

## **SÍNTESE E MOLDAGEM DE ALUMINAS EMPREGADAS EM SISTEMAS MICROPROPULSIVOS DE SATÉLITES.**

M.H. Figueiredo<sup>1</sup>; W.R. Monteiro<sup>1</sup>, J.A.J. Rodrigues<sup>1</sup>, D.B. Netto<sup>1</sup>, M.A. Zacharias<sup>1</sup>.

1- Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.  
Rodovia Presidente Dutra, Km 40 – CEP: 12630-000 – Cachoeira Paulista – SP – Brasil.  
Telefone: (0xx12) 3186-9214 – Fax: (0xx12) 3101-1992 – e-mail: marisa@lcp.inpe.br

**RESUMO** – Satélites artificiais, necessitam de sistemas micropropulsivos para correção de órbita e atitude. Tais sistemas operam a hidrazina ( $N_2H_4$ ), a qual sofre decomposição em um catalisador presente no micropropulsor sob a forma de “pellets”. O catalisador comercialmente empregado consiste de uma alumina como suporte do metal ativo irídio. Alumina com propriedades adequadas ao uso como suporte de catalisadores aplicados a sistemas micropropulsivos de satélites requer valores elevados de resistência mecânica e porosidade. A gibbsite foi preparada a partir da decomposição do aluminato de sódio por  $CO_2$ . Visando obter materiais pelletizados com adequados valores de resistência mecânica, foram testados diferentes agentes de dispersão deste precursor durante a etapa de moldagem. Foram também testados, sob condições de autoclavagem, misturas da gibbsite com uma boehmita como ligante. Os precursores e as aluminas foram caracterizados por diferentes técnicas. Os “pellets” foram avaliados após calcinação quanto à sua resistência mecânica à compressão.

**PALAVRAS-CHAVE:** Alumina; gibbsite; suporte; moldagem; micropropulsão; satélites.

**ABSTRACT** – Artificial satellites need microthruster systems for the correction of orbit and attitude. Such systems use hydrazine ( $N_2H_4$ ), which suffers decomposition in a catalyst present in the microthruster under the form of “pellets”. The commercially employed catalyst consists of an alumina as the support of the active metal iridium. Alumina with adequate properties to its use, as a catalyst support applied to satellite microthruster systems, requires high values of mechanical resistance and porosity. Gibbsite was prepared from the decomposition of the sodium aluminate by  $CO_2$ . With the aim of obtaining pellet materials with proper values of mechanical resistance, different agents of dispersion of this precursor were tested during the molding stage. Gibbsite mixtures with boehmite as a were also tested under hydrotreatment process. The precursors and the aluminas were characterized by different techniques. The “pellets” were evaluated after calcination in accordance to its mechanical resistance to compression.

## 1. INTRODUÇÃO

As aluminas além do seu largo emprego em diversos setores da indústria (Gitzen, 1970), nas últimas décadas assumiram uma importância muito grande em vista de sua utilização em catálise, tanto como suporte como próprio catalisador (Oberlander, 1984 e Rodrigues e Zacharias, 1993).

Das inúmeras aplicações da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), este trabalho aborda o seu uso na indústria aeroespacial, como suporte de catalisador presente nos micropropulsores de satélites (Sutton e Ross, 1976; Newton *et al.*, 1972), tendo com principal função a área exposta do metal irídio (Ir), garantindo a decomposição do monopropelente hidrazina e, conseqüentemente, o empuxo necessário nas correções de órbita e atitude do satélite (Petty, 1973). Durante estas operações, o catalisador Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  é submetido a temperaturas e pressões superiores a 1073K e 2200KPa, respectivamente, uma vez que a reação de decomposição da hidrazina é extremamente rápida e exotérmica (Meetin *et al.*, 1974).

Dentre as inúmeras características que o suporte deve apresentar para uso na área espacial, o presente trabalho aborda a susceptibilidade do hidróxido precursor à conformação, originando “pellets” com elevada resistência mecânica à compressão, e a presença de uma estrutura altamente cristalina que garanta a eliminação rápida do calor e dos gases gerados em grandes quantidades durante o acionamento dos micropropulsores do satélite.

Decidiu-se, neste trabalho, entre as diversas formas cristalográficas das aluminas e de seus precursores, pela síntese do precursor gibsite, trihidróxido de alta cristalinidade. Como forma de aumentar a resistência mecânica dos “pellets” escolheu-se o processo de

autoclavagem da gibsite em presença de uma boehmita como agente ligante. Cabe salientar que as informações disponíveis na literatura indicam que o suporte do catalisador comercial mais empregado na indústria aeroespacial consiste de uma  $\gamma$ -alumina obtida a partir da autoclavagem da gibsite (Sayer e Southern, 1973).

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Nas etapas de síntese e moldagem do hidróxido precursor foram empregados os reagentes abaixo relacionados:

- Aluminato de sódio (Riedel de Häen);
- Boehmita comercial (Catapal A), fornecida pelo CENPES;
- $\text{CO}_2$  (Air Liquide, 70%, balanço em  $\text{N}_2$ );
- Ácido acético (Merck);
- Ácido nítrico (Merck);
- Hidróxido de amônio (Merck).

### 2.1. Síntese e dispersão do hidróxido precursor (gibsite)

Inicialmente preparou-se uma solução aquosa contendo 162g de aluminato de sódio em 600mL de água sob agitação magnética e aquecimento em torno de 50°C. Em seguida, esta solução, de pH levemente superior a 13, foi transferida para um reator de vidro encamisado. A solução foi aquecida e mantida entre 70°C e 75°C com auxílio de um banho termostatizado. Ao atingir este intervalo de temperatura, iniciou-se a adição do agente precipitante ( $\text{CO}_2$ ) a uma vazão constante de aproximadamente 50mL/min, controlada por fluxímetro gasoso (MKS, modelo 246). Após 12 horas de reação, a mesma foi interrompida, filtrando-se o precipitado a vácuo e lavando-o com 20 litros de água aquecida a 70°C. O produto foi secado à temperatura de aproximadamente 50°C por 6 horas, utilizando uma estufa com circulação de ar forçada. Após peneiração, a gibsite com

granulometria inferior a  $37\mu$  foi submetida a uma etapa de dispersão do pó, sob a ação de diferentes agentes químicos, preparando-o para a etapa de conformação em “pellets” cilíndricos. Em uma etapa seguinte, visando aumentar a resistência mecânica dos “pellets”, a gibsita foi misturada a 20% de uma boehmita comercial de baixa cristalinidade (Catapal A) e submetida a um processo de autoclavagem. Em misturador de pós do tipo “V”, homogeneizou-se, durante 20 minutos, 200g de gibsita e 40g de boehmita, ambos com  $\phi$  inferior a  $37\mu$ . A mistura resultante foi dispersa em 500mL de uma solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  (10%) sob agitação mecânica vigorosa (1200rpm). O gel resultante desta operação foi transferido para uma autoclave e submetido a um aquecimento de  $170^\circ\text{C}$  por 4 horas. O agente dispersante foi retirado por meio de filtração a vácuo. A secagem do material autoclavado foi efetuada em estufa de circulação forçada a  $60^\circ\text{C}$  durante 15 horas. Após a secagem, triturou-se o material utilizando um moinho almofariz/pistilo.

## 2.2.Moldagem

A massa de aproximadamente 200g do pó autoclavado secado a  $60^\circ\text{C}$  foi transferida para um misturador tipo sigma e dispersa com uma solução aquosa de ácido acético (5%). Esta etapa com duração de aproximadamente 80 minutos consumiu 0,195mL da solução ácida para cada grama de pó. A moldagem em “pellets” cilíndricos foi realizada por extrusão com auxílio de um dispositivo de prensagem dotado de um orifício de saída de 6mm de diâmetro. Depois de moldados, os “pellets” permaneceram em estufa de circulação forçada de ar, à temperatura em torno de  $40^\circ\text{C}$  por um período de 15 horas. Posteriormente, os “pellets” foram tratados termicamente sob atmosfera estática a  $600^\circ\text{C}$  por 5 horas, aquecendo-os primeiramente da temperatura ambiente até  $130^\circ\text{C}$ , a uma taxa de

aquecimento brando de  $0,40^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e numa segunda etapa de  $130^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de  $0,75^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## 3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

O difratograma de raios-X do produto obtido após secagem a  $60^\circ\text{C}$  apresentado na figura 1a evidencia que o objetivo de sintetizar um hidróxido de alumínio (gibsita) altamente cristalino foi alcançado. Da comparação deste difratograma com a ficha JCPDS–33-0018 pode-se concluir que o produto é o tridróxido de alumínio denominado gibsita, apresentando uma estrutura cristalina tetragonal.

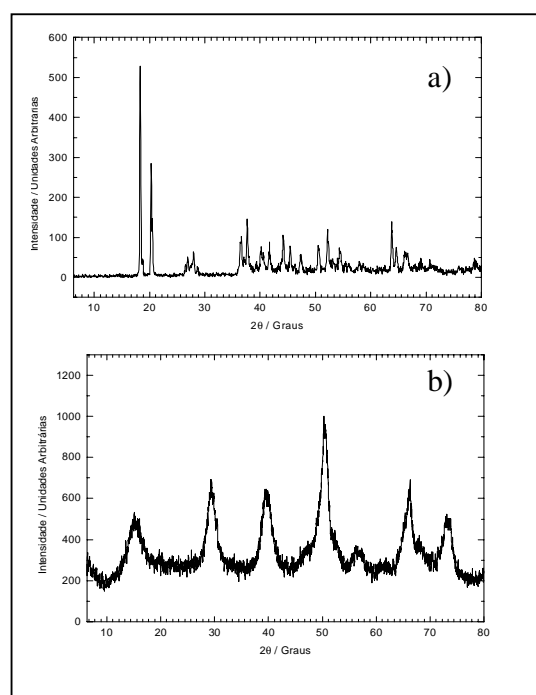


Figura 1 – Difratograma de raios-X dos precursores gibsita e boehmita (Catapal A) antes da etapa de autoclavagem

Como esperado, as condições empregadas na síntese, principalmente os níveis de temperatura e pH do meio reacional, foram suficientes para a formação de um produto organizado estruturalmente. Na figura 1b é

apresentado o difratograma da boehmita comercial (Catapal A) utilizada com ligante na etapa de autoclavagem. Os largos picos de difração observados evidenciam a baixa cristalinidade da amostra, característica essencial para seu emprego como ligante durante a etapa de moldagem da gibsita.

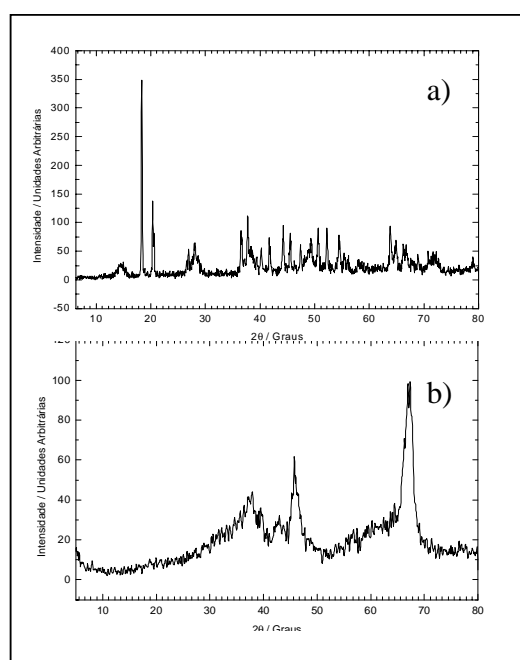


Figura 2 – Difratograma de raios-X da mistura gibsita e boehmita após autoclavagem: a) antes do tratamento térmico e b) após o tratamento térmico.

A partir da figura 2a é possível observar que após autoclavagem, a mistura contendo inicialmente 80% de gibsita e 20% de

boehmita, esta última adicionada como ligante, ainda mantém uma mistura das duas fases gibsita e boehmita (JCPDS-21-1307). Estes resultados indicam que as condições empregadas não foram suficientes para uma conversão substancial da gibsita presente na mistura, durante a etapa de autoclavagem. Na figura 2b, observa-se que após o tratamento térmico do material autoclavado, obtém-se uma mistura das aluminas de transição *chi* e *gama* alumina (Oberlander, 1984), conforme demonstram as fichas JCPDS 4-0880 e 10-0425, respectivamente.

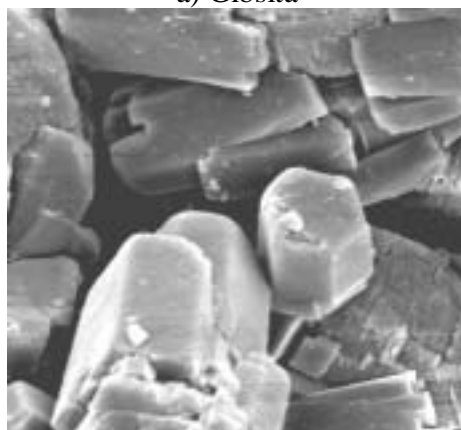
Com relação à resistência mecânica à compressão, os resultados da Tabela 1 indicam que os “pellets” cilíndricos obtidos por extrusão da mistura (gibsita+boehmita) após as etapas de autoclavagem e tratamento térmico apresentam valores desta propriedade em média cinco vezes maior que o valor obtido pela gibsita moldada sob as mesmas condições. Observa-se também que a resistência mecânica à compressão de um leito de partículas da mistura se assemelha com o valor obtido para o catalisador comercial, considerando que o catalisador já se encontra em sua forma final, ou seja, uma alumina contendo 30% do metal ativo (irídio), que neste teor acarreta um aumento nos valores de resistência do produto final. A Tabela 1 também indica que a resistência mecânica individual à compressão das esferas moldadas a partir da mistura de gibsita é ligeiramente superior quando comparada com a do catalisador comercial.

Tabela 1 – Resultados de resistência mecânica dos “pellets” após tratamento térmico a 600°C.

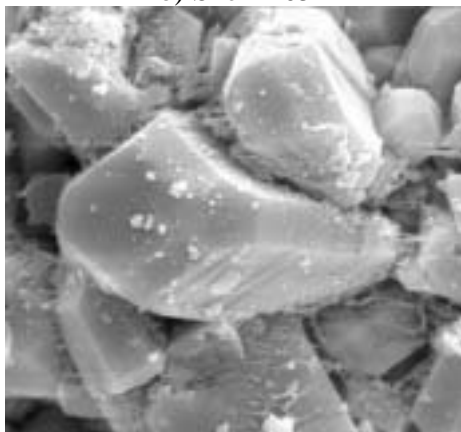
Método	Gibsita	Boehmita	Mistura	Shell-405
Individual - “pellets” cilíndricos	5N/mm	22N/mm	25N/mm	-
Leito - “pellets” esferoidais	-	-	40Kgf/cm <sup>2</sup>	50Kgf/cm <sup>2</sup>
Individual - “pellets” esferoidais	-	-	7N/mm	6N/mm

Pode-se constatar, a partir das micrografias apresentadas na figura 3, que a gibsita sintetizada consiste de um material altamente cristalino, evidenciado pela presença de cristais hexagonais semelhantes aos observados no catalisador comercial Shell 405.

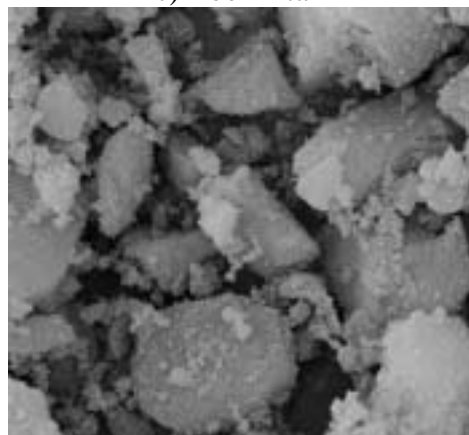
a) Gibsita



b) Shell-405



c) Boehmita



d) Mistura (gibsita+boehmita)

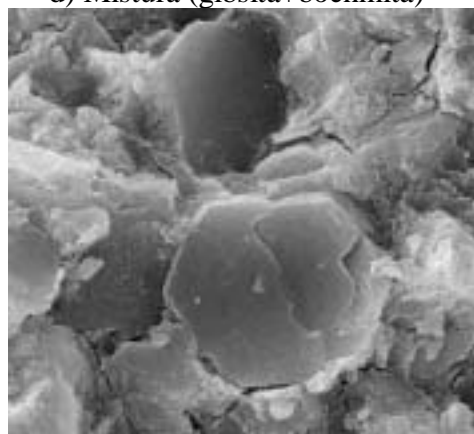


Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura dos materiais após tratamento térmico: a) gibsita, b) catalisador comercial, c) boehmita comercial e d) gibsita + Catapal A (mistura autoclavada).

É possível também visualizar na figura 3d a presença dos cristais bem definidos referentes à fase gibsita envolvidos pelo ligante pouco cristalino (boehmita), justificando o aumento observado nos valores de resistência mecânica à compressão dos “pellets” obtidos a partir da mistura de gibsita e boehmita. Este

resultado torna o produto apropriado à utilização como suporte de catalisador, aplicado à decomposição da hidrazina, em sistemas micropropulsivos de satélites artificiais.

No que se refere à propriedade textural, a tabela 2 apresenta os valores de área

específica e volume de poros dos materiais após tratamento térmico, ambos obtidos por volumetria de nitrogênio. Observa-se ainda que o valor de área específica da mistura é ligeiramente superior ao da gibsita, aumento este atribuído à presença da boehmita. Pode-se

observar também que os valores destas duas propriedades do catalisador comercial são inferiores aos da mistura, fato que está relacionado à obstrução dos poros do suporte após adição 30% do metal irídio.

Tabela 2- Área específica e volume de poros dos materiais.

	Gibsita	Boehmita	Mistura	Shell-405
Área específica ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	148	191	164	106
Volume de poros ( $\text{ml}.\text{g}^{-1}$ )	0,242	0,439	0,272	0,100

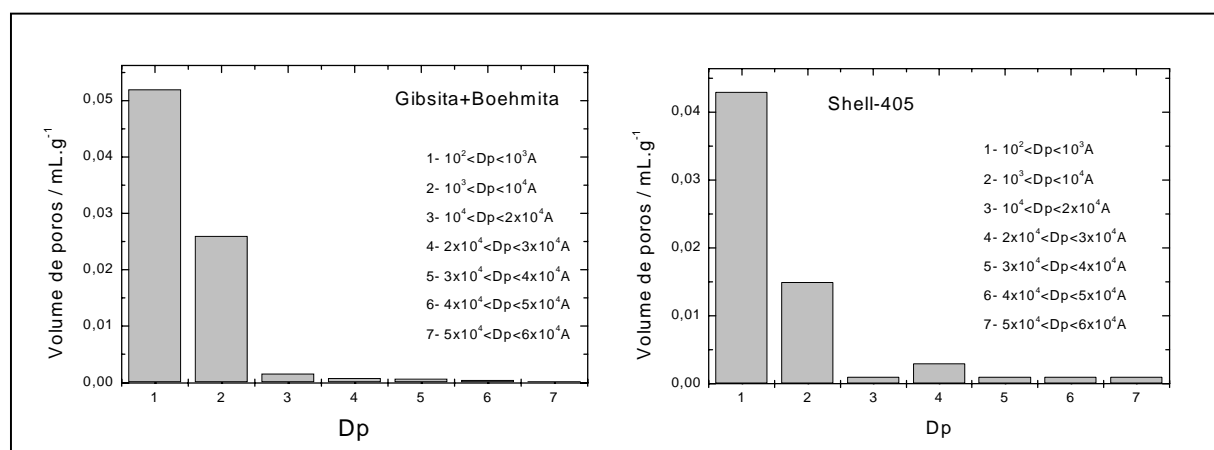


Figura 4- Histogramas referentes às análises de porosimetria de mercúrio para a mistura (gibsita+boehmita) após tratamento térmico a  $600^\circ\text{C}$  e do catalisador comercial Shell-405.

Observa-se, a partir da figura anterior, que a mistura (gibsita+boehmita) apresenta uma distribuição de poros semelhante à do catalisador tomado como referência (Shell-405). Considerando que o volume de poros da material final obtido foi de  $0,078\text{mL/g}$  e o do catalisador comercial foi de  $0,065\text{mL/g}$ , constata-se que o material sintetizado e moldado neste trabalho apresenta características mecânicas e texturais adequadas ao uso como suporte.

#### 4.CONCLUSÕES

Diante dos dados expostos neste trabalho, algumas conclusões podem ser citadas:

- A metodologia empregada na síntese resulta em uma gibsita altamente cristalina;
- Após testes realizados com diferentes agentes dispersantes, foi possível notar uma grande

dificuldade na moldagem por extrusão do pó de gibsitita, obtendo-se, após calcinação, “pellets” extremamente fracos.

- A adição de uma boehmita comercial a gibsitita viabiliza a moldagem por extrusão, resultando “pellets” de boa resistência mecânica à compressão após calcinação;

- As condições empregadas durante a etapa de autoclavagem não são suficientes para promover a conversão total da gibsitita em boehmita. No entanto, os resultados obtidos por microscopia deixam evidente a forte interação entre estas duas fases após esta etapa;

- Resultados obtidos por porosimetria de mercúrio indicam que os “pellets” calcinados e preparados partir da mistura gibsitita e boehmita são muito semelhantes aos observados no catalisador comercial Shell 405.

Finalmente, os resultados expostos indicam que os “pellets” do material obtido neste trabalho apresentam características mecânicas e texturais adequadas ao uso como suporte de catalisador de decomposição de hidrazina aplicado a sistemas micropropulsivos de satélites.

## 5. AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES pelo fornecimento da boehmita comercial (Catapal A).

Ao CNPq (Proc. nº 104618/2003-5) através da bolsa de IC outorgada a M. H. Figueiredo.

## 6. BIBLIOGRAFIA

GITZEN, W. H. Alumina as a Ceramic Material. The American Ceramic Society, p. 121-199, 1970.

MEETIN, R. J. et al., Shell 405 Catalyst Improvement, AFRPL-TR-74-36, USA, 1974.

NEWTON, N.C.; RICE, P. R.; HUXTABLE, D. D. Shell 405 Catalyst Improvement Substrate Evaluation, AFRPL-TR-71-81, USA, 1972.

OBERLANDER, R. K. Aluminas for Catalysts – Their Preparation and Properties. Applied Industrial Catalysis, v. 3, p. 63, Academic Press, New York, 1984.

PETTY, W. L. Variation in Shell 405 Catalyst Physical Characteristics, Test Catalyst Preparation, AFRPL-TR-73-56, USA, 1973.

RODRIGUES, J. A. J.; ZACHARIAS, M. A. A influência do Teor de Bicarbonato de Amônio na Estrutura Porosa das Aluminas. Química Nova, v.16, p. 10-14, 1993.

SAYER, C. F.; SOUTHERN, G. R. The Comparative Testing of the Shell 405, CNESRO-1 and RPE-72/1 Hidrazine Decomposition Catalysts, P. 1-7, AIAA 73-1266, 1973.

SUTTON G. P.; ROSS, D. M., Rocket Propulsion Elements, 4th Edition, John Wiley, 1976.