fim de verificar se os resultados apresentados na Figura 4.39 indicam, efetivamente, a participação de sítios ácidos do óxido de nióbio e do óxido de alumínio na decomposição da amônia, a temperaturas superiores a 873 K, decidiu-se utilizar análises por infravermelho da adsorção de piridina.

4.5.1.2 *Análise por FTIR da adsorção de piridina para determinação do número de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted.*

Amostras do óxido de alumínio moldado (AlM2) e do suporte Su20MF foram preparadas na forma de pastilhas, conforme item 3.3.11. A caracterização dessas amostras por quimissorção de piridina acompanhada por FTIR foi efetuada no Laboratório de Reactivité de Surface da Université Pierre et Marie Curie

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.40 e na Tabela 4.32

Figura 4.40 – Espectros de adsorção de piridina obtidos por FTIR para as amostras AlM2 e Su20MF

Fonte: Autor

Como é possível observar nos espectros mostrados na Figura 4.40, as amostras não apresentaram picos a 1545 cm^{-1} , o que indica a ausência de sítios ácidos de Bronsted.

As diferenças entre os resultados encontrados neste trabalho e aqueles relatados por Datka et al. (1992), ver tabela 2.5, são devidas essencialmente aos métodos de preparação dos materiais utilizados nos dois trabalhos. O óxido de alumínio AlM2 foi preparado

utilizando-se das metodologias de autoclavagem, peptização, moldagem, esferoidização e tratamento térmico de calcinação a 873 K durante 5 horas; este suporte apresentou uma área específica de $141 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e um baixo valor de q_H a 423 K ($41,6 \text{ }\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$) assim como sítios ácidos de Lewis de baixa força ácida, uma vez que q_H a 573 K mostrou-se nulo.

Ao contrário, Datka et al. (1992) utilizaram uma alumina comercial com uma área específica de $180 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ após calcinação a 773 K por 16 horas, o que certamente conduziu a um material com uma acidez mais elevada, apresentando q_H a 473 K igual a $199 \text{ }\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$ e sítios ácidos de Lewis com maior força ácida, uma vez que 53% da piridina assim medida permaneceu adsorvida após ser efetuado vácuo a 623 K (Tabela 2.5).

Tabela 4.32 – Valores de acidez de Lewis encontrados nas amostras AIM2 e Su20MF

Amostra	q_H a 423K ($\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$)	q_H a 573K ($\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$)	A_{des}/A_0
AIM2	41,6	0	0
Su20MF	25,3	3,7	15

* $A_{\text{des}}/A_0 = q_H \text{ a } 573 / q_H \text{ a } 423\text{K}$

No caso dos materiais constituídos por óxido de alumínio e óxido de nióbio, as diferenças relativas ao número de sítios de Lewis e à sua força ácida, encontradas nos dois trabalhos em questão, também são certamente devidas aos métodos de preparo utilizados. Comparando os resultados de q_H e de A_{des}/A_0 do material 19% $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnação incipiente (Tabela 2.5) com aqueles do material Su20MF (20% $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$), preparado por mistura física dos óxidos precursores (Tabela 4.32), é evidente que este último método, onde o óxido de nióbio atua como ligante, conduz a um material com poucos sítios ácidos de Lewis.

É importante salientar que, neste trabalho, o objetivo principal foi desenvolver um suporte constituído por óxido de nióbio e óxido de alumínio na forma de grãos esferoidizados e que apresentassem como uma de suas características essenciais ao emprego em propulsão a monopropelente hidrazina, elevada resistência mecânica a compressão. Este objetivo, evidentemente, não foi perseguido no trabalho de Datka et al. (1992).

Os resultados de adsorção de piridina a 573 K, mostrados na Tabela 4.32, evidenciam ser altamente improvável que sítios ácidos de Lewis ainda estejam presentes nos materiais mássicos Al_2O_3 e Nb_2O_5 , a temperaturas superiores a 873 K, e que

participem da reação de decomposição da amônia a essas elevadas temperaturas, como os resultados mostrados na Figura 4.39 poderiam levar a crer.

4.5.1.3 Decomposição da amônia sobre catalisadores de irídio suportados

Como citado anteriormente, a reação de decomposição da amônia foi efetuada em presença dos catalisadores de irídio suportado, utilizando patamares de temperatura entre 333 K e 753 K. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.41

Figura 4.41 – Avaliação catalítica na reação de decomposição da amônia pelos catalisadores Shell 405, LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir

Fonte: Autor

É possível constatar que, na presença de catalisadores contendo irídio, a decomposição da amônia é iniciada em temperaturas muito inferiores àquelas quando esta reação é efetuada sobre os materiais mássicos Al_2O_3 e Nb_2O_5 (temperaturas maiores que 873 K).

Pelos resultados apresentados na Figura 4.41 é possível observar que para os catalisadores de referência utilizados neste trabalho, Shell 405 e LCP-33R, a reação tem

início em temperaturas abaixo de 443 K, com conversão de 90% e 82% respectivamente na temperatura 753 K. Com o catalisador CAT-27Ir, a reação de decomposição inicia-se a 443 K, chegando a uma conversão próxima a 50% na temperatura de 753 K. Por fim, a reação catalisada pelo CAT-20Ir iniciou-se a temperatura próxima a 600 K, superior às dos catalisadores de referência e até mesmo à do catalisador CAT-27Ir, este também contendo óxido de nióbio, e apresentando conversões de apenas 28%, na temperatura de 753 K.

Em virtude desses resultados é possível supor que a decomposição da amônia, por ser uma reação sensível à estrutura, se mostrou dependente dos diâmetros das partículas de irídio, uma vez que um possível papel catalítico do óxido de nióbio somente ocorreria em temperaturas superiores a 873K. A Tabela 4.33 apresenta uma comparação entre os diâmetros médios de partículas de irídio, temperatura de início da reação de decomposição da amônia e conversão a 753 K, para os catalisadores Shell 405, LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir.

Tabela 4.33 – Diâmetros médios das partículas de irídio, temperaturas de início da reação de decomposição da amônia e conversão a 753 K dos catalisadores Shell 405, LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir.

Catalisador	d_p	Temperatura de início da decomposição de NH₃	Conversão de NH₃ a 753 K
Shell 405	21	< 523 K	90%
LCP-33R	24	< 523 K	80%
CAT-27Ir	31	≈ 523 K	50%
CAT-20Ir	40	> 523 K	28%
Folha de irídio ^a	-	> 600 K	-

^a resultado obtido por Wood e Wise (1975)

É interessante comparar estes resultados com os obtidos por Wood e Wise (1975) e Papapolymerou e Bontozoglou (1997) na decomposição da amônia sobre folhas e sobre malhas de irídio metálico, os quais verificaram que a decomposição da amônia sobre estas superfícies ocorre em temperaturas pouco superiores a 600K. Logo, é possível verificar que com o aumento do diâmetro médio de partícula, o catalisador tende a se assemelhar com o metal não suportado, apresentando menor atividade.

4.5.2 Decomposição da hidrazina (N_2H_4)

Os resultados de avaliação catalítica de decomposição da hidrazina sobre os materiais mássicos (Al_2O_3 e Nb_2O_5) preparados neste trabalho, são mostrado na Figura 4.42, assim como aqueles em presença dos catalisadores constituídos por irídio suportado são apresentados na Figura 4.43.

A avaliação da decomposição da hidrazina foi realizada segundo os procedimentos operacionais apresentados no item 3.4.1 e as temperaturas utilizadas nas reações foram de 333K, 393 K, 443K e 523K. As conversões foram medidas nos estados estacionários para cada temperatura.

Para a avaliação dos materiais mássicos (Al_2O_3 e Nb_2O_5), o leito foi constituído por 100% do material (0,5mL), o qual foi tratado termicamente por 2 horas a 473 K sob fluxo de argônio.

Já para a avaliação dos catalisadores, o leito foi constituído por 10 % m/m de material catalítico diluído em óxido de alumínio, com o objetivo de estudar a cinética da reação, mas tal objetivo não foi alcançado devido às altas conversões obtidas com todos os catalisadores, mesmo com tempos de contatos pequenos. Portanto, o tempo de contato selecionado foi de 1 s, por permitir resultados mais estáveis e de melhor comparação. Os leitos receberam tratamentos térmicos a 673 K sob fluxo de hidrogênio durante 1 hora, antes de cada reação.

Os resultados de conversões da hidrazina em presença dos materiais mássicos são apresentados na da Figura 4.42.

Com os resultados apresentados pelos materiais mássicos na decomposição da hidrazina, Figura 4.42, é possível observar que nas temperaturas de 333 K e 393 K, a decomposição da hidrazina foi ligeiramente superior na presença dos dois óxidos, quando comparada com o regime térmico, porém, em temperaturas maiores, 443 K e 593 K a decomposição da hidrazina sofre um aumento, em parte devida à decomposição térmica, que segundo Maurel, Menezes e Barrault (1973) começa em 453 K, mas em parte mais significativa devida à presença dos materiais mássicos.

Figura 4.42 – Avaliação nas reações de decomposição térmica e catalítica da hidrazina na presença dos materiais Al_2O_3 e Nb_2O_5

Fonte: Autor

De acordo com Ziolk (2003) e Silva (2010), ambos os óxidos apresentam sítios ácidos de Lewis, sendo que os óxidos de nióbio apresentam sítios ácidos mais fortes. Este fato poderia explicar a maior taxa de decomposição da hidrazina na presença do material Nb_2O_5 , uma vez que moléculas básicas tendem a se quimissorver sobre sítios ácidos. Este resultado é coerente com aquele obtido por adsorção de piridina (Tabela 4.33).

No caso dos catalisadores contendo irídio, as conversões de hidrazina foram bem superiores àquelas observadas com os materiais mássicos, como é possível ver na Figura 4.43. Tais resultados eram esperados, uma vez que o irídio é um metal com alta atividade catalítica na decomposição da hidrazina.

Na temperatura de 333 K, é possível verificar a diferença entre os catalisadores, sendo que com o LCP-33R e o Shell 405, mesmo em temperaturas baixas, obtiveram-se altas conversões, em média, próxima a 100%.

Por outro lado, o catalisador CAT-27Ir apresentou conversão média de 95% e o catalisador CAT-20Ir apresentou uma conversão média de 76%. Nas temperaturas maiores, tais como 393 K, 443 K e 593K, a conversão do CAT-27Ir ficou próxima a 100%, ao contrário do catalisador CAT-20Ir que se manteve próxima a 98%.

Figura 4.43 – Avaliação na reação de decomposição catalítica da hidrazina pelos catalisadores CAT-20Ir, CAT-27Ir, LCP-33R e Shell 405.

Fonte: Autor

Para uma melhor comparação entre os materiais, foram calculadas as velocidades específicas de decomposição de hidrazina sobre cada material. As velocidades foram calculadas dividindo a vazão molar convertida de hidrazina pela massa de material utilizada. Tais resultados são apresentados na Figura 4.44.

Figura 4.44 – Velocidade média da reação de decomposição catalítica da hidrazina pelos catalisadores CAT-20Ir, CAT-27Ir, LCP-33R e Shell 405.

Fonte: Autor

Pela Figura 4.44 fica nítido que tanto o óxido de nióbio quanto o óxido de alumínio apresentam um papel catalítico negligenciável quando comparados com os materiais contendo o metal irídio. A menor velocidade específica do material CAT-20Ir, em todas as temperaturas analisadas, pode ser atribuída ao baixo número de sítios ativos por unidade de massa de catalisador, de apenas $16,3 \times 10^{19}$ sítios.g⁻¹, menos de um terço daqueles dos catalisadores de referência, Shell 405, com cerca de $41,2 \times 10^{19}$ sítios.g⁻¹ e LCP-33R, com $40,4 \times 10^{19}$ sítios.g⁻¹ (Tabela 4.30). Uma vez que a maior parte do irídio depositado encontra-se sobre o óxido de alumínio, no caso dos catalisadores CAT-27Ir e CAT-20Ir, a influência do óxido de nióbio sobre as partículas metálicas de irídio (SMSI) pode, assim, ser descartada.

Nas Figuras 4.45 a 4.47 são apresentadas as evoluções da seletividade ao hidrogênio com o aumento da temperatura durante reação de decomposição da hidrazina, na presença dos catalisadores LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir.

As condições de avaliação utilizadas foram as mesmas empregadas para analisar a conversão da hidrazina, ou seja, tempo de contato de 1 s, vazão de 30 mL.min⁻¹, 10% v/v de hidrazina. Os testes catalíticos foram realizados com uma rampa de aquecimento de 10 K.min⁻¹, da temperatura ambiente até 753 K, durante 90 min., seguida de um patamar a 753K durante 30min. Os resultados foram colocados em função das frações molares dos produtos e, ainda, as pressões parciais dos gases gerados foram somadas e apresentadas em gráficos de pressão total em relação à temperatura de reação.

Pelos resultados é possível verificar que as frações molares dos gases gerados durante a decomposição da hidrazina, são basicamente correspondentes a NH₃ e N₂ até aproximadamente 600K. A partir de aproximadamente 600K, tem início uma segunda reação, aquela da decomposição de NH₃, gerando como produtos N₂ e H₂. Como mostrado nas Figuras 4.45 a 4.47, a decomposição da amônia não é completa até 753K.

Para o catalisador LCP-33R, a seletividade ao hidrogênio, ou seja, a produção de H₂ se inicia em uma temperatura próxima a 573K. Por outro lado, para os catalisadores CAT-27Ir e CAT-20Ir, a produção de hidrogênio começa a ocorrer em temperaturas superiores, em torno de 622K, mostrando uma diferença de 50 K em relação ao catalisador de referência.

Figura 4.45 – Avaliação na reação de decomposição da hidrazina pelo catalisador LCP-33R, com rampa de aquecimento de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Fonte: Autor

Figura 4.46 – Avaliação na reação de decomposição da hidrazina pelo catalisador CAT-27Ir, com rampa de aquecimento de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Fonte: Autor

Figura 4.47 – Avaliação na reação de decomposição da hidrazina pelo catalisador CAT-20Ir, com rampa de aquecimento de 10 K.min⁻¹.

Fonte: Autor

Outra diferença, muito significativa, pode ser observada no patamar de temperatura a 753 K, uma vez que a conversão da amônia e a seletividade à produção de hidrogênio são diferentes sobre os três catalisadores, indicando um possível efeito dos tamanhos das partículas de irídio.

As reações envolvidas nas Figuras 4.45 a 4.47 são:

Ao se analisar os resultados destas duas reações consecutivas no patamar a 753K, é possível verificar que a seletividade ao hidrogênio foi de 55% para o catalisador LCP-33R, de 45% para o CAT-27Ir e de 40% para o CAT-20Ir.

Nos gráficos de pressão total dos gases (calculada pela soma das pressões parciais dos gases oriundo da reação juntamente com o inerte argônio) em função do tempo e da temperatura, é possível verificar que as atividades de decomposição da hidrazina, em

temperaturas abaixo de 396 K, foram menores para os catalisadores preparados neste trabalho, uma vez que seus valores foram inferiores ao do LCP-33R.

Porém, ao se alcançar a temperatura de 396 K, os catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir apresentaram comportamentos similares, ocorrendo um súbito aumento da pressão, para depois estabilizar em pressões em torno de 795 mmHg.

Este súbito aumento da pressão pode ser atribuído à decomposição de N_2H_4 acumulada nos poros desses materiais. Desta forma, com o aumento da temperatura, a hidrazina líquida vaporiza e se decompõe, aumentando a geração de gases e acarretando picos de sobrepressão. Tal comportamento, indesejável por colocar em risco a integridade física dos catalisadores, pode ser atribuído a um número deficiente de sítios ativos de irídio por unidade de massa do catalisador.

Um trabalho similar foi realizado por Wood e Wise (1975), que além de avaliar a decomposição da amônia sobre folhas de irídio, analisaram a decomposição da hidrazina utilizando uma rampa de aquecimento. Verificaram a baixa atividade deste material em temperaturas menores que 500 K, obtendo uma conversão aproximada de 40% mas, com o aumento da temperatura, a conversão da hidrazina chegou próxima a 90%. Neste trabalho é possível constatar que a produção do hidrogênio aumenta em temperaturas acima de 675 K, e conseqüentemente ocorre um consumo da amônia gerada, tanto maior quanto menor for o tamanho das partículas de irídio.

Este resultado confirma a tendência do metal suportado a apresentar comportamento catalítico similar ao do metal não suportado, quando as partículas apresentam grandes dimensões médias.

Ao se comparar as temperaturas de início da decomposição da amônia em ambos os testes, ou seja, durante a decomposição da hidrazina e com o emprego de amônia diluída em argônio, pode-se verificar um aumento das temperaturas de início da decomposição da amônia, em função dos tamanhos das partículas metálicas, como consta na Tabela 4.34.

Este aumento pode ser atribuído à competição pelos sítios do irídio entre as moléculas de hidrazina e as de amônia geradas indicando que os sítios metálicos responsáveis pela decomposição da hidrazina são os mesmos para a decomposição da amônia.

Tabela 4.34 – Diâmetros médios das partículas de irídio e temperaturas de início da reação de decomposição da amônia sobre os catalisadores LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir.

Catalisador	d _p	Temperatura de início da decomposição de NH ₃	Temperatura de início da decomposição de NH ₃ durante a reação da decomposição da N ₂ H ₄
LCP-33R	24	< 443 K	≈ 500 K
CAT-27Ir	31	≈ 443 K	> 600 K
CAT-20Ir	40	≈ 600 K	> 600 K
Folha de irídio ^a	-	> 600 K	> 675 K

^a resultados obtidos por Wood e Wise (1975)

Com o objetivo de ilustrar as influências do tamanho médio das partículas de irídio sobre a seletividade ao hidrogênio (X) e sobre o número estequiométrico médio da reação de dissociação da amônia (σ), produzida durante a reação de decomposição da hidrazina a 753K, os valores desses parâmetros são apresentados na Tabela 4.35 e na Figura 4.48.

De acordo com Boudart e Djéga-Mariadassou (1982) a determinação do número estequiométrico médio para a reação de decomposição da amônia é efetuada multiplicando a reação 10 pelo número estequiométrico (σ), o qual representa o quanto de amônia está sendo decomposto:

Considerando as duas equações (8 e 10.1) e deixando os coeficientes estequiométricos em função da fração molar final, tem-se:

$$3N_2H_4 = \frac{3\sigma}{(5+2\sigma)} H_2 + \frac{(1+\sigma)}{(5+2\sigma)} N_2 + \frac{(4-2\sigma)}{(5+2\sigma)} NH_3 \quad (22)$$

Os valores de σ , assim como aqueles de X , obtidos com a utilização dos catalisadores LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir, são mostrados na Tabela 4.35, em função dos diâmetros médios das partículas de irídio desses materiais.

Tabela 4.35 – Seletividades ao H_2 e dos números estequiométricos médios obtidos durante a decomposição de N_2H_4 sobre os catalisadores LCP-33R, CAT-27Ir e CAT-20Ir.

Catalisador	dp (Å)	X (%)	Σ
LCP-33R	24	55	1,45
CAT-27Ir	31	45	1,09
CAT-20Ir	40	40	0,90

A Figura 4.48 mostra que os valores de X e de σ dependem do diâmetro médio das partículas de irídio como uma função linear, ao menos no intervalo de diâmetros entre 24 e 40 Å. Tais resultados, além de confirmarem que a decomposição da amônia é uma reação sensível à estrutura, indicam também que é possível controlar a conversão da amônia de tal forma a aumentá-la ou diminuí-la, conforme as necessidades de controle da temperatura do propulsor, variando-se o diâmetro médio das partículas de irídio. Tal variação não é fácil de ser obtida quando o suporte do catalisador é constituído apenas por óxido de alumínio, o que significa que a adição de óxido de nióbio ao suporte, se bem controlada e dosada, pode levar a diâmetros de partículas metálicas desejadas.

Os resultados de avaliação catalítica em bancada dos dois catalisadores preparados neste trabalho demonstraram um potencial na aplicação em propulsores a monopropelente, uma vez que ambos decompõem a hidrazina em temperatura baixas (333 K), porém com menores atividades quando comparados aos catalisadores de referência, além de apresentarem conversões da amônia satisfatórias. Por esta razão, os catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir foram testados e avaliados em banco de teste com simulação de altitude (BTSA/INPE), utilizando um propulsor a monopropelente de 5 N.

Figura 4.48 – Variação do número estequiométrico (σ) e da seletividade ao hidrogênio (X) em função dos diâmetros médios de partículas durante a reação de decomposição de N_2H_4 , na temperatura de 753K.

Fonte: Autor

4.6 AVALIAÇÃO CATALÍTICA EM PROPULSOR DE 5 NEWTONS

As avaliações em propulsor a monopropelente, dos catalisadores preparados neste trabalho foram realizadas no Banco de Teste com Simulação de Altitude, utilizando um propulsor desmontável com empuxo nominal de 5 N, fabricado pela empresa FIBRAFORTE. A campanha programada dos acionamentos está descrita na Tabela 3.1.

Durante os acionamentos foram acompanhados os seguintes parâmetros:

- Evolução da força de empuxo desenvolvida pelo propulsor;
- Evolução da temperatura e pressão da câmara catalítica;
- Tempo de resposta ao início da decomposição da hidrazina; e
- Impulso específico

O teste número 2 foi utilizado para a comparação dos desempenhos dos catalisadores Shell 405, CAT-27Ir e CAT-20Ir, tendo sido efetuado com uma partida com

o leito catalítico previamente aquecido, pressão de injeção de hidrazina de 5,5 bar e acionamento único com duração de 100s. A Figura 4.49 mostra as evoluções das forças de empuxo desenvolvidas em presença de cada catalisador.

Figura 4.49 – Evolução das forças de empuxo durante o teste número 2, com os catalisadores Shell 405, CAT-27Ir e CAT-20Ir.

Fonte: Autor

A análise das evoluções das forças de empuxo mostra que os catalisadores contendo óxido de nióbio apresentaram forças de empuxo superiores à do Shell 405. Tal fato pode ser atribuído à menor decomposição da amônia com os catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir, como avaliado nos testes de bancada (item 4.5.2), fazendo com que as temperaturas de estagnação do leito catalítico (T_c) tenham sido maiores, promovendo, assim, um maior empuxo, como definido pela equação 23:

$$F = \left(\frac{dm}{dt} \right) \cdot \sqrt{\frac{2yRT_c}{(y-1)M}} \quad (23)$$

na qual: F = força de empuxo (N); dm/dt = vazão mássica dos gases de exaustão (kg.s^{-1}); R = constante dos gases ideais ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$); y = a razão dos calores específicos da mistura

gasosa expelida; M = peso molecular médio dos gases de exaustão (kg.mol^{-1}); e T_C = temperatura da câmara catalítica (K).

Efetivamente, ao se avaliar as evoluções da temperatura da câmara catalítica do propulsor carregado com o material CAT-20Ir e com o catalisador Shell 405, Figura 4.50, fica comprovado que a temperatura da câmara catalítica (T_C) é superior, quando do emprego do catalisador CAT-20Ir.

Figura 4.50 – Evolução das temperaturas de câmara catalítica durante o teste número 2, com o emprego dos catalisadores Shell 405 e CAT-20Ir.

Fonte: Autor

É visível a diferença da evolução da temperatura entre o catalisador Shell 405 e o catalisador CAT-20Ir. No caso do CAT-20Ir, a câmara sofreu um resfriamento nos primeiros segundos de acionamento, seguido de um súbito aumento da temperatura com alta taxa de aquecimento, alcançando valor superior à do Shell 405. Ao se analisar os tempos de resposta ao início da decomposição da hidrazina para os catalisadores (tempo para que a pressão de câmara chegue a 90% da pressão de estagnação), Figura 4.51, é possível verificar que o CAT-20Ir apresentou o maior tempo, cerca de 0,13 s contra 0,11 s do CAT-27Ir e 0,09 s do Shell 405

Figura 4.51 – Evolução das pressões da câmara catalítica durante o teste número 2, com os catalisadores Shell 405, CAT-27Ir e CAT-20Ir. Janela de 0,30 s para o levantamento do tempo de resposta ao início da reação.

Fonte: Autor

Apesar do propulsor carregado com o catalisador CAT-20Ir apresentar maior força de empuxo, superior até mesmo à do Shell 405 (Figura 4.49), o seu tempo de resposta ao início da decomposição da hidrazina foi maior. Tal fato por ser atribuído ao seu baixo número de sítios metálicos (cerca de $16,8 \times 10^{19}$ sítios Ir.g^{-1}), muito inferior ao do catalisador CAT-27Ir ($27,3 \times 10^{19}$ sítios Ir.g^{-1}) e, principalmente, ao do catalisador Shell 405 ($41,2 \times 10^{19}$ sítios Ir.g^{-1}), o que explicaria a maior demora no início da decomposição da hidrazina, fazendo com que o propelente injetado não decomposto ficasse retido por maior tempo no leito catalítico e resfriasse a câmara, como mostrado na Figura 4.50.

Este comportamento de retenção inicial da hidrazina pelos catalisadores CAT-20Ir e CAT-27Ir foram mostrados nas Figuras 4.46 e 4.47, durante testes de bancada com a decomposição da hidrazina sob rampa de aquecimento, em presença dos catalisadores contendo óxido de nióbio, os quais apresentaram picos de sobrepressão dos gases gerados. Tanto maiores tempos de resposta, como picos de sobrepressão são indesejáveis, e podem ser atribuídos a um número deficiente de sítios ativos de Ir.

No acionamento subsequente, número 3, com pressão de injeção de hidrazina de 12 bar, o catalisador CAT-20Ir não apresentou atividade suficiente para que o propelente

injetado fosse decomposto, provocando uma diminuição acentuada da temperatura do leito catalítico e, conseqüentemente, não apresentando força de empuxo e nem pressão de câmara durante o acionamento. Sendo assim, a campanha deste catalisador foi abortada. O mesmo não ocorreu com o catalisador CAT-27Ir, cujo número de sítios ativos era muito superior.

A comparação dos acionamentos compreendendo em um único pulso é apresentada na Tabela 4.36, resumindo os resultados de força de empuxo, vazão de propelente e pressão de câmara para cada catalisador testado.

Tabela 4.36 – Forças de empuxo, vazões de propelente e pressões de câmara catalítica dos acionamentos com leito aquecido para os catalisadores Shell 405, CAT-27Ir e CAT-20Ir.

Catalisador	Tempo	Pressão de injeção de N ₂ H ₄ (bar)	Empuxo (N)	Vazão de propelente (g/s)	Pressão de câmara catalítica (bar)
Shell 405	100 (s)	5,5	1,48	0,74	3,57
	100 (s)	12	3,10	1,48	7,45
	100 (s)	22	5,11	2,30	12,30
	2000 (s)	22	5,31	2,40	13,20
CAT-27Ir	100 (s)	5,5	1,60	0,74	3,85
	100 (s)	12	3,11	1,50	7,48
	100 (s)	22	5,04	2,41	12,10
	2000 (s)	22	5,25	2,46	13,10
CAT-20Ir	100 (s)	5,5	1,70	0,76	4,10

Os resultados apresentado na Tabela 4.36 mostram que os catalisadores preparados neste trabalho, em particular o CAT-27Ir, por apresentar atividade em todos os acionamentos previstos na campanha, mostraram valores de empuxo e pressão de câmara próximos aos do Shell 405 mas, por estes valores serem diretamente proporcionais à vazão de propelente injetado, foi calculado o impulso específico gerado em cada acionamento, calculado pela razão entre empuxo e vazão de propelente (Equação 4), para que fosse realizado um estudo comparativo. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 4.37.

Tabela 4.37 – Impulso específico e de velocidade característica dos acionamentos com leito aquecido para os catalisadores Shell 405, CAT-27Ir e CAT-20Ir.

Catalisador	Tempo	Pressão de injeção de N ₂ H ₄ (bar)	Empuxo (N)	Impulso específico (s ⁻¹) ¹	c* (m/s) ²
Shell 405	100 (s)	5,5	1,48	201,4	1102,5
	100 (s)	12	3,10	209,3	1141,8
	100 (s)	22	5,11	222,2	1213,8
	2000 (s)	22	5,31	221,3	1248,4
CAT-27Ir	100 (s)	5,5	1,60	215,9	1179,3
	100 (s)	12	3,11	210,1	1147,2
	100 (s)	22	5,04	208,3	1139,6
	2000 (s)	22	5,25	213,8	1213,6
CAT-20Ir	100 (s)	5,5	1,70	223,7	1224,5

Utilizando os parâmetros operacionais teóricos de um propulsor carregado com catalisador Ir/Al₂O₃, tem-se que para uma decomposição de 55% da amônia, segundo os dados apresentados por Schimdt (1984) (Figura 1), os valores obtidos são de 240 s⁻¹ e de 1330 m/s para impulso específico e velocidade característica, respectivamente.

Assim é possível verificar que o propulsor de 5 N utilizado neste trabalho, operando com o catalisador Shell 405, opera aproximadamente em condições de projeto para pressão de injeção de hidrazina de 22 bar.

Logo, para pressões de injeção menores os valores de temperatura da câmara catalítica, impulso específico e c* tenderiam a diminuir, uma vez que a velocidade do fluxo de hidrazina diminui, aumentando o tempo de contato dos gases com o catalisador e, conseqüentemente, aumentando a decomposição da amônia gerada. A variação da temperatura de câmara com a pressão de injeção de hidrazina é mostrada na Figura 5.52.

Analisando, assim, os resultados apresentados na Tabela 4.37, foi possível verificar que nos acionamentos com leito catalítico aquecido e pressão de injeção de hidrazina de 5,5 bar, os catalisadores contendo óxido de nióbio apresentaram maiores valores, ou seja, desempenhos superiores ao do catalisador americano.

Figura 4.52 – Evoluções das temperaturas de câmara catalítica em função da pressão de injeção de hidrazina para os acionamentos contínuos com tempo de 100s, utilizando o catalisador Shell 405.

Fonte: Autor

No entanto, quando a pressão de injeção de hidrazina foi aumentada para 12 bar e 22 bar, constatou-se que os valores de c^* e impulso específico apresentados pelo catalisador CAT-27Ir passaram a ser inferiores aos do catalisador Shell 405. Tal fato pode ser atribuído ao baixo número específico de sítios metálicos nos catalisadores de irídio suportados sobre Al_2O_3 e Nb_2O_5 , em especial no caso do catalisador CAT-20Ir. Esta deficiência de sítios ativos, com o propulsor operando nas condições projetadas especificamente para o material Shell 405, provoca:

- A decomposição da hidrazina retardada sobre os materiais CAT-27Ir e CAT-20Ir, como mostrado na Figura 4.52;
- Um maior tempo de resposta à decomposição da hidrazina, em particular no caso do material CAT-20Ir, o que faz com que a temperatura do leito catalítico, inicialmente a 393 K, diminua para 353 K, ou menos, impedindo a total vaporização do fluxo de propelente, como mostrado na Figura 4.51; e
- Mesmo no caso de catalisador CAT-27Ir, no qual a deficiência de sítios ativos de irídio é muito menos significativa, é possível atribuir a ela as quedas discretas de impulso específico, em relação ao catalisador Shell

405 (ver Tabela 4.37), devido a um maior tempo de resposta, durante o qual parte da hidrazina não estaria sendo decomposta.

Outro aspecto a ser considerado, quanto às influências provocadas pela utilização de suportes de óxido de alumínio contendo óxido de nióbio, refere-se ao expressivo aumento do impulso específico nos testes efetuados com a pressão de injeção de hidrazina a 5,5 bar (ver Tabela 4.37). Como discutido anteriormente, estes aumentos são provocados por um menor grau de dissociação da amônia em função do aumento do diâmetro médio das partículas de irídio, o que acarreta temperaturas de câmaras catalíticas mais elevadas e consequentemente forças de empuxo superiores.

Segundo Schmidt (1984) e Ert (2008), quanto menor a decomposição da amônia gerada, maior a temperatura da câmara catalítica e, consequentemente, maior o impulso específico. No entanto, um excesso de amônia gerada em propulsores empregados em satélites pode ser prejudicial, pois suas moléculas contribuem para a degradação dos componentes constituintes do satélite. Os propulsores normalmente são projetados para operarem em condições onde a pressão de injeção de hidrazina é a maior, ou seja, 22 bar, e com um percentual de dissociação da amônia em torno de 55%, promovendo assim um maior tempo de vida útil do satélite.

Neste trabalho, efetuando a reação de decomposição da hidrazina em bancada à pressão atmosférica, os resultados apresentados nas Figuras 4.45, 4.46 e 4.47 mostram que os percentuais de decomposição da amônia obtidos nessas condições foram: LCP-33R igual a 83,8%; CAT-27Ir igual a 65% e CAT-20Ir igual a 58,8%.

Nas condições de realização dos testes efetuados no BTSA, sob condições de vácuo e de pressões de injeção de hidrazina variando de 5,5 bar a 22 bar, não foi possível avaliar o grau de decomposição da amônia, mas certamente seus valores diminuiriam em relação àqueles obtidos em bancada. Se no caso do catalisador CAT-27Ir, a diminuição do número específico de sítios ativo foi quase que totalmente compensada por uma menor decomposição da amônia, mesmo a 12 e 22 bar, (ver Tabela 4.37), o mesmo não ocorreu com o catalisador CAT-20Ir, cujo número específico de sítios ativos foi insuficiente para operações nessas pressões de injeção mais elevadas.

A análise de acionamentos do propulsor em condições mais severas, ou seja, testes pulsados com partida a frio, pressão de injeção de hidrazina de 12 bar, tempo de 100 s, constituídos por 100 pulsos de $t_{on} = 0,5$ s e $t_{off} = 0,5$ s, tal como o teste número 8 é

possível constatar que o catalisador CAT-27Ir apresenta desempenho semelhante ao do material Shell 405, no que se refere aos seguintes parâmetros:

- Força de empuxo (Figura 4.52); e
- Pressão de câmara catalítica (figura 4.53).

No entanto, o tempo de resposta do catalisador americano Shell 405, nessas condições de acionamento, foi de 0,06 s, menor do que aquele apresentado pelo catalisador CAT-27Ir, que foi de 0,09 s (Figura 4.54), o que pode ser atribuído ao menor número específico de sítios ativos de irídio contido no catalisador contendo óxido de nióbio em seu suporte.

Figura 4.53 – Empuxos gerados nos acionamentos pulsados com partidas a frio, pressão de injeção de hidrazina de 12 bar, tempo de 100s contendo 100 pulsos de 0,5s, com os catalisadores Shell 405 e CAT-27Ir. Janela de 10 s.

Fonte: Autor

Figura 4.54 – Pressões de câmara nos acionamentos pulsados com partida a frio, na pressão de injeção de hidrazina de 12 bar, tempo de 100s contendo 100 pulsos de 0,5s com os catalisadores Shell 405 e CAT-27Ir. Janela de 10 s.

Fonte: Autor

Figura 4.55 – Pressões de câmara nos acionamentos pulsados com partida a frio, na pressão de injeção de hidrazina de 12 bar, tempo de 100s contendo 100 pulsos de 0,5s com os catalisadores Shell 405 e CAT-27Ir. Janela de 1 s.

Fonte: Autor

Os resultados aqui obtidos permitem constatar que a adição de óxido de nióbio ao óxido de alumínio, em suportes preparados por impregnação seca e por mistura física, e empregados em catalisadores de irídio suportado aplicados na propulsão com o monopropelente hidrazina, mostrou-se benéfica por aumentar significativamente a resistência mecânica à compressão. No entanto, a adição de óxido de nióbio em nada contribui para o surgimento de sítios ácidos de Lewis e/ou de Bronsted, que poderiam atuar nas reações de decomposição da hidrazina e da amônia, isto sendo devido ao tratamento térmico de calcinação dos suportes e aos repetidos tratamentos de redução dos catalisadores.

Outro efeito da adição de óxido de nióbio aos suportes foi o aumento do diâmetro médio das partículas de irídio, provocado em maior ou menor proporção pela migração do precursor metálico impregnado sobre o óxido de nióbio para a superfície do óxido de alumínio, durante os tratamentos térmicos de redução dos catalisadores. O aumento do diâmetro médio das partículas modifica a seletividade ao hidrogênio e, conseqüentemente, eleva a temperatura do leito catalítico do propulsor, favorecendo também aumentos da pressão de câmara catalítica e do empuxo proporcionado pelo propulsor; por outro lado, diminui o número específico de sítios ativos de irídio, aumentando o tempo de resposta e chegando mesmo a não propiciar o início do acionamento, dependendo de quão baixo é tal número de sítios e das condições utilizadas nos testes, tais como pressão de injeção de hidrazina e partidas a frio.

4.6.1 Evolução das características dos catalisadores após emprego em propulsão no BTSA.

Após os testes em propulsão, as perdas de massa dos catalisadores testados foram na ordem de 5% de perda. Tal resultado não apresenta valores significativos de perda a fim de se realizar um estudo comparativo, uma vez que esta perda pode estar relacionado à perda de material durante o descarregamento do propulsor, ou ainda, devido a manipulação do propulsor. Portanto foram realizados apenas um estudo comparativo das evoluções das propriedades texturais e mecânica dos materiais utilizados em propulsão, em especial o Shell 405 e o CAT-27Ir.

Segundo Relatório de Mertin et al. (1974), normalmente os catalisadores de irídio suportado sobre o óxido de alumínio Reynolds RA-1, sofrem uma rápida diminuição de suas áreas específicas, o que ocorre normalmente durante os primeiros segundos dos acionamentos com a reação de decomposição da hidrazina em banco de teste sob vácuo. A Tabela 4.38 apresenta alguns resultados obtidos com catalisadores Ir/RA-1, contendo aproximadamente 31% m/m de Ir, que demonstram a grande evolução de características tais como área específica, volume de mesoporos específico e número específico de sítios ativos provocados por acionamentos em banco de teste com duração total da ordem de 7 a 10 s.

Tabela 4.38 – Evoluções das áreas específicas, dos volumes específicos de mesoporos e dos números específicos de sítios ativos após acionamentos pulsados com duração de 7 a 10 s, para os de catalisadores Ir/RA-1

Área específica (m ² .g ⁻¹)		Volume específico de mesoporos (cm ³ .g ⁻¹)		Número específico de sítios ativos (g ⁻¹)	
antes	depois	antes	depois	antes	depois
124	68	0,08	0,14	67,3 x 10 ¹⁹	34,0 x 10 ¹⁹
110	35	0,08	0,09	60,2 x 10 ¹⁹	22,5 x 10 ¹⁹
92	49	0,13	0,15	38,5 x 10 ¹⁹	26,1 x 10 ¹⁹

Fonte: MERTIN et al. (1974)

Os estudos de adsorção de nitrogênio apresentados por Rice (1971), mostraram que quando o óxido de alumínio RA-1 é aquecido a cerca de 900°C, seus poros mais estreitos são gradualmente destruídos, com perda de área específica, mas com pequena variação do volume total de poros. O diâmetro médio de poros predominante desloca-se para valores maiores. Isto, juntamente com algumas quebras de grãos que podem ocorrer gradualmente, apesar da estrutura macroporosa aberta, pode justificar a perda gradual de atividade, causada pela diminuição concomitante do número específico de sítios metálicos ativos.

A Tabela 4.39 permite efetuar uma comparação das evoluções das principais características dos catalisadores utilizados neste trabalho com aquelas apresentadas pelo norte-americano.

Tabela 4.39 – Evoluções das principais características dos catalisadores Shell 405 e CAT-27Ir, após teste no BTSA.

Catalisador	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Volume de poros entre 20 e 200 Å (cm ³ .g ⁻¹)	Número específico de sítios ativos (g ⁻¹)	R.M. (N.mm ⁻¹)
Shell 405 antes	106	0,10	40,9 x 10 ¹⁹	5,6 ± 2,0
Shell 405 depois	54	0,10	21,3 x 10 ¹⁹	5,6 ± 1,7
CAT-27Ir antes	94	0,11	27,3 x 10 ¹⁹	14,1 ± 2,8
CAT-27Ir depois	55	0,10	8,3 x 10 ¹⁹	13,0 ± 3,9

É possível observar da comparação dos resultados das Tabelas 4.38 e 4.39 que a evolução do catalisador Shell 405, utilizado neste trabalho, foi semelhante àquela reportada pelos pesquisadores norte americanos. A mesma conclusão pode ser obtida no que se refere ao catalisador CAT-27Ir, com uma diferença significativa: o metal irídio concentra-se distribuído sobre o óxido de alumínio, o qual constitui apenas 80% em massa do suporte utilizado e, em consequência as partículas de irídio apresentam um maior diâmetro e o número de sítios ativos sofre uma redução mais acentuada com o colapso dos mesoporos do Al₂O₃ durante os acionamentos no BTSA.

É importante ressaltar que apesar do relativamente pequeno número específico de sítios ativos do catalisador CAT-27Ir, o mesmo mantém uma resistência mecânica à compressão durante os testes no BTSA, resistência esta que é mais de 200% superior àquela do catalisador Shell 405.

Naturalmente, os resultados obtidos neste trabalho são promissores, mas podem ser otimizados, encontrando os melhores parâmetros de preparação que elevem a resistência mecânica dos catalisadores constituídos por irídio suportado sobre Al₂O₃ e Nb₂O₅, sem que ocorram aumentos excessivos dos diâmetros das partículas do irídio e, conseqüentemente, quedas acentuadas dos números específicos dos sítios ativos.

Por fim, apesar de uma campanha curta de acionamento em propulsor, o catalisador CAT-27Ir apresentou resultados promissores, demonstrando ser aplicável em propulsores a monopropelente hidrazina.

A seguir, são apresentadas as principais conclusões obtidas durante o desenvolvimento deste trabalho.

5 CONCLUSÕES

Diante dos resultados e discussão apresentados neste trabalho, as principais conclusões são:

1) Dos quatros métodos de preparação de suportes constituídos por Al_2O_3 e Nb_2O_5 , constatou-se que:

- o método de impregnação úmida do precursor cloreto de nióbio, em uma única etapa, por ter sido muito demorado, provocou um forte ataque ácido ao óxido de alumínio moldado, comprometendo as propriedades texturais e morfológicas finais dos suportes preparados;
- o método de coprecipitação levou a materiais que, além de conterem teores de óxido de nióbio inferiores aos teoricamente previstos, apresentaram ausência de macroporosidade e baixa resistência mecânica à compressão, o que foi atribuído ao fato do precursor oxalato de nióbio amoniacal não ter se precipitado completamente e ter interferido no processo de cristalização do precursor $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsita);
- o método de impregnações secas sucessivas levou a fortes quedas das áreas específicas e dos volumes de mesoporos do óxido de alumínio moldado com o crescente aumento dos teores de óxido de nióbio, porém a sua macroporosidade não foi fortemente afetada. Foi observado um aumento da resistência à compressão dos suportes com o aumento dos teores de óxido de nióbio, sem que os poros fossem obstruídos; e
- o método de mistura física dos precursores hidróxido de alumínio e óxido de nióbio hidratado, previamente autoclavados separadamente, levou à obtenção de suportes com propriedades mais promissoras, uma vez que mesmo com o crescente aumento dos teores de Nb_2O_5 , a morfologia e a textura não foram comprometidas e, função da forte interação entre os óxidos, obteve-se a maior resistência mecânica à compressão no material contendo 20% de Nb_2O_5 .

2) Medidas de espectrometria de adsorção de piridina obtidas por FTIR mostraram que tanto o suporte óxido de alumínio moldado (AlM2) quanto o suporte Su20MF não apresentam sítios de Bronsted, mesmo a 423K, e os poucos sítios de Lewis

tendem a desaparecer quando a temperatura é elevada para 573 K, o que foi atribuído à calcinação a 873 K por 5 horas a que esses materiais foram submetidos.

3) Dentre todos os suportes preparados neste trabalho, foram selecionados os materiais Su10IS, obtido por impregnação seca contendo cerca de 10% m/m de óxido de nióbio, e Su20MF, obtido por mistura física contendo 20% m/m de óxido de nióbio, para serem utilizados na etapa subsequente de impregnação com o precursor de irídio, por apresentarem propriedades que mais se aproximaram daquelas do óxido de alumínio moldado usualmente empregado na propulsão a monopropelente hidrazina. As caracterizações por MET/EDS da fase metálica dos catalisadores resultantes, CAT-20Ir e CAT-27Ir, respectivamente, indicaram que a maior parte do irídio encontrava-se depositada sobre o óxido de alumínio e apenas residualmente sobre o óxido de nióbio, o que foi atribuído à mobilidade das partículas de irídio sobre Nb_2O_5 , durante os tratamentos térmicos de redução, o que não ocorre sobre Al_2O_3 .

4) Devido à deposição preferencial do irídio sobre o óxido de alumínio, a dispersão do metal diminuiu no caso dos catalisadores contendo nióbio, em consequência do crescimento das partículas metálicas, o que foi observado pela diminuição dos átomos expostos de irídio por unidade de massa do metal, como apresentados nas análises de volumetria de H_2 e por MET. Assim, o catalisador CAT-20Ir, apesar de conter apenas 20% (m/m) de irídio, foi aquele que apresentou o maior valor de diâmetro médio das partículas metálicas, isto porque o método de impregnação seca do precursor de óxido de nióbio utilizado na preparação do seu suporte, Su10IS, foi o que mais reduziu a área exposta do óxido de alumínio.

5) Nas avaliações catalíticas em bancada, constatou-se que a decomposição da hidrazina foi total a partir de 400 K sobre os catalisadores testados, gerando como produtos exclusivamente amônia e nitrogênio. A reação de decomposição da amônia tem início a temperaturas mais elevadas, entre 520 K e 600 K, em função do maior ou menor número específico de sítios ativos dos catalisadores. Durante as reações de decomposição da hidrazina efetuadas à temperatura constante de 753 K, observou-se que a decomposição da amônia foi tanto menor quanto maior o diâmetro médio das partículas de irídio. Tal comportamento foi atribuído ao fato da decomposição da amônia ser uma reação sensível à estrutura da fase metálica, sendo que a seletividade ao hidrogênio (X) e o número

estequiométrico (σ) mostraram-se funções lineares do diâmetro médio das partículas de irídio, ao menos entre 24 Å e 40 Å.

6) Na avaliação em propulsão a monopropelente hidrazina, efetuada no BTSA, o catalisador CAT-20Ir apresentou o maior impulso específico entre os catalisadores testados, quando o acionamento do propulsor foi efetuado com o leito catalítico pré aquecido e com pressão de injeção de hidrazina de 5,5 bar, ou seja, baixa vazão de propelente. O maior valor de impulso específico foi atribuído à menor decomposição da amônia, a qual promove maiores temperaturas do leito catalítico no estado estacionário e, conseqüentemente, maior impulso específico durante o estado estacionário do acionamento do propulsor. Esta menor decomposição foi ocasionada pela grande dimensão média das suas partículas metálicas. Por outro lado, esse catalisador, por possuir um número muito reduzido de sítios ativos por unidade de massa, apresentou um tempo muito prolongado para o início da reação, durante o qual a temperatura do leito chegou a diminuir acentuadamente, o que inviabilizou sua aplicação em acionamentos com maiores pressões de injeção de hidrazina.

7) Os resultados apresentados pelo catalisador CAT-27Ir, durante sua avaliação em propulsão no BTSA, foram promissores durante toda a campanha de acionamentos proposta. Seu desempenho foi semelhante ao do catalisador americano Shell 405, apesar de conter um menor teor mássico de irídio a ser maior o diâmetro médio de suas partículas metálicas. Esta ultima característica fez com que o catalisador apresentasse um maior impulso específico do que aquele do catalisador de referência, justamente por levar a uma menor decomposição da amônia em condições de acionamento com baixa vazão de propelente (5,5bar) e leito catalítico pré aquecido. Quando dos acionamentos com pressões de injeção de hidrazina de 12 bar e 22 bar, o catalisador CAT-27Ir apresentou valores de impulso específico ligeiramente menores e tempo de início de reação superior aos do catalisador Shell 405, devido ao seu menor número específico de sítios ativos.

Dependendo do método de preparação utilizado, a adição de óxido de nióbio ao óxido de alumínio favorece o aumento da resistência mecânica dos catalisadores de irídio, característica extremamente importante, desde que haja um compromisso com a alteração mais adequada do diâmetro médio das partículas metálicas, isto porque o aumento desse diâmetro médio implica em um menor número específico de sítios metálicos, e em uma

mudança da seletividade ao hidrogênio durante a decomposição da hidrazina. Variando-se os teores de óxido de nióbio e de irídio nos catalisadores será possível controlar a temperatura do leito catalítico e promover um aumento do empuxo do propulsor, o que poderá permitir o seu emprego em motores de apogeu e de rolamento de veículos lançadores de satélites.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como continuidade para o seguinte trabalho sugere-se:

- Realização de estudos reológicos das pastas utilizadas na etapa de moldagem, atrelado às propriedades texturais e mecânica desses após a etapa de calcinação;
- Estudo da evolução da acidez superficial dos materiais constituídos por óxido de nióbio e óxido de alumínio, calcinados em temperaturas abaixo de 823 K;
- Estudo da reação de decomposição da hidrazina e da amônia promovidas por materiais constituídos por óxido de nióbio e alumínio calcinados em temperaturas mais brandas, tais como 573 K, 673 K e 773 K;
- Utilização de soluções mais diluídas durante as etapas de impregnação do irídio;
- Substituição das etapas de redução intermediárias durante a impregnação do irídio por calcinações, a fim de se assegurar uma boa dispersão do irídio e verificar a se ainda ocorrerá a fixação das partículas metálicas sobre a superfície da alumina;

REFERENCIAS

AEB. Agência Espacial Brasileira. Disponível em: <http://www.aeb.gov.br/satelites/> , acesso em 20 setembro 2016.

AMROUSSE, R.; HORI, K.; FETIMI, W. Iridium dispersion control in Ir/Al₂O₃-SiO₂ catalysts by calcination temperature using chloroiridic acid as catalyst precursor. **Catalysis communications**, v. 27, p. 174-178, 2012.

ANANTHAKUMAR, S. et al. Rheology and packing characteristics of alumina extrusion using boehmite gel as a binder. **Ceramics International**, v. 27, p. 231-237, 2001.

ARANDA, D.A.G. et al., Characterization and dehydrogenation activity of Pt/Nb₂O₅ catalysts. **Catalysis Today**, v. 28, p. 199, 1996.

ARMSTRONG, W. E.; RYLAND, L. B.; VOGEL, H. H. **Catalyst for hydrazine decomposition and method for preparing such catalyst**. UK patent application. GB 2 027 357^a, 1978.

BRAYNER, R. **Preparação e caracterização de oxinitretos e oxicarbeto de nióbio com volume e distribuição de tamanhos de poros controlados**. 107p. 1997 Dissertação (mestrado). Departamento de Engenharia de materiais. Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena , 1997.

BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 5, p. 1457-1466, 2003.

BOURDART, M.; DJEGA-MARIADASSOU, G **Cinétique des réactions em catalyse hétérogène**. Paris:editora Masson, 1982.

CASTEL, B. **Les Alumines et leurs applications**. Paris: Nathan, 1990. p. 74.

CHO, S. J. et al. Characterization of iridium catalyst for decomposition of hydrazine hydrate for hydrogen generation. **Catalysis Letter**, v. 3-4, p. 181-187, 2006.

CHAGAS, P. et al. A Novel Hydrophobic niobium oxyhydroxide as catalyst: selective cyclohexene oxidation to epoxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 88-92, 2013.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. 1^a. ed. São Paulo: editora moderna, 1981.

CONSTANTINO, V. R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.

CORTEZ, G. G. et al. Characterization and catalytic behavior of MoO₃/V₂O₅/Nb₂O₅ systems in isopropanol decomposition. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. v. 23, n.4, p. 517-524, 2006

CRUZ, G. M. **Catalisadores metálicos suportados para reações de hidrogênção e reforma**. Lorena: Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), 1994.

CRUZ, G.M.; CUNHA, D.S.; RODRIGUES, J.A.J.; FREITAS, A.G., Correlation between metal content and types of sites in Ir/Al₂O₃ catalysts. **Catalysis Today**, n.5, p.473, 1989.

CUNHA, D. **Catalisadores Ir/gama- Al₂O₃ interação metal-suporte**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena. 1995.

CUNHA, D. S.; CRUZ, G. M. Hydrogenation of benzene and toluene over Ir particles supported on gama-Al₂O₃. **Applied Catalysis. A, General**, Holanda, v. 236, n. 1-2, p. 55-66, 2002.

DASH, B. et al. Effect of temperature and alumina/caustic ratio on precipitation of boehmite in synthetic sodium aluminate liquor. **Hydrometallurgy**, v. 88, p. 121-126, 2007.

DATKA, J. et al. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts an infrared spectroscopy investigation. **Journal of Catalysis**, v. 135, p. 186-199, 1992.

DONGIL, A. B. et al. Structural properties of alumina- and silica-supported Iridium catalysts and their behavior in the enantioselective hydrogenation of ethyl pyruvate. **Applied Catalysis A: General**, v. 451, p. 14-20, 2013.

ERTL, G. et al. **Handbook of heterogeneous catalysis**. 2. ed. [S.l.]: Wiley VCH, 2008. 4270 p.

FALCÃO, C.O.B **Catalisadores de Ir/Al₂O₃: influência da descloração**. 1989. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto Militar de Engenharia, RJ, 1989.

FALCONER, J. L.; WISE, H. Temperature programmed desorption spectroscopy of N₂H₄ decomposition on Al₂O₃-supported Ir catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 43, p. 220-233, 1976.

FAN, C. et al. Cluster size effects on hydrazine decomposition on Ir_n/Al₂O₃/NiAl(110). **Surface Science**, v. 600, p. 461-467, 2006.

FAN, C.; WU, T.; ANDERSON, S. L. Inert, pulsed ultrahigh-vacuum-compatible doser for study of hydrazine decomposition on a model Ir/Al₂O₃/NiAl (110) catalyst. **Journal Of Vacuum Science and Technology**, v. 269, p. 269-274, 2006.

FAVARO, L. et al. Experimental and ab initio infrared study of w-, k- and a-aluminas formed from gibbsite. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, p. 901-908, 2010.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FOUCHÉ, S.; GOUDEAU, J. C.; BERNARD, M. L. Kinetic study of catalytic decomposition of liquid hydrazine in a constant volume static reactor. **Journal de Chimie Physique et de Physico-chimie Biologique**, v. 71, n. 10, p. 1275-1281, 1974.

GARDEREN, et al. Improved gama support based pseudo-boehmite shaped by micro-extrusion process for oxygen carrier support application. **Ceramics International** , v. 38, p. 5481-5492, 2012.

HALLER, G.L.; RESASCO, D.E.; Metal-support interaction: group viii metals and reducible oxides. **Advances in Catalysis**. v. 36, p. 173-235, 1989.

HAYEK, K.; KRAMER, R.; PAFIL, Z.; Metal-support boundary sites in catalysis. **Applied Catalysis A: General**. v. 162, p. 1-15, 1997.

HE, J.; LI, Q. L; FAN Y.N. Dispersion states and acid properties of SiO₂-supported Nb₂O₅, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 202, p. 121-127, 2013.

HILLE, J. et al. Peptisierung von Bohmit mit salpetersaure. **Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 580, p. 188-198, 1990.

HINCKEL, J. N. et al. Low cost catalysts for hydrazine monopropellant thrusters. In.: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION 45th, Denver, 2009.

JANG, I. J. et al. Macroporous-mesoporous alumina supported iridium catalyst for hydrazine decomposition. **Catalysis Today**, v. 185, n. 1, p. 198-204, 2012.

JANJUA, N. K. et al. Preparation and catalytic evaluation of Ir and Ru catalysts supported in γ -Al₂O₃ for hydrazine decomposition in a 1 N microthruster. **Applied Catalysis A: General**, v. 479, p. 9-16, 2014.

JEHING, L. M.; WACHS, L. E. Structural chemistry and Raman spectra of Niobium oxides. **Chemical Materials**, v. 3, n. 1, p. 100-107, 1991.

JIAO, W. Q. et al. Synthesis of morphology-controlled mesoporous transition aluminas derived from the decomposition of alumina hydrates. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, p. 167-177, 2012.

JOFRE, J. B. F. **Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ aplicados a sistemas propulsivos**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). Lorena: [s.n.], 2008.

JOFRE, J. B. F. et al. Evaluation of Ir/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalyst performance in a 5 N satellite thruster. **Acta Astronautica**, v. 85, p. 41-50, 2013.

JOHNSON, M. F. L.; MOOI, J. The origin and types of poros in some alumina catalysts. **Journal of Catlysis**, v. 10, p. 342-354, 1968.

LI, J.; PRESTIDGE, C. A.; ADDAI-MENSAH, J. The influence of alkali metal ions on homogeneous nucleation of Al(OH)₃. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 224, p. 317-324, 2000. ISSN doi:10.1006/jcis.1999.6700.

LIN, L. et al. Microcalorimetric studies of the iridium catalyst for hydrazine decomposition reaction. **Thermochimica Acta**, n. 434, p. 119-124, 2005.

KAROUIA, F. et al. Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite (γ - AlOOH) regarding its peptization ability. **Powder Technology**, v. 237, p. 602-609, 2013.

KIP, B. J. et al. Preparation and characterization of very dispersion iridium on Al_2O_3 and SiO_2 . **Applied Catalysis**, v. 26, p. 353-373, 1986

KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of Chemical Technology**. terceira. ed. New York, USA: John Wiley and Sons, v. 2, 1978.

KITANO, T. et al. Acid property of $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by impregnation method by using niobium oxalate solution: Effect of pH on the structure and acid property. **Catalysis Today**, v. 226, p. 97-102, 2014.

KON, K. et al. Hydrodeoxygenation of fatty acids and triglycerides by Pt-loaded Nb_2O_5 catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, p. 3705-3712, 2014.

LAMBEROV, A. A. et al. Effect of peptization on Texture and Physicochemical properties of aluminium hydroxides. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 76, n. 3, p. 365-372, 2003.

LAYDEN, G. K. The System Al_2O_3 - Nb_2O_5 . **J. Am. Ceram. Soc.**, v.46, n. 10, p. 506, 1963.

LEBARBIER, V.; HOUALLA, M.; ONFROY, T. New insights into the development of Brønsted acidity of niobic acid. **Catalysis Today**, v. 192, p. 123-129, 2012.

LEE, S. et al. Hydrazine Decomposition over $\text{Ir}_n/\text{Al}_2\text{O}_3$ / Model prepared by size-selected Cluster Deposition. **J. Phys. Chem B**, v. 109, p. 381-388, 2005.

LI, H. et al. The crystallization mechanism of $\text{Al}(\text{OH})_3$ from sodium aluminate solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 279, p. 508-520, 2005.

LIETTE, L. et al. Characterization and Reactivity of V_2O_5 - $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ De- NO_x SCR Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 187, p. 419-435, 1999.

LUNDQUIST, R. V.; LEITCH, H. Solubility characteristics of sodium aluminate. **Bureau of mines report of investigations**, Bureau of mines, 31 agosto 1964.

MALKI, A. et al. Calcination products of gibbsite studied by X-ray diffraction, XPS and solid-state NMR. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 215, p. 8-15, 2014.

MARCOS, K. N. P. Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores. Tese em Engenharia de materiais. ed. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2008. p. 273f.

MAUREL, R.; MENEZO, J. C. Catalytic decomposition of ^{15}N -labeled hydrazine on alumina supported metals. **Journal of Catalysis**, v. 51, p. 293-295, 1978.

MAUREL, R.; MENEZO, J. C.; BARRAULT, J. Decomposition of hydrazine on group VIII and group Ib. **J, Chim Phys**, v. 70, p. 1221-, 1973.

MERTIN, R. J., et al. **Shell 405 catalyst improvement (AD-786.455)**, California, Air Force Rocket Propulsion Laboratory, Edwards Air Force Base, julho, 1974.

MILLS, H.; BLACKBURN, S. Rheological behaviour of gamma-alumina/boehmite pastes. **Trans IChemE**, v. 80, p. 464-470, 2002.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, 1999.

OLIVEIRA, P. G. P. et al. AINbO oxides as new supports for hydrocarbon oxidation i. preparation and characterization of the support. **Journal of Catalysis**, v. 130, p. 293-305, 1991.

PAIVA JÚNIOR, J.B. et al. Estudo da acidez do sistema $\text{MoO}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$ mediante TPD- NH_3 e reação de decomposição do isopropanol. In: Encontro Regional de Catálise, 2006, Lorena-Cachoeira Paulista. **Anais do VII ERCat**, 2006.

PAKDEHI, S. G.; SALIMI, M.; RASOOLZADEH, M. A review on Decomposition of Hydrazine and its Kinetics as a Novel Approach for CO-free H_2 production. **Researches and Applications in Mechanical Engineering**, v. 3, p. 21-25, 2014.

PAPAPOLYMEROU, G.; BONTZOGLIOU, V. Decomposition of NH_3 on Pd and Ir comparison with Pt and Rh. **Journal of Catalysis A: Chemical**, v. 120, p. 165-171, 1997.

PATRICK, M. et al. Confidence testing of Shell-405 and S-405 catalysts in a monopropellant hydrazine thruster. **1st AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit**, Tucson, p. 3952, 2005.

PAULINO, P.N. et al. O efeito do Nb_2O_5 no comportamento catalítico de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$. In: Congresso Argentino de Catálise, 15, 2007 La Plata / Argentina.

PAULIS, M. et al., Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 180, p. 411, 1999.

POWER, G.; LOH, J. S. C.; VERNON, C. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina Part 2: Effects of organics in the Bayer process. **Hydrometallurgy**, v. 127-128, p. 125-149, 2012.

PRICE, T.W.; EVANS, D.D. The status of monopropellant hydrazine technology. **JET PROPULSION LABORATORY CA**, 1968, JPL (JPL-32-1227)

RICE, P. R. Jr. Hydrazine Catalyst Development – **AIAA/SAE 71th Propulsion Joint Specialist Conference**, Salt Lake City, Utah, 14-18/06/1971.

RODRIGUES, J. A. J. “**Décomposition de l’Hidrazine sur des carbures et nitures de molybdène et tungstène – Application aux micropropulseurs de satellite**”, Tese de Doutorado, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, Paris, França, maio, 1996.

RODRIGUES, J. A. J. et al.,**Carbetos e nitretos de elementos de transição com porosidade controlada**, patente PI9501693-INPI, 1995 a.

RODRIGUES, J. A. J. et al.,**Carbetos e nitretos de elementos de transição aplicados na decomposição da hidrazina**, patente PI 9501616-INPI, 1995 b.

RODRIGUES, J. A. J. et al. **Processos de Moldagem ou Conformação por Extrusão de um Óxido de Nióbio e de Preparação de um Óxido de Nióbio Hidrolisado e Amorfo e Uso de um Óxido de Nióbio na forma Extrudada**. 300240209744, 28 out. 2004.

RODRIGUES, J. A. J. et al. Síntese e Caracterização de Aluminas para Aplicação como Suporte de Catalisador. In.: XV COBEQ, Curitiba, 2004.

SALLES, C. E. R. et al. Sistemas propulsivos para satélites: desenvolvimento e qualificação. In.: ENQUALAB-2005 – ENCONTRO PARA A QUALIDADE DE LABORATÓRIOS, 2005, São Paulo.

SAYER, C. F. **The heterogeneous decomposition of hydrazine**: kinetics of the liquid phase decomposition on a supported iridium catalyst, Parte 1. [S.l.]: Rocket Propulsion Establishment, 1968. 29 p.

SCHÄFER, H. . G. R. & S. F. The modifications of niobium pentoxide. **Angew. Chem.**, v. 78, p. 28-41, 1966.

SCHIMDT, M. W.; GORDON, M. S. The decomposition of hydrazine in gas phase and over an iridium catalyst. **Z. Phys. Chem**, v. 227, p. 1301-1336, 2013.

SEYSSIECQ, I. et al. The influence of additives on the crystal habit of gibbsite. **Journal of Crystal Growth**, v. 196, p. 174-180, 1999.

SHMIDT, E. W. **Hidrazine and its derivatives-preparation, properties, applications**. [S.l.]: New York:John Wiley and Sons, 1984.

SILVA J. B. **Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo**. 2010. Tese (Doutorado em Tecnologia de Materiais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais/LAS/SJC. Cachoeira Paulista.

SOARES NETO, T. G. et al. Evolution of textural properties and performance of Ir/Al₂O₃ catalysts during hydrazine catalytic decomposition in a 2 N satellite thruster. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 220-225, 2011.

SONTHALIA, R. et al. Review on alumina trihydrate precipitation mechanisms and effect of Bayer impurities on hydrate particles growth rate. **International Journal of Mineral Processing**, v. 125, p. 137-148, 2013.

SU, T. T. et al. Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. **J Therm Anal Calorim**, v. 98, p. 449-455, 2009. ISSN DOI 10.1007/s10973-009-0300-4.

SWEEGERS, C. et al. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 233, n. 3, 2001.

UCHIJIMA, T. SMSI effect in some reducible oxides including niobia. **Catalysis Today**, v. 28, p. 105-117, 1996.

USHIKUBO, T. Recent topics of research and development of catalysis by niobium and tantalum oxides. **Catalysis Today**, v. 57, n. 3-4, p. 331-338, 2000.

TREGUBENKO, V. Y. et al. Effect of pseudoboehmite peptization by organic acids on texture characteristics of obtained aluminum oxides. **Russian J. App. Chemistry**, v.84, p. 9-16, 2011.

VIEIRA, R. et al. Hydrazine decomposition over iridium supported on carbon nanofibers composite for space applications: near actual flight conditions tests. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, p.35-40, 2005 a.

VIEIRA, R. et al. Performance comparison of Ir/CNF and Ir/Al₂O₃ catalysts in a 2 N hydrazine microthruster. **Catalysis Letter**, v. 99, p. 3-4, 2005b.

VOURI, H. et al. The effect of iridium precursor on oxide-supported iridium catalysts prepared by atomic layer deposition. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4204-4210, 2011.

WACHS, I. E. et al. Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. **Catalysis Today**, v. 57, n. 3-4, p. 323-330, 2000.

WANG, H. et al. Kinetic modelling of gibbsite dehydration/amorphization in the temperature range 823–923 K. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 12, p. 2567-2582, 2006.

WANG, Z. et al. Adjustment on gibbsite and boehmite co-precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 20, p. 521-527, 2010.

WATLING, H. Gibbsite crystallization inhibition: 2. Comparative effects of selected alditols and hydroxycarboxylic acids. **Hydrometallurgy**, v. 55, n. 3, p. 289-309, 2000.

WEISSMAN, J. G. Niobia-alumina supported hydroprocessing catalysts: relationship between activity and support surface acidity. **catalysis today**, v. 28, p. 159-166, 1996.

WESTSTRATE, C. J. et al. NH₃ adsorption and decomposition on Ir(110): A combined temperature programmed desorption and high resolution fast x-ray photoelectron spectroscopy study. **J. Chem. Phys.**, v. 122, p. 1-8, 2005.

WUCHERER, E. J. et al. Hydrazine catalyst production-sustaining S-405 technology. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE AND EXHIBIT 39, Huntsville, p. 5039, 2003.

XIAO, X. Z.; CAO, Y. L.; CAI, Y. Y. Decomposition of NH_3 on Ir(110): A first-principle study. **Surface Science**, v. 605, p. 802-807, 2011.

YAN, Z. et al. NH_3 adsorption on the Lewis and Bronsted acid sites of MoO_3 (010). **Applied Surface Science**, v. 288, p. 690-694, 2014.

YIN, S. F. et al. A mini-review on ammonia decomposition catalysts for on-site generation of hydrogen for fuel cell applications. **Applied Catalysis A: General**, v. 227, p. 1-9, 2004.

ZHANG, P. X. et al. Density functional theory investigations on the catalytic mechanisms of. **Catalysis Today**, v. 165, p. 80-88, 2011.

YOSHITAKE, H.; ASAKURA, K.; IWASAWA, Y. Chemical Environments around Active Sites and Reaction Mechanisms for Deuterium-Acrolein Reaction over Ir/ Nb_2O_5 in Normal and SMSI States. **J. Chem. Soc. Faraday Trans. I**, v. 89, p. 2021-2034, 1989.

ZHANG, Y. et al. $\text{NH}_3/\text{Ir}(100)$: Electronic structure and dehydrogenation. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 7, p. 2965-2972, 2013.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, p. 47–64, 2003.