



# DESENVOLVIMENTO DO SUPORTE ALUMINA DO CATALISADOR IRÍDIO/ALUMINA NACIONAL PARA MONOPROPELENTES A BASE DE HIDRAZINA

R.S. MIRANDA<sup>1</sup>, S. OKAMOTO<sup>2</sup>

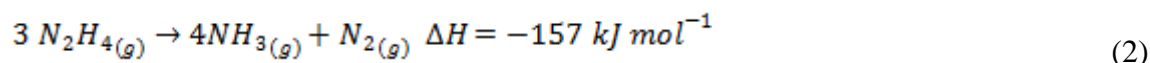
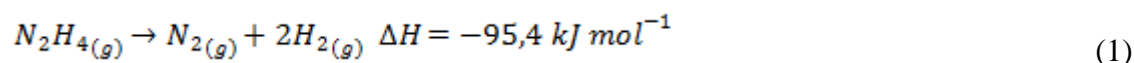
<sup>1</sup> Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena

<sup>2</sup> Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Combustão e Propulsão  
E-mail para contato: rafaela.sm@usp.br

RESUMO – A alumina, devido a suas propriedades, tem grande importância para a área de catálise no que se refere a sua aplicação como suporte de um catalisador. Na área de propulsão, a alumina é utilizada como suporte do catalisador para decomposição do monopropelente hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) nos procedimentos de correção da atitude e da altitude do satélite. O presente trabalho visa o estudo da resistência térmica da alumina obtida pela síntese de boehmita com dopagens pelos elementos bário, cério e lantânio, pelo método sol-gel. Os produtos foram submetidos a medidas de área específica e difratometria de raios X. Os resultados foram comparados com os dados da literatura existentes.

## 1. INTRODUÇÃO

O catalisador utilizado nos satélites convencionais é o irídio impregnado em alumina com uso do propelente hidrazina, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, cuja decomposição leva inicialmente a formação dos gases nitrogênio e hidrogênio, Equação 1, seguida pela constituição de amônia e nitrogênio, Equação 2.



A reação de decomposição da hidrazina é extremamente exotérmica e ocorre em temperaturas da ordem de 1273 K (Jang *et al.*, 2011) e a pressão superior a 2200 KPa (Meetin *et al.*, 1974).

Dessa forma, para um desempenho adequado, o suporte do catalisador deve possuir características compatíveis para decomposição catalítica no propulsor. Por isso, o suporte alumina deve possuir características como porosidade, resistência térmica e resistência mecânica adequadas para as condições de operação de modo que o tempo de vida útil do catalisador seja superior a missão a ser aplicada.



Essa estabilidade mecânica é fornecida pela presença de macroporos e mesoporos na alumina, uma vez que essa característica proporciona o caminho para a transferência de massa e dissipação de calor. Este trabalho visa à síntese de boehmita pelo método sol-gel a fim de obter alumina final com resistência térmica através da utilização dos dopantes bário, cério e lantânio como forma de postergar a formação da fase alfa-alumina, que reduz a área específica e a porosidade.

## 2. METODOLOGIA

A metodologia de síntese usada foi a sol-gel obtida pela adição da solução de nitrato de alumínio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) 0,17 mol/L sobre uma solução de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 0,36 mol/L até pH reacional final entre 7 e 8 sob agitação mecânica constante de 200 r.p.m. a 30°C.

Para o estudo das dopagens, foram escolhidos os principais dopantes encontrados na literatura em relação a propriedade de resistência térmica. Kato *et al.* (1989) destaca o desempenho do bário no aumento da área específica do hexaaluminato de bário. Em outro estudo de Matsuda *et al.* (1984), foi sintetizada alumina modificada com lantânio, o que resultou em uma área específica entre 35 e 37  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  após submissão a tratamento a 1200 °C. Kumar *et al.* (1994) apresentou a influência do cério em postergar os efeitos de redução de área específica na dopagem em alumina em temperaturas abaixo de 1100 °C.

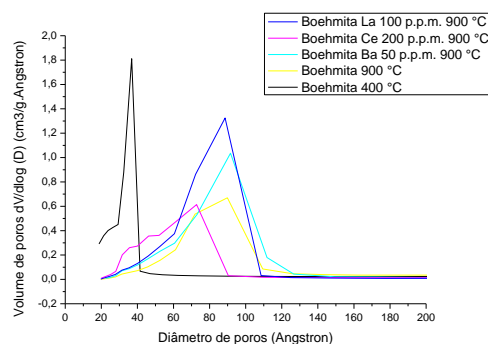
As concentrações das dopagens foram de 50 p.p.m., 100 p.p.m., 150 p.p.m. e 200 p.p.m. de cada um dos dopantes dissolvidos na solução de nitrato de alumínio, de modo a manter as demais condições de síntese. Os produtos obtidos em cada síntese foram calcinados a temperaturas de 400 °C, 700 °C e 900 °C por 6 h. Com isso, objetivava-se averiguar as modificações ocorridas na área específica e mudança de fase cristalina destes materiais dopados. O parâmetro utilizado para a comparação dos resultados obtidos foram os dados da literatura existentes do suporte do catalisador americano Shell 405. As medidas de área específica foram realizadas com uso do analisador de área específica da marca Micromeritics modelo ASAP 2020 e os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando o difratômetro de raios X da marca Panalytical modelo X' Pert3 Powder.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 3.1. Área específica e volume de poros

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), poros com diâmetros entre 20 Å e 500 Å são considerados mesoporos, logo, todas as amostras obtidas nas sínteses possuem porosidade que são classificadas como sendo mesoporos, assim como pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Curvas de distribuição de tamanho de poros das amostras de boehmita pura e de boehmita com dopagens de: bário na concentração de 50 p.p.m., cério na concentração de 200 p.p.m. e lantânio na concentração de 100 p.p.m calcinadas nas temperaturas de 900°C por 6h .



A Tabela 1 apresenta os resultados de área específica da alumina precursora do catalisador Shell 405, utilizada como parâmetro de comparação, da boehmita sintetizada no laboratório e das amostras com dopagens que demonstraram maior área específica. Devido às propriedades intrínsecas a cada substância, os dopantes apresentam um desempenho distinto em cada concentração, por exemplo, enquanto o bário possui um maior valor para área específica na concentração de 50 p.p.m., o cério tem melhor desempenho na concentração de 200 p.p.m. e o lantânio na concentração de 100 p.p.m.

Tabela 1 - Área específica e volume de poros médio da Alumina do catalisador Shell405.

Dopante	Temperatura de calcinação (°C)	Área específica (m <sup>3</sup> /g)	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)
Alumina do Shell 405	original de fábrica	278	0,2300
	900	95	0,2300
Boehmita	400	300	0,2863
	700	151	0,2241
	900	75	0,2193
Ba 50 p.p.m.	400	339	0,2858
	700	184	0,3084
	900	99	0,2540
Ce 200 p.p.m.	400	302	0,2581
	700	189	0,2439
	900	105	0,2034
La 100 p.p.m.	400	320	0,3408
	700	192	0,3316
	900	120	0,2934

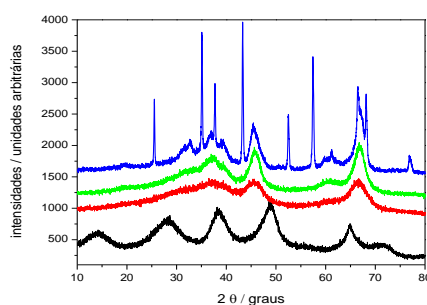
Os resultados de área específica, apresentados na Tabela 1, demonstram a redução na área específica conforme o aumento da temperatura de tratamento. Isso acontece devido à formação da fase alfa-alumina, caracterizada por sua estabilidade cuja transformação completa ocorre a temperaturas acima de 1200 °C (Santos *et al*, 2000). A adição de dopantes mostra-se eficaz para postergar esse efeito e assim conseguir maior área específica nestas amostras quando calcinadas a temperaturas da ordem de 900 °C, conforme pode ser observado na diferença significativa dos valores de área específica entre a boehmita pura e a aquelas com adição dos dopantes. A diferença em relação ao volume de poros é observado principalmente na dopagem por lantânio 100 p.p.m..

Esses dados sugerem que a dopagem da alumina por lantânio realizada neste trabalho proporciona maior aumento da mesoporosidade do produto de síntese.

### 3.2. Difratometria de raios X

Os difratogramas obtidos para a alumina não dopada calcinada a diferentes temperaturas estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 – Difrátograma da amostra de boehmita tratada nas seguintes temperaturas: preto-120 °C/24h, vermelho – 400 °C/6h, verde – 700 °C/6h, azul - 900 °C/6h



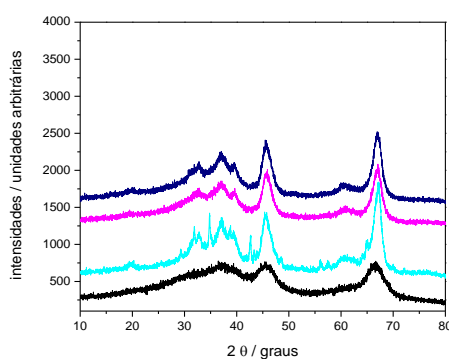
Os difratogramas da Figura 2 demonstram a transição de fases da boehmita  $\text{AlO}(\text{OH})$ , curva em preto, correspondente à ficha ICDD 00-021-1307. A forma oxidada,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dos materiais calcinados nas temperaturas de 400°C e de 700 °C, são constituídas basicamente por  $\delta$ -alumina, da ficha ICDD 00-046-1131. Já a amostra calcinada a 900°C é formada pela mistura de fases  $\alpha$ -alumina,  $\chi$ -alumina e  $\delta$ -alumina, correspondente às fichas ICDD, 01-075-1862, 00-004-0880 e 00-046-1131, respectivamente.

É importante destacar que a fase da alumina de transição formada no tratamento térmico de 400°C é mantida nas demais temperaturas, ocorrendo apenas o aparecimento de outras fases de transição a 900 °C. Uma delas, a  $\alpha$ -alumina, é a responsável pela redução nos valores de área específica das amostras calcinadas nesta temperatura.

A boehmita pura tratada a 400 °C/6h será utilizada como parâmetro para as comparações com os demais materiais. O seu difratograma, apresenta picos largos que caracterizam cristais semi-amorfos ou de pequenas dimensões a raios X.

A Figura 3, apresenta o difratograma de raios X da boehmita pura tratada a 400°C/6h comparada com as amostras dopadas na concentração de melhor resultado da área específica calcinadas a 900°C/6h.

Figura 3 – Comparação da boehmita tratada a 400 °C/6h com as melhores dopagens tratadas a 900 °C/6h: ciano – Ba 50 p.p.m., magenta – Ce 200 p.p.m., azul marinho – La 100 p.p.m.



O difratograma da amostra de alumina dopada com bário de concentração teórica de 49,4 p.p.m. (cor ciano na Figura 3) demonstra as diversas fases de transição do óxido de alumínio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , constituído a 900 °C por  $\eta$ -alumina,  $\delta$ -alumina,  $\chi$ -alumina e  $\alpha$ -alumina, correspondente às fichas ICDD 00-047-1292, 00-046-1131, 00-004-0880 e 01-075-1862, respectivamente. Seu difratograma apresenta picos mais definidos o que indica cristalinidade do material.

O difratograma da amostra de alumina dopada com cério de concentração teórica de 199,3 p.p.m. (magenta da Figura 3) demonstra que a alumina desta é constituída apenas por  $\gamma$ -alumina, correspondente à ficha ICDD 01-074-2206.

O difratograma da amostra de alumina dopada com lantânio de concentração teórica de 90,1 p.p.m. (azul marinho na Figura 3) demonstra que a fase do óxido de alumínio, é constituída por  $\delta$ -alumina, ficha ICDD 00-046-1131.

Com isso, é possível destacar o cério 200 p.p.m. e o lantânio 100 p.p.m. como os dopantes que apresentaram maiores resistências devido a ausência da alumina na fase alfa quando calcinado na temperatura de 900 °C. Esse efeito é refletido na propriedade de área específica apresentada na Tabela 1, em que se pode perceber que com o aumento da temperatura de calcinação o bário apresenta área específica menor que a dos outros dois dopantes.

## 4. CONCLUSÃO

A partir das análises de difração de raios X efetuadas é possível concluir que o cério na concentração de 200 p.p.m. e o lantânio na concentração de 100 p.p.m. apresentaram melhor inibição quanto a formação da fase alfa da alumina. Isso reflete nos resultados da área específica e do volume de poros conforme apresentado na Figura 1 e na Tabela 1.

Esses dados sugerem melhoria na propriedade de resistência térmica e possibilidade de desempenho equivalente à alumina encontrada na literatura para aplicação nos sistemas espaciais, devido às similaridades nas propriedades de área específica e volume de poros.

## 6. REFERÊNCIAS

- JANG, I. J.; SHIN, H.S.; SHIN, N.R.; KIM, S.H.; KIM, S.K.; YU, M.J.; CHO, S.J. Macroporous–mesoporous alumina supported iridium catalyst for hydrazine decomposition. *Catalysis today*, v. 185, n. 1, p. 198-204, 2012.
- KUMAR, J; KUMAN, N. P.; TRANTO, J. ; NAIR, B. N.; HOJ, J. W; ENGELL, J. E. Effect of Sintering Atmosphere on the Pore-Structure Stability of Ce-Doped Structured Alumina. *Mater. Res. Bull.*, v. 29, p.551–58, 1994.
- MATSUDA, S.; KATO A.; MIZUMOTO, M.; YAMASHITA, H. Stabilization of alumina by addition of lanthanum. In: INT. CONG. CATALYSIS, n.VIII, 1984, Verlag Chemie, Weinheim, Dechema. p. 879.
- KATO, A.; YAMASHITA, H.; MATSUDA, S. Lanthanide B-Alumina Supports for Catalytic Combustion Above 1000° C. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, p. 25-32, 1989.
- MEETIN, Ronald J.; NEWTON, Neil C. Shell-405 Catalyst Improvement. Air force rocket propulsion lab edwards afb calif, 1974. p.59.
- PETTY, W. L. Variation in Shell 405 catalyst physical characteristics, test catalyst preparation. Texas: Air Force Rocket Propulsion Laboratory, 1973. p.19.
- SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S.P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. *Materials Research*, São Paulo, v. 3, n. 4, p.104-114, 2000.