

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

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

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

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

Julho de 2014

RESUMO

O óxido de alumínio, conhecido como alumina, é utilizado na catálise como suporte de catalisadores por possuir características desejáveis para as condições nas quais ocorrem as reações catalíticas. Na década de 80, o Brasil iniciou o estudo para desenvolver a tecnologia, dominada por poucos países no mundo, de síntese de um suporte γ -Al₂O₃ para o catalisador irídio/ γ -Al₂O₃, usado na reação de decomposição da hidrazina, a qual é empregada em manobras de controle de órbita e atitude de satélites. O grupo de catálise do LCP/INPE desenvolveu uma alumina semelhante àquela produzida pela agência espacial americana. Em 2013 foram realizadas alterações nas sínteses da alumina, provocadas pela saída de linha de produção de precursores adquiridos no comércio, a fim de garantir as especificações do catalisador desenvolvido pelo LCP, com o acompanhamento detalhado das reações para avaliação do comportamento reacional. O objetivo principal da continuação deste trabalho é estabelecer uma nova metodologia, descrita em um novo documento de garantia de produto (GP) e produzir 25g de suporte do catalisador caracterizado.

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema do sistema reacional da síntese do hidróxido precursor.	4
Figura 2: Esquema do sistema reacional da síntese da gibsita.	6
Figura 3: Fenômeno da difração de raios-X.	7
Figura 4: Consumo do CO ₂ em função do tempo – método “A”.	10
Figura 5: Variação do pH em função do tempo – método “A”.	11
Figura 6: MEV representativos das cinco primeiras sínteses realizadas – método “A”.	13
Figura 7: DRX representativo do material obtido composto exclusivamente por gibsita – método “A”.	14
Figura 8: DRX representativo do material obtido apresentando gibsita com traços de bohemita – método “A”.	14
Figura 9: Consumo do CO ₂ em função do tempo com uso de NaOH 97% – método “B”.	15
Figura 10: Variação do pH em função do tempo com uso de NaOH 97% – método “B”.	16
Figura 11: Consumo do CO ₂ em função do tempo com uso de NaOH 99% – método “B”.	17
Figura 12: Variação do pH em função do tempo com uso de NaOH 99% – método “B”.	18
Figura 13: MEV representativos das sínteses realizadas com NaOH 97% – método “B”.	20
Figura 14: MEV representativos das sínteses realizadas com NaOH 99% – método “B”.	21
Figura 15: DRX representativo do material obtido com NaOH 97% apresentando gibsita com traços de bohemita – método “B”.	22

Figura 16: DRX comparativo dos materiais obtidos com NaOH 97% apresentando gibsita com traços de bohemita – método “B”.....	22
Figura 17: DRX representativo do material obtido com NaOH 99% apresentando gibsita – método “B”.	23
Figura 18: DRX comparativo dos materiais obtidos com NaOH 99% apresentando gibsita – método “B”.	24

Lista de Tabelas

Tabela 1: Tempo de filtração e lavagem e perda de massa por secagem e calcinação em 10 sínteses realizadas pelo método “A”:	12
Tabela 2: Tempo de filtração e lavagem e perda de massa por secagem e calcinação em 3 sínteses realizadas pelo método “B” com NaOH 97%:	19
Tabela 3: Tempo de filtração e lavagem e perda de massa por secagem e calcinação em 3 sínteses realizadas pelo método “B” com NaOH 99%:	19
Tabela 4: Área superficial e diâmetro médio de poros dos materiais obtidos com NaOH 97%	24
Tabela 5: Área superficial e diâmetro médio de poros dos materiais obtidos com NaOH 99%	25

Sumário

1. Introdução	1
2. Materiais e métodos	3
2.1. Síntese do hidróxido de alumínio precursor	3
2.1.1. Método original	3
2.1.2. Método modificado	4
2.2. Síntese da gibsita.....	5
2.2.1. Método “A”	5
2.2.2. Método “B”	6
2.3. Técnicas de caracterização	7
2.3.1. Difractometria de raios-X (DRX).....	7
2.3.2. Volumetria de N ₂	8
2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	9
2.4. Metodologia de preparação	9
3. Resultados	10
3.1. Metodologia “A”	10
3.1.1. Consumo de CO ₂ e variação do pH	10
3.1.2. Tempo de lavagem, perda de massa em secagem e calcinação.....	11
3.1.3. MEV	12
3.1.4. DRX	13
3.2. Metodologia “B”.....	14
3.2.1. Consumo de CO ₂ e variação do pH	15
3.2.1.1. Consumo de CO ₂ e variação do pH para síntese com hidróxido de sódio teor de 97% de pureza	15
3.2.1.2. Consumo de CO ₂ e variação do pH para síntese com hidróxido de sódio teor de 99% de pureza	16

3.2.2. Tempo de lavagem, perda de massa em secagem e calcinação.....	18
3.2.2.1. Sínteses realizadas com hidróxido de sódio com teor de pureza 97%	18
3.2.2.2. Sínteses realizadas com hidróxido de sódio com teor de pureza 99%	19
3.2.3. MEV	19
3.2.3.1. MEV das sínteses realizadas com hidróxido de sódio com teor de pureza 97%	20
3.2.3.1. MEV das sínteses realizadas com hidróxido de sódio com teor de pureza 99%	20
3.2.4. DRX	21
3.2.4.1. DRX do material obtido com o emprego de NaOH com 97% de pureza.....	21
3.2.4.2. DRX do material obtido com o emprego de NaOH com 99% de pureza.....	23
3.2.5. Volumetria de N ₂	24
3.2.5.1. Volumetria de N ₂ dos materiais obtidos com NaOH 97%	24
3.2.5.1. Volumetria de N ₂ dos materiais obtidos com NaOH 99%	25
Conclusões	26
Referências bibliográficas.....	28

1. Introdução

O nome dado a diversos óxidos de alumínio obtidos após a desidratação de seus hidróxidos é alumina (Al_2O_3). Os hidróxidos precursores são classificados de acordo com a estrutura cristalina de suas moléculas. Os tri-hidróxidos $\text{Al}(\text{OH})_3$ são encontrados na natureza e são denominados gibbsite, bayeryta e nordstrandita. Já os mono-hidróxidos $\text{AlO}(\text{OH})$ não existem naturalmente e são boemita, diáspora e a pseudoboemita. A classificação dos hidróxidos de alumínio segue a nomenclatura alemã. ⁽¹⁾

O óxido de alumínio possui 7 fases de transição que são: Chi (χ), Delta (δ), Eta (η), Gama (γ), Kappa (κ), Rho (ρ) e Teta (θ) e uma fase estável denominada Alfa (α). Este composto estável é obtido através de todos os tipos de hidróxidos de alumínio após tratamento térmico a temperaturas acima de 1000°C .

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

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

Em 2012, buscando melhorar estas propriedades, foi dado início a uma etapa de modificação e padronização da síntese de gibbsite. E dando

continuidade, o presente projeto iniciado em 2013 teve como objetivos iniciais desenvolver uma nova metodologia, a ser descrita em um novo documento de garantia de produto (GP) e produzir 25g de suporte do catalisador caracterizado. Porém não foi possível concluir as etapas de descrição da garantia de produto e de produção de 25g de suporte de catalisador caracterizado.

2. Materiais e métodos

2.1. Síntese do hidróxido de alumínio precursor

A síntese do hidróxido de alumínio precursor $\text{AlO}(\text{OH})$ envolve a reação de cloreto de alumínio hexa-hidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com hidróxido de sódio (NaOH), em quantidades estequiométricas e com controle de temperatura, pH e agitação mecânica.

2.1.1. Método original

Até recentemente, anterior o precursor do hidróxido de alumínio foi preparado com a metodologia apresentada a seguir.

“Foi preparada uma solução com 415g de cloreto de alumínio hexa-hidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), da marca Vetec, dissolvido em água destilada, avolumada para 800mL e posteriormente filtrada para remoção de impurezas. Também foi preparada uma solução contendo 206g de hidróxido de sódio (NaOH), das marcas Synth (97% de pureza) e Merck (99% de pureza), dissolvido em água destilada e avolumada para 500mL.

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

O produto foi filtrado ainda quente (60°C) a vácuo e lavado em um funil de Büchner com 10L de H_2O destilada, aquecida a 80°C , recolhendo-se alíquotas da lavagem a cada 2L para posterior leitura de pH. Após a lavagem, o produto sólido obtido (AlOOH), precursor utilizado na síntese da gibsita, estava pronto para emprego nas operações seguintes.”

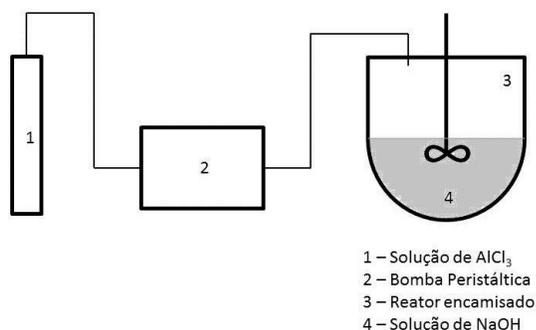


Figura 1: Esquema do sistema reacional da síntese do hidróxido precursor.

2.1.2. Método modificado

No presente trabalho o precursor do hidróxido de alumínio foi preparado com a metodologia descrita a seguir.

Foi preparada uma solução com 415g de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), da marca Vetec, dissolvido em água destilada, avolumada para 800mL e posteriormente filtrada para remoção de impurezas. Também foi preparada uma solução contendo 206g de hidróxido de sódio (NaOH), das marcas Synth (97% de pureza) e Merck (99% de pureza), dissolvido em água destilada e avolumada para 500mL.

A solução de hidróxido de sódio foi colocada em um reator encamisado com banho termostático, temperatura controlada de 65°C e agitação de 800 rpm. Após a estabilização da temperatura adicionou-se 400mL da solução de cloreto de alumínio e deixou-se sob agitação por 5 minutos. Passado o tempo, adicionou-se os 400mL remanescentes e novamente deixou-se sob agitação por 5 minutos. A reação permanece em repouso por 2 horas após o final da adição da solução de cloreto de alumínio e obteve-se um sólido branco.

O produto foi filtrado ainda quente (60°C) a vácuo e lavado em um funil de Büchner com 10L de H₂O destilada, aquecida a 80°C, recolhendo-se alíquotas da lavagem a cada 2L para posterior leitura de pH. Após a lavagem, o produto sólido obtido (AlOOH), precursor utilizado na síntese da gibsita, estava pronto para emprego nas operações seguintes.

2.2. Síntese da gibsita

Para a síntese de gibsita foram utilizadas duas metodologias diferentes para a adição do precursor sintetizado no item 2.1.2.

2.2.1. Método “A”

Preparou-se uma solução aquosa utilizando 162g de hidróxido de sódio (NaOH) avolumada para 600mL. Esta solução foi introduzida em um béquer com temperatura controlada a 75°C, sob agitação mecânica constante. O material precursor constituído por AlOOH (cuja preparação foi descrita anteriormente no item 2.1.2), foi dividido em quatro partes. Após a solução de NaOH ter atingido 75°C, o precursor hidróxido de alumínio (AlOOH) foi adicionado ao béquer em porções com intervalos de 5 minutos, de tal forma que as quatro partes mencionadas anteriormente fossem introduzidas. Após o término da adição do material precursor (AlOOH), a solução resultante foi colocada em um reator encamisado (Figura 2), com temperatura controlada a 80°C, resultando, após 12 horas de repouso, em uma solução translúcida. A seguir, foi iniciada a adição do agente precipitante dióxido de carbono (CO₂), com uma vazão de 48 mL/min e agitação no interior do reator de 800 rpm constantes.

Ao final, o material sólido obtido após filtração foi lavado com 20 litros de água destilada aquecida a 80°C.

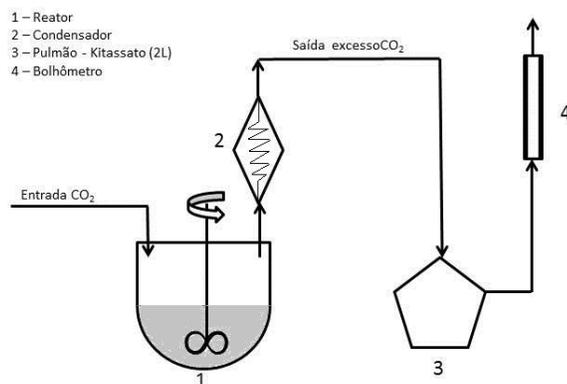


Figura 2: Esquema do sistema reacional da síntese da gibsita.

2.2.2. Método “B”

O material precursor (AlOOH) foi secado por 12 horas em uma estufa a 50°C . Após secagem o material foi moído, com diâmetros de partículas inferiores a $0,150\text{mm}$. Reservou-se 100g do material precursor para posterior solubilização. Preparou-se uma solução aquosa utilizando 134g de hidróxido de sódio (NaOH) avolumada para 600mL , e foi introduzida em um béquer com temperatura controlada a 75°C , sob agitação mecânica constante. O material precursor constituído por AlOOH (cuja preparação foi descrita anteriormente no item 2.1.2), foi adicionado ao béquer e manteve-se agitação por 5 minutos. Após o término da adição do material precursor (AlOOH), a solução resultante foi colocada em um reator encamisado (como demonstrado acima na Figura 2), com temperatura controlada a 80°C . A seguir, foi iniciada a adição do agente precipitante dióxido de carbono (CO_2), com uma vazão de 48 mL/min e agitação no interior do reator de 800 rpm constantes.

Ao final, o material sólido obtido após filtração foi lavado com 20 litros de água destilada aquecida a 80°C .

2.3. Técnicas de caracterização

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

2.3.1. Difratometria de raios-X (DRX)

Difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica onde a amostra recebe um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido. Estes raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia, geralmente um elétron, é desacelerada rapidamente. Quando os átomos do composto bloqueiam estes feixes, ocorre o fenômeno da difração. Através do ângulo de difração (theta) é possível calcular, por meio da Lei de Bragg, a distância entre os átomos no cristal e assim determinar sua estrutura cristalina. A Figura 3 ilustra a difração de raios-X.

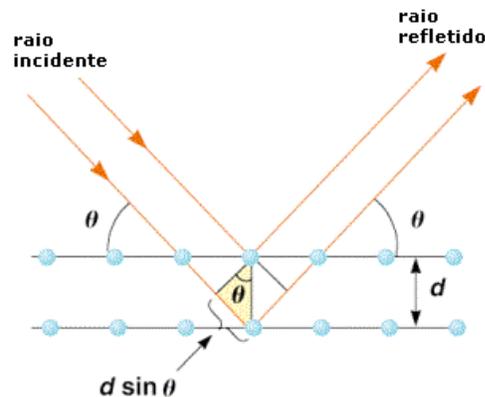


Figura 3: Fenômeno da difração de raios-X.

A equação da lei de Bragg é apresentada a seguir:

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

em que:

n – número inteiro;

- λ – comprimento de onda da radiação incidente;
- d – distância entre os planos atômicos;
- θ – ângulo de incidência.

Cada material possui um ângulo de difração diferente o que torna possível a determinação de sua constituição. Materiais bastante cristalinos refletem melhor os feixes de raios-X, produzindo picos bem definidos e com intensidades maiores no difratograma, que é um gráfico obtido quando se plota o ângulo 2θ em relação à intensidade. Já materiais amorfos, pouco cristalinos ou com dimensão inferior a 1\AA geram picos com bases mais largas e intensidades mais baixas por esta técnica.

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X da marca Phillips modelo PW1830. As condições estabelecidas para a obtenção dos difratogramas foram: radiação $\text{CuK}\alpha$ obtida em 40 kV com corrente de filamento em 25A, varredura com passo angular de $0,05^\circ$ nos intervalos de medição de $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

2.3.2. Volumetria de N_2

As áreas específicas dos materiais foram obtidas pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), que é baseado na determinação das isotermas de adsorção e dessorção das moléculas de nitrogênio e sua pressão parcial, a partir de uma monocamada do gás adsorvido na superfície externa e nos poros das partículas. A pressão de nitrogênio é variada e o volume adsorvido fisicamente do gás é acompanhado, obtendo-se assim as isotermas de adsorção e dessorção deste gás.

O diâmetro médio de poros foi obtido pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH). O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Onde o de nitrogênio adsorvido evaporada a cada decréscimo de

pressão, e após conversão de volume de gás para volume de líquido, representa o volume de poro sem considerar o filme de adsorvente nas paredes do sólido.

A equação de Kelvin é apresentada a seguir:

$$t = [13,90/(0,034-\log(P_0/P))]^{1/2} \quad (2)$$

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

2.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica importante para se analisar as características morfológicas dos materiais. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JMS 5310.

2.4. Metodologia de preparação

Neste estudo, em uma primeira etapa, foram realizadas 10 sínteses de gibsite sob as condições determinadas na metodologia “A” (descrita no item 2.1.1), com o intuito de verificar a reprodutibilidade das sínteses. Foram realizadas oito sínteses com o NaOH 97% e duas sínteses com o NaOH 99%.

Na segunda etapa, utilizando a metodologia “B”, foram realizadas três sínteses com NaOH 97% e três sínteses com NaOH 99%.

No estudo das sínteses foram avaliados o consumo do agente precipitante (CO₂) e a variação do pH do meio reacional em função do tempo.

3. Resultados

3.1. Metodologia “A”

Após a obtenção dos materiais obtidos através da metodologia descrita no item 2.2.1, os mesmos foram submetidos à caracterização. Foram realizadas análises por DRX de dez sínteses e por MEV de cinco sínteses.

3.1.1. Consumo de CO₂ e variação do pH

Foram acompanhados os consumos de CO₂ e variação do pH com o intuito de verificar as suas reprodutibilidades em função do tempo de reação. A Figura 4 mostra o consumo do agente precipitante, CO₂, em função do tempo de reação.

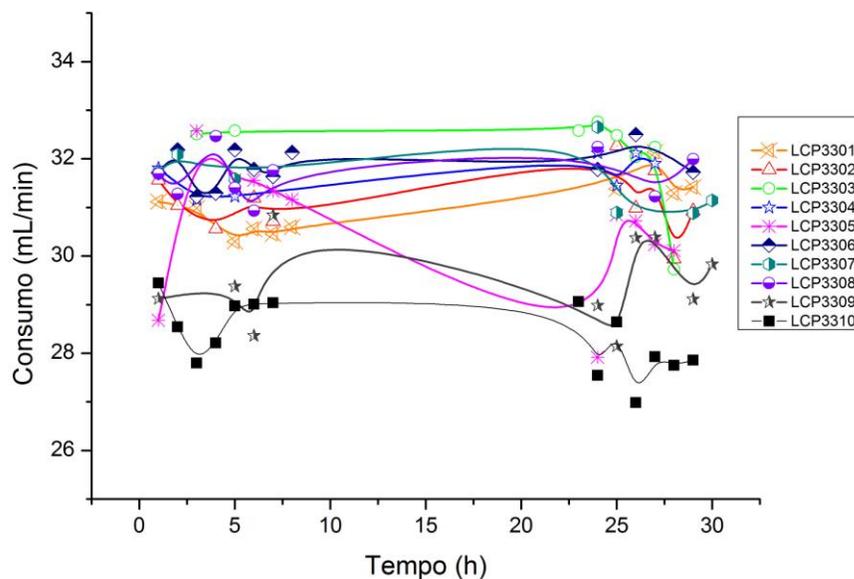


Figura 4: Consumo do CO₂ em função do tempo – método “A”.

A Figura 5 mostra o acompanhamento do pH nas dez primeiras sínteses realizadas.

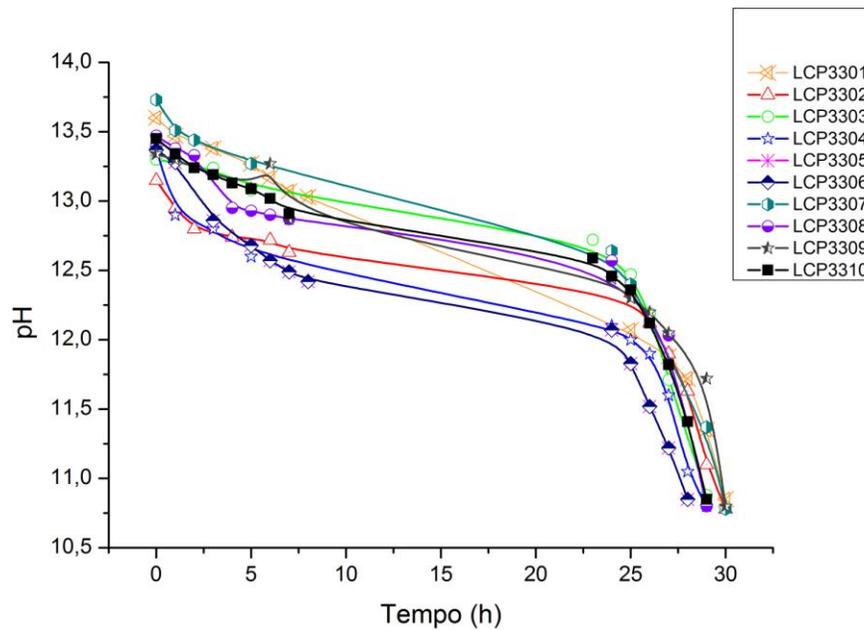


Figura 5: Variação do pH em função do tempo – método “A”.

Os resultados do consumo de CO_2 e do pH deixam evidente a necessidade de melhorar a reprodutibilidade desta síntese.

3.1.2. Tempo de lavagem, perda de massa em secagem e calcinação

A Tabela 1 apresenta os dados de tempo de lavagem e perda de massa dos materiais obtidos na secagem em estufa e tratamento térmico a 600°C (calcinação).

Tabela 1: Tempo de filtração e lavagem e perda de massa por secagem e calcinação em 10 sínteses realizadas pelo método “A”:

Síntese	Teor de NaOH	Tempo de filtração e lavagem	Massa seca em estufa a 50°C por 12h (g)	Secagem (% perda de massa)	Calcinação (% perda de massa)
1	97%	2h45	105,15	15,3	26,4
2	97%	2h30	90	15,9	27,6
3	97%	2h40	107,25	11,4	26,4
4	97%	*****	99,64	17,9	27,5
5	97%	2h05	100,57	17,9	26,5
6	97%	2h25	102,67	13,3	não calcinado
7	97%	3h	99,92	16,6	não calcinado
8	97%	*****	94,7	10,2	não calcinado
9	99%	1h30	97,05	12,5	não calcinado
10	99%	4h	105,53	17,2	não calcinado

3.1.3. MEV

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura foi realizada em apenas cinco amostras do material obtido com o hidróxido de sódio de menor teor de pureza. A Figura 6 mostra as microscopias representativas dos materiais das cinco primeiras sínteses.

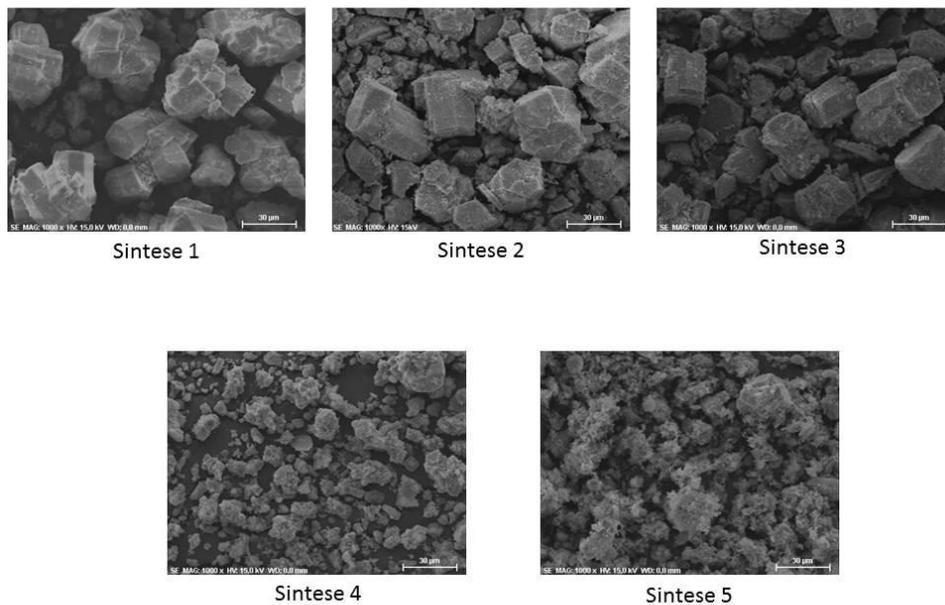


Figura 6: MEV representativos das cinco primeiras sínteses realizadas – método “A”.

Os cristais obtidos foram submetidos a tratamento térmico, calcinação a 600°C, observando-se que nas sínteses 1, 2 e 3 os cristais apresentam a formação hexagonal desejada, porém observa-se a presença de material não cristalino nas sínteses 2 e 3. Nas sínteses 4 e 5 observa-se a presença predominante de um material amorfo.

3.1.4. DRX

Foram realizadas análises por DRX em 10 sínteses. Observou-se a predominância do material desejado gibsita. Em três materiais, obtidos com NaOH a 97%, observa-se uma presença muito discreta de bohemita. As Figuras 7 e 8 representam sínteses onde se obtém exclusivamente gibsita e gibsita com traços de bohemita respectivamente.

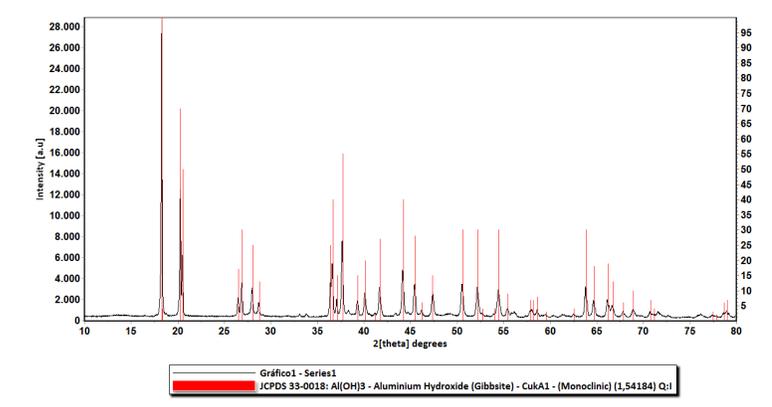


Figura 7: DRX representativo do material obtido composto exclusivamente por gibsite – método “A”.

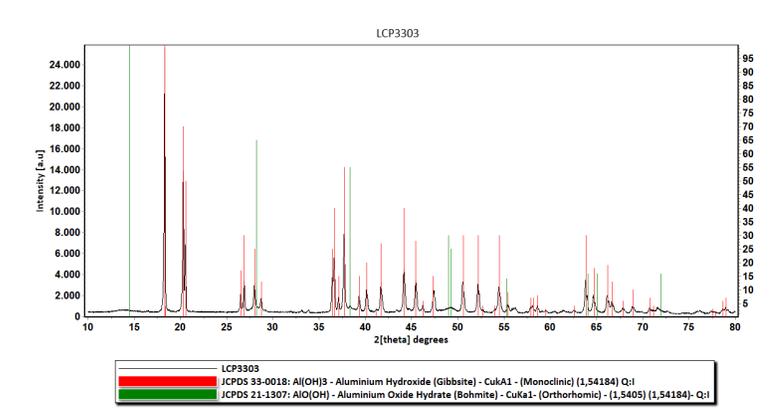


Figura 8: DRX representativo do material obtido apresentando gibsite com traços de bohemita – método “A”.

3.2. Metodologia “B”

Foram realizadas três sínteses com hidróxido de sódio com 97% de pureza e três sínteses com hidróxido de sódio com 99% de pureza. Foram avaliados os consumos do CO₂ e variação do pH. Também foram realizadas as caracterizações por DRX, MEV e volumetria de N₂.

3.2.1. Consumo de CO₂ e variação do pH

Foram acompanhados os consumos de CO₂ e variação do pH nas seis sínteses realizadas.

3.2.1.1. Consumo de CO₂ e variação do pH para síntese com hidróxido de sódio teor de 97% de pureza

Foram acompanhados os consumos de CO₂ e variação do pH com o intuito de verificar as suas reprodutibilidades em função do tempo de reação. A Figura 9 mostra o consumo do agente precipitante, CO₂, em função do tempo de reação.

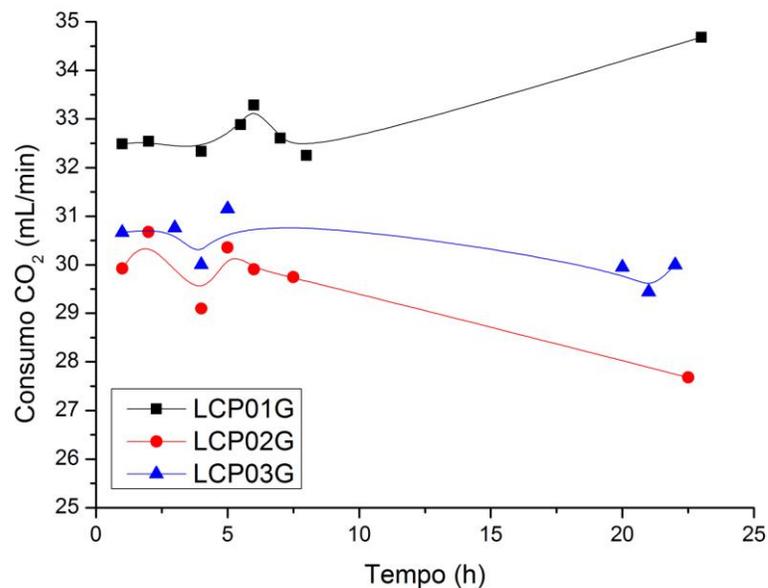


Figura 9: Consumo do CO₂ em função do tempo com uso de NaOH 97% – método “B”.

A Figura 10 mostra a variação do pH em função do tempo.

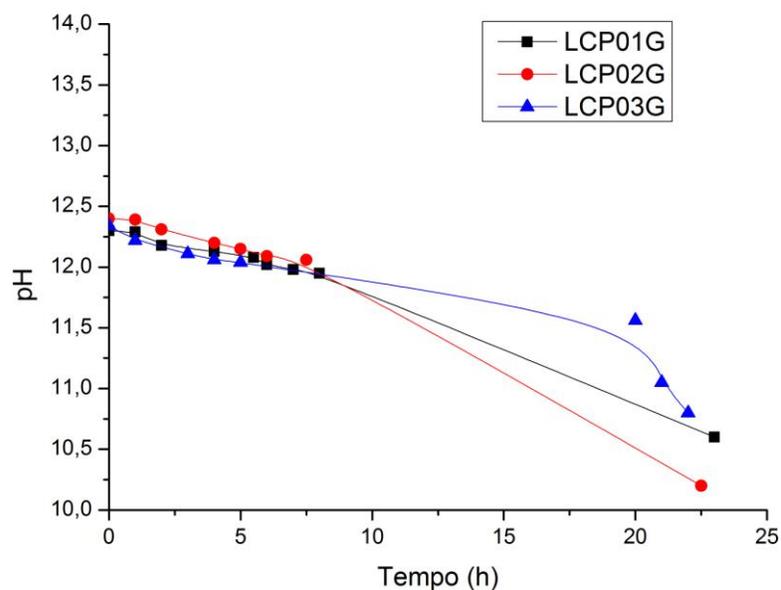


Figura 10: Variação do pH em função do tempo com uso de NaOH 97% – método “B”.

Observa-se que o consumo do CO_2 ainda apresenta bastante variação, sendo este um ponto a ser melhorado. Porém a variação do pH em função do tempo apresenta-se de forma muito semelhante nas sínteses realizadas.

3.2.1.2. Consumo de CO_2 e variação do pH para síntese com hidróxido de sódio teor de 99% de pureza

Foram acompanhados os consumos de CO_2 e variação do pH. A Figura 11 mostra o consumo do agente precipitante, CO_2 , em função do tempo de reação.

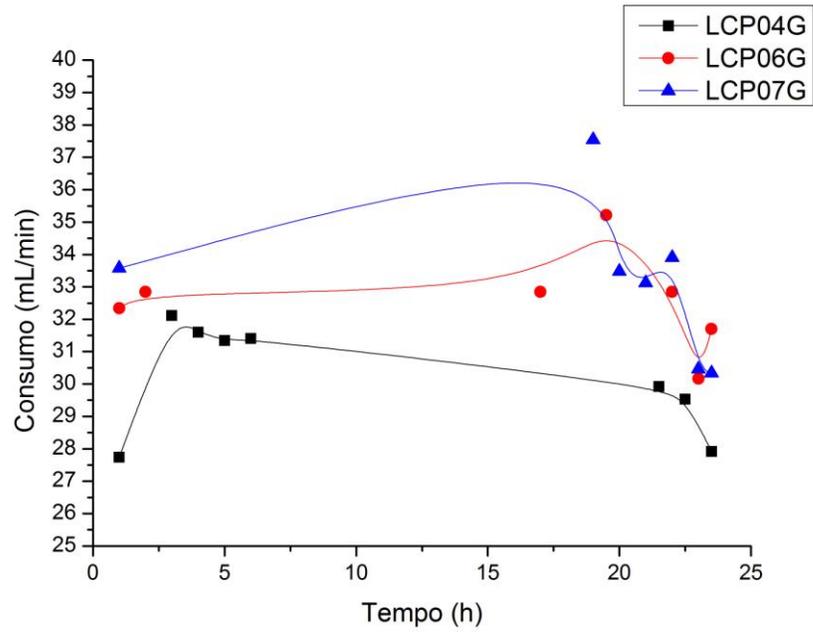


Figura 11: Consumo do CO₂ em função do tempo com uso de NaOH 99% – método “B”.

A Figura 12 mostra a variação do pH em função do tempo.

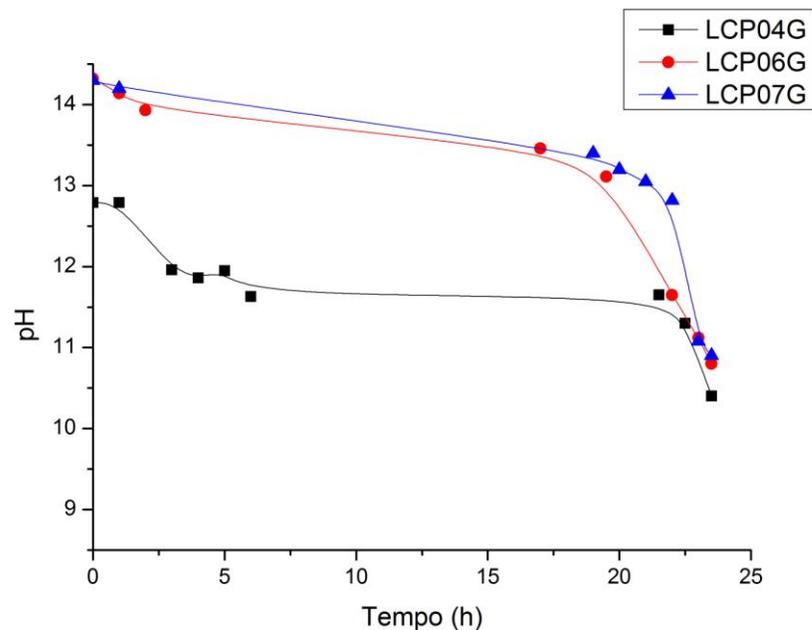


Figura 12: Variação do pH em função do tempo com uso de NaOH 99% – método “B”.

Novamente observa-se grande variação no consumo do CO_2 . Na variação do pH pode se verificar a repetibilidade nas sínteses LCP06G e LCP07G. Na síntese LCP04G há uma variação de pH inicial, que está abaixo do pH inicial das outras duas sínteses, resultando em variações discrepantes.

3.2.2. Tempo de lavagem, perda de massa em secagem e calcinação

3.2.2.1. Sínteses realizadas com hidróxido de sódio com teor de pureza 97%

A Tabela 2 apresenta os dados de tempo de lavagem e perda de massa dos materiais obtidos na secagem em estufa e tratamento térmico a 600°C

(calcinação) dos materiais obtidos nas sínteses realizadas com hidróxido de sódio de menor pureza.

Tabela 2: Tempo de filtração e lavagem e perda de massa por secagem e calcinação em 3 sínteses realizadas pelo método “B” com NaOH 97%:

Síntese	Teor de NaOH	Tempo de filtração e lavagem	Massa seca em estufa a 50°C por 12h (g)	Secagem (% perda de massa)	Calcinação (% perda de massa)
LCP01	97%	1h30	83	17	29
LCP02	97%	2h32	86	19	31
LCP03	97%	2h43	86	22	30

3.2.2.2. Sínteses realizadas com hidróxido de sódio com teor de pureza 99%

A Tabela 3 apresenta os dados de tempo de lavagem e perda de massa dos materiais obtidos na secagem em estufa e tratamento térmico a 600°C (calcinação) dos materiais obtidos nas sínteses realizadas com hidróxido de sódio de maior pureza.

Tabela 3: Tempo de filtração e lavagem e perda de massa por secagem e calcinação em 3 sínteses realizadas pelo método “B” com NaOH 99%:

Síntese	Teor de NaOH	Tempo de filtração e lavagem	Massa seca em estufa a 50°C por 12h (g)	Secagem (% perda de massa)	Calcinação (% perda de massa)
LCP04	99%	2h25	77	6	31
LCP06	99%	1h30	80	15	30
LCP07	99%	1h30	78	16	30

3.2.3. MEV

Foi realizada a caracterização por microscopia eletrônica de varredura em todas as amostras obtidas pelo método “B”.

3.2.3.1. MEV das sínteses realizadas com hidróxido de sódio com teor de pureza 97%

A Figura 13 mostra as imagens obtidas por MEV com aumento de 1000 vezes.

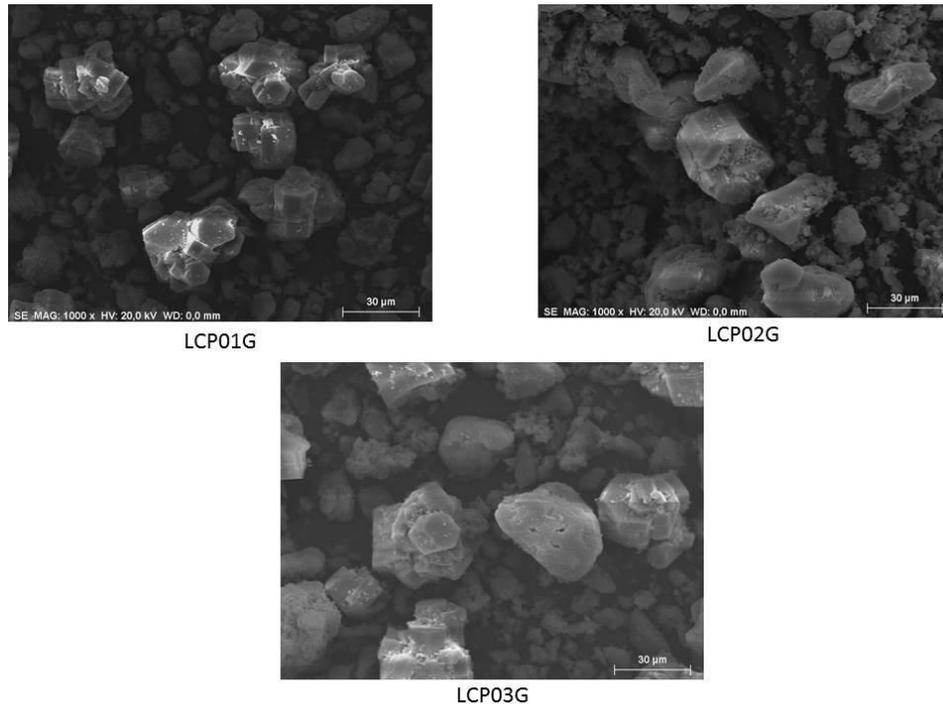


Figura 13: MEV representativos das sínteses realizadas com NaOH 97% – método “B”.

Analisando as imagens obtidas, pode-se observar a presença da fase cristalina desejada, gibsita, e presença de uma fase amorfa.

3.2.3.1. MEV das sínteses realizadas com hidróxido de sódio com teor de pureza 99%

A Figura 14 mostra as imagens obtidas por MEV com aumento de 1000 vezes.

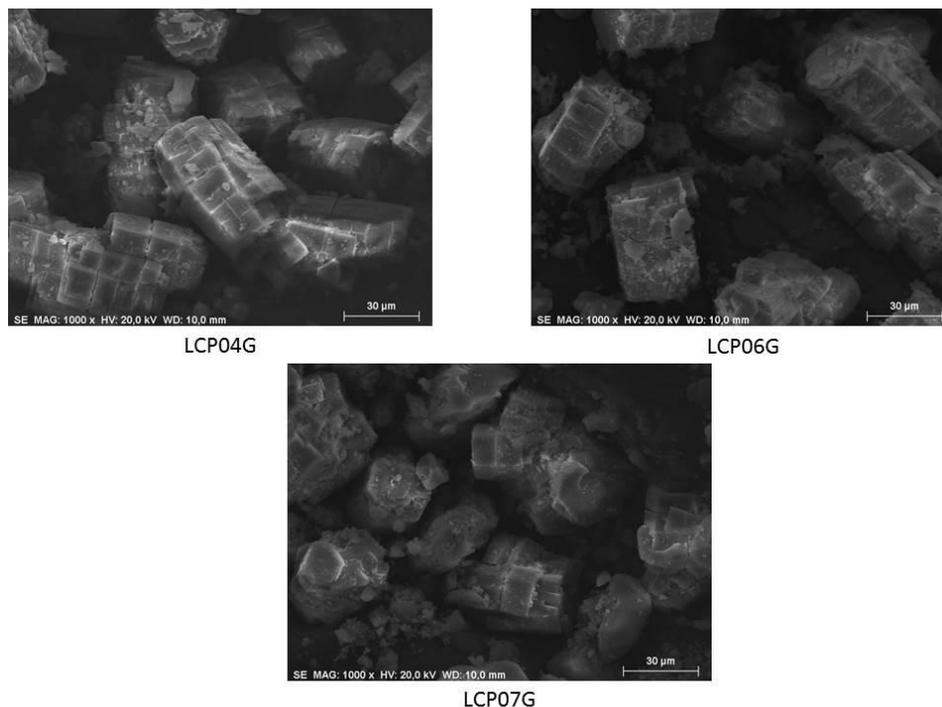


Figura 14: MEV representativos das sínteses realizadas com NaOH 99% – método “B”.

Pode ser observado que houve maior formação da fase cristalina no material obtido com o emprego de NaOH de maior teor de pureza.

3.2.4. DRX

3.2.4.1. DRX do material obtido com o emprego de NaOH com 97% de pureza

A Figura 15 mostra uma análise por DRX, da síntese LCP01G, representativa dos materiais obtidos com o emprego de NaOH de menor teor de pureza.

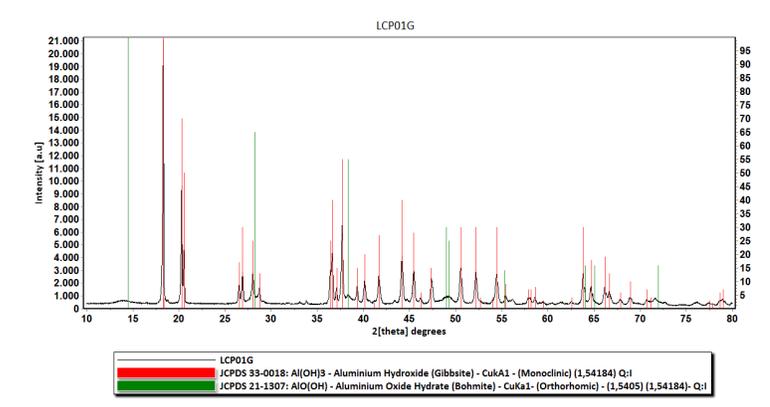


Figura 15: DRX representativo do material obtido com NaOH 97% apresentando gibsite com traços de bohemita – método “B”.

A Figura 16 mostra o DRX comparativo das três sínteses realizadas com o NaOH 97%.

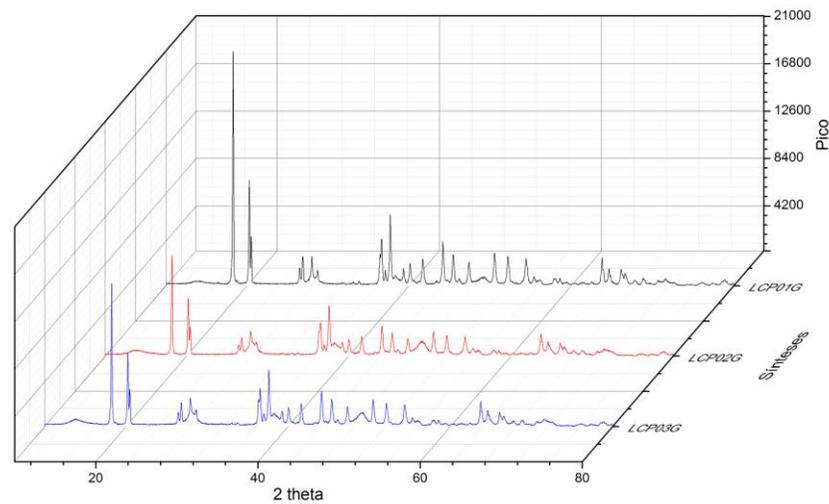


Figura 16: DRX comparativo dos materiais obtidos com NaOH 97% apresentando gibsite com traços de bohemita – método “B”.

3.2.4.2. DRX do material obtido com o emprego de NaOH com 99% de pureza

A Figura 17 mostra uma análise por DRX, da síntese LCP04G, representativa dos materiais obtidos com maior teor de pureza.

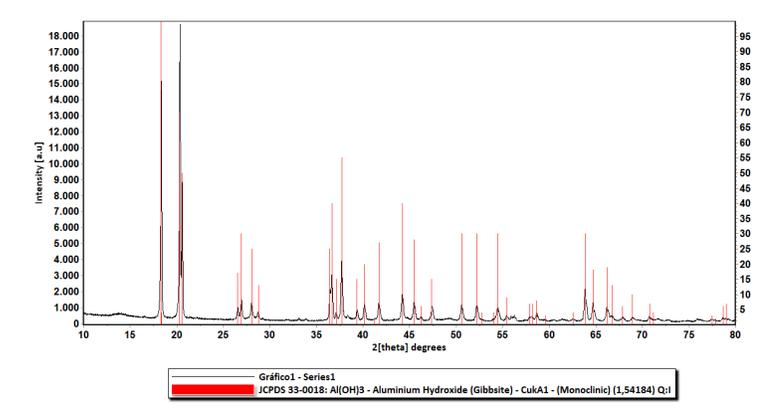


Figura 17: DRX representativo do material obtido com NaOH 99% apresentando gibbsite – método “B”.

A Figura 18 mostra o DRX comparativo das três sínteses realizadas com o NaOH 99%.

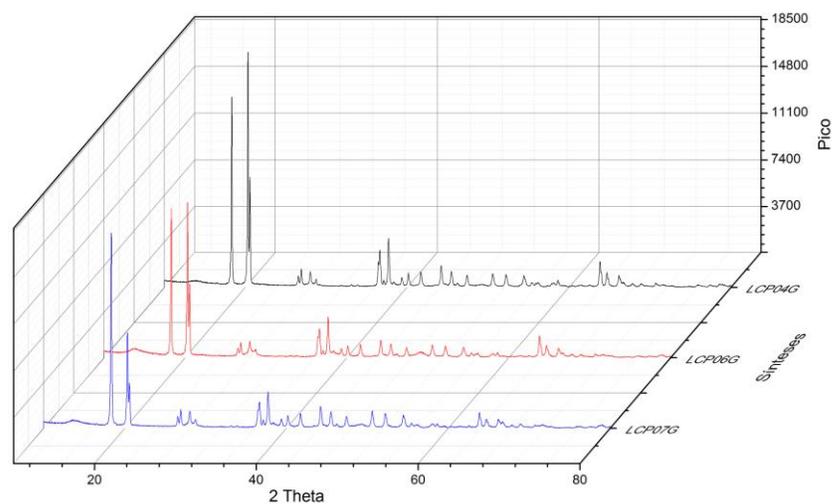


Figura 18: DRX comparativo dos materiais obtidos com NaOH 99% apresentando gibsitita – método “B”.

3.2.5. Volumetria de N₂

3.2.5.1. Volumetria de N₂ dos materiais obtidos com NaOH 97%

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos das áreas superficiais e diâmetro médio de poros das sínteses nas quais foram realizadas com o NaOH de menor pureza.

Tabela 4: Área superficial e diâmetro médio de poros dos materiais obtidos com NaOH 97%

Síntese	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro Médio de Poros (Å)
LCP01	131	72
LCP02	154	41
LCP03	145	63

3.2.5.1. Volumetria de N₂ dos materiais obtidos com NaOH 99%

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos das áreas superficiais e diâmetro médio de poros das sínteses nas quais foram realizadas com o NaOH de maior pureza.

Tabela 5: Área superficial e diâmetro médio de poros dos materiais obtidos com NaOH 99%

Síntese	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro Médio de Poros (Å)
LCP04	132	47
LCP06	135	53
LCP07	138	47

Os resultados, área superficial e diâmetro médio de poros, foram mais homogêneos e houve excelente reprodutibilidade nos materiais obtidos com NaOH 99% do que com os materiais obtidos com NaOH 97%.

Conclusões

Método “A”:

Durante o estudo iniciado em 2013 foram fixadas variáveis para a verificação da repetibilidade da reação. Apesar da fixação das variáveis controladas como pH final da reação, temperatura e consumo do agente precipitante, o grau de reprodutibilidade ainda é baixo.

Por DRX observou-se a predominância da fase cristalina gibsita e o aparecimento da fase bohemita em apenas três das oito sínteses realizadas com NaOH 97%. Porém durante as análises por MEV observou-se um material fragilizado e com aspecto amorfo.

O término da caracterização dos materiais obtidos por essa metodologia foi adiado, devido à baixa cristalinidade dos materiais obtidos e à baixa reprodutibilidade dos resultados. Por esses motivos foram iniciadas as investigações utilizando o método “B”.

Método “B”:

Com os experimentos realizados até o presente momento, observa-se que os parâmetros já determinados envolvem as condições de reação (temperatura, agitação e vazão de CO₂) e o pH final que podem ser mantidos, a fim de obter a fase cristalina gibsita.

As análises dos materiais sintetizados por DRX mostraram que a fase cristalina obtida foi a gibsita. Porém observa-se que o menor grau de pureza do NaOH influencia no aparecimento discreto da fase bohemita. A fase bohemita não aparece nas sínteses realizadas com o teor de pureza 99%.

Verificou-se através da microscopia eletrônica de varredura que após a calcinação a 600°C as amostras das sínteses realizadas com o NaOH 97%

apresentaram-se fragilizadas e com sólidos com aspecto amorfo. Enquanto nas amostras obtidas com o NaOH 99% obtém-se um material com aspecto hexagonal desejado. Pode-se supor que a fragilização, por esta metodologia, pode ser influenciada pelo teor de impurezas contido nos reagentes.

Os materiais obtidos possuem área superficial e diâmetro médio de poros compatível com o desejado, quando do emprego de NaOH 99%, com excelente reprodutibilidade. O que permite supor que os mesmos apresentem boa difusão térmica e dos gases na aplicação em sistemas propulsivos.

Observando-se os cristais obtidos, com o material de maior pureza, verifica-se uma boa formação cristalina correspondente à fase gibsita. Comparando-se as caracterizações por DRX pode-se concluir que o objetivo de se obter exclusivamente gibsita foi alcançado.

Referências bibliográficas

1. LOPES, H. M. A., RODRIGUES, J. A. J. Novos catalisadores suportados em alumina-niobia para uso na propulsão de satélites, Relatório final de iniciação científica, Jul. 2013.
2. FIGUEIREDO, C. M. C., MORGADO JR., E., MOURE, G. T. Aluminas cataliticamente ativas e suportes de catalisadores: dez anos de pesquisa. **Boletim Técnico da PETROBRAS**, Rio de Janeiro, v. 40, n. 2/4, p. 67-78, abr./dez. 1997.
3. SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H., TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104-114, 2000.
4. VIEIRA COELHO, A. C., SOUZA SANTOS, H., KIYOHARA, P. K., PINTO MARCOS, K. N., SOUZA SANTOS, P. Surface Area, Crystal Morphology and Characterization of Transition Alumina Powders from a New Gibbsite Precursor. **Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 183-189, 2007.
5. YAN, L., YIFEI, Z., FANGFANG, C., CHAO, Y., YI, Z. Polymorphic Transformation of Aluminum Hydroxide Precipitated from Reactive NaAl(OH)₄ – NaHCO₃ Solution. **Crystal Growth & Design**, Beijing, China, p. 1208-1214, Nov. 2011.
6. MARCOS, K. N. P. **Área específica, morfologia e estruturas de aluminas obtidas a partir de alguns precursores**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.

7. MELLO, S. A. C. **Obtenção de aluminas de alta pureza, a partir do alúmen de amônio**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo. São Paulo. 2000.