



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**SÍNTESE DO HEXAALUMINATO DE BÁRIO OU LANTÂNIO
COM MANGANÊS E COBALTO PARA DECOMPOSIÇÃO DO
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H₂O₂) E/OU ÓXIDO DE
DINITROGÊNIO (N₂O) PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS EM
SISTEMAS DE PROPULSÃO A MONOPROPELANTES.**

Leon Balloni Gomes

Relatório final de Iniciação
Científica, orientado pela Dra.
Sayuri Okamoto.

INPE
Cachoeira Paulista
2019



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**SÍNTESE DO HEXAALUMINATO DE BÁRIO OU LANTÂNIO
COM MANGANÊS E COBALTO PARA DECOMPOSIÇÃO DO
PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H₂O₂) E/OU ÓXIDO DE
DINITROGÊNIO (N₂O) PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS EM
SISTEMAS DE PROPULSÃO A MONOPROPELENTES.**

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

Leon Balloni Gomes (EEL - USP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: ballonigomes@gmail.com

Sayuri Okamoto (LABCP- INPE, Orientadora)
E-mail: sayuri.okamoto@inpe.br

Julho de 2019

Agradecimentos

Agradecimento especial à orientadora Doutora Sayuri Okamoto por toda paciência, dedicação e atenção dados para realização de todo o projeto de Iniciação científica. Agradeço também à CNPq pela bolsa e ao INPE pelo uso de suas instalações.

Agradecimento especial ao Luiz Tadeu da Silva pelas dicas oferecidas durante o projeto, à Debora Teixeira pelas conversações que me fizeram refletir sobre o projeto e sua importância, ao Ricardo Vieira pela ajuda e uso de seus equipamentos, ao Leandro José Maschio e a Rafaela Miranda pela ajuda na calibração e operação dos equipamentos e aos companheiros de sala que compartilharam do estudo, leitura e café.

Agradeço ao André Luiz Dantas e a Veronica Doro pelos incentivos e motivações durante o projeto.

RESUMO

O presente trabalho, iniciado em agosto de 2018, tem como objetivo a continuidade do projeto de Iniciação Científica de SOARES (2017) iniciado em 2016. Seu trabalho focou em sintetizar o hexaaluminato de bário, cobalto e manganês com o intuito de desenvolver um catalisador mássico para a decomposição catalítica do óxido nitroso (N_2O) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para fins propulsivos. O trabalho de 2016 obteve material adequado com resistência mecânica, resistência térmica e resistência à umidade, todavia, tenha logrado insuficiente decomposição efetiva dos propelentes e, tendo em vista seu aperfeiçoamento no presente trabalho de 2018, optou-se pelo uso de catalisadores suportados. A introdução de lantânio na síntese do hexaaluminato ocorre para fins comparativos e como potencial melhorador das propriedades relacionadas a porosidade do suporte catalítico. O trabalho atual trata de realizar a síntese do hexaaluminato a base de bário ou a base de lantânio, para uso como suporte para impregnação dos óxidos de cobalto (Co_2O_3) e de manganês (MnO_2) em sua superfície, esmiuçando as propriedades de porosidade, de resistência térmica, de resistência à sinterização e de resistência à retração volumétrica além da resistência a presença de água e da elevada temperatura providas da reação de decomposição destes propelentes. Espera-se como resultado final deste trabalho obter um suporte catalítico próprio para realizar a impregnação dos Co_2O_3 e MnO_2 obtendo um catalisador para decomposição efetiva do N_2O e H_2O_2 . Este projeto de 2018, a síntese do hexaaluminato foi realizada pelo método de coprecipitação por três métodos de preparo descritos nas literaturas de GAO et al. (2012), de QUITETE; BITTENCOURT; SOUZA (2015) e de NAIR et al. (2004) e a caracterização destes materiais obtidos foram realizadas pelos difratômetro de raios X, analisador de área específica com uso de N_2 e termobalança. Por meio destas caracterizações, foi possível determinar que o método de preparo que apresentou as melhores propriedades desejadas fora o descrito no trabalho realizado por GAO et al. (2012). Com esta metodologia, obteve-se o hexaaluminato de bário e o hexaaluminato de lantânio. Estes materiais serão posteriormente impregnados com Co_2O_3 e MnO_2 para caracterizar, comparar e avaliar os resultados referentes ao desempenho na decomposição catalítica de N_2O e H_2O_2 .

Palavras-Chave: Hexaaluminato, Peróxido de hidrogênio, Óxido nitroso, Decomposição catalítica.

ABSTRACT

The present work, which began in August 2018, aims to continue the SOARES Scientific Initiation (2017) project started in 2016. His work focused on synthesizing barium, cobalt and manganese hexaaluminate in order to develop a mass catalyst. for catalytic decomposition of nitrous oxide (N_2O) and hydrogen peroxide (H_2O_2) for propulsive purposes. The 2016 work obtained adequate material with mechanical resistance, thermal resistance and moisture resistance, however, it had insufficient effective decomposition of propellants and, in view of its improvement in the present work of 2018, it was decided to use supported catalysts. The introduction of lanthanum in hexaaluminate synthesis occurs for comparative purposes and as a potential enhancer of the porosity related properties of the catalytic support. The current work is to synthesize barium or lanthanum based hexaaluminate for use as a support for impregnation of cobalt (Co_2O_3) and manganese (MnO_2) oxides on its surface, by grinding the porosity properties of thermal resistance, sintering resistance and volumetric shrinkage resistance in addition to the water resistance and high temperature provided by the decomposition reaction of these propellants. The final result of this work is expected to obtain a proper catalytic support to impregnate Co_2O_3 and MnO_2 obtaining a catalyst for effective decomposition of N_2O and H_2O_2 . In this 2018 project, the synthesis of hexaaluminate was performed by the coprecipitation method by three preparation methods described in the literature of GAO et al. (2012) by QUITETE; BITTENCOURT; SOUZA (2015) and NAIR et al. (2004) and the characterization of these materials were performed by X-ray diffractometer, specific area analyzer using N_2 and thermobalance. Through these characterizations, it was possible to determine that the preparation method that presented the best desired properties was the one described in the work performed by GAO et al. (2012). With this methodology, barium hexaaluminate and lanthanum hexaaluminate were obtained. These materials will be further impregnated with Co_2O_3 and MnO_2 to characterize, compare and evaluate the results regarding the performance on catalytic decomposition of N_2O and H_2O_2 .

Key-words: Hexaaluminate, Hydrogen peroxide, Nitrous oxide, Catalytic decomposition.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Ilustração Simplificada de um sistema propulsivo monopropelente.....	6
Figura 2.2 – Estrutura cristalina do hexaaluminato.....	13
Figura 2.3 – Estrutura das camadas de β -Al ₂ O ₃ e magnetoplumbito	15
Figura 3.1 - Reator batelada de vidro borossilicato da marca IKA modelo EUROSTAR 200 P4 utilizado no preparo das soluções de síntese	21
Figura 3.2 – Forno mufla marca Fortlab usado na calcinação.....	23
Figura 3.3 – Esquema da calcinação utilizada.....	24
Figura 3.4 - Termobalança da marca Netzsch modelo STA 449F3 Júpiter	25
Figura 3.5 - Analisador de área específica da marca Micromeritics modelo ASAP 2020	26
Figura 3.6 - Difratorômetro de raios X da marca Panalytical modelo X'Pert 3 Powder utilizado para estudo cristalográfico.....	27
Figura 4.1 – Análise Termogravimétrica de GBa.....	29
Figura 4.2 – Isotermas obtidas na análise por fisissorção de nitrogênio nas amostras GBa, NBa e QBa.	34
Figura 4.3 – Curva de distribuição do tamanho de poros das amostras GBa, NBa e QBa calcinados a 1200°C obtida pela fisissorção de nitrogênio.	35
Figura 4.4 – Difratorograma de raios X da amostra GBa: 1 – Calcinado a 1200°C e 2 – Sem calcinação.	36
Figura 4.5 – Difratorograma de raios X da amostra NBa: 1 – Calcinado a 1200°C e 2 – Sem calcinação.	37
Figura 4.6– Difratorograma de raios X da amostra QBa: 1 – Calcinado a 1200°C e 2 – Sem calcinação.	38

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 – Reagentes utilizados e suas informações	18
Tabela 3.2 – Massa de reagentes utilizados.....	19
Tabela 3.3 - Massa do produto seco e o pH final reacional.....	22
Tabela 3.4 – Variação das massas gerada pela calcinação à 1200°C	24

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Considerações iniciais	1
1.2 Objetivos.....	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 Sistemas propulsivo.....	5
2.1.1 Sistema propulsivo monopropelente	6
2.3 Propelentes limpos.....	8
2.3.1 Peróxido de hidrogênio.....	8
2.3.2 Óxido nitroso	9
2.4 Catalisadores.....	11
2.4.1 Hexaaluminato.....	12
3. MATERIAIS E METODOS	18
3.1 Materiais	18
3.1.1 Reagentes.....	18
3.1.2 Equipamentos	18
3.2 Métodos de preparo e síntese.....	19
3.2.1 Síntese do hexaaluminato de Bário e hexaaluminato de Lantânio	19
3.2.2 Moldagem.....	22
3.2.3 Calcinação	22
3.3 Métodos de caracterização	24
3.3.1 Análise termogravimétrica	24
3.3.2 Fisissorção de nitrogênio	26
3.3.3 Difratometria de raios X.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.2 Análise termogravimétrica	28
4.3 Fisissorção de Nitrogênio	33
4.4 Difratometria de raios X.....	36
5. CONCLUSÃO	39
6. TRABALHOS FUTUROS.....	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1. INTRODUÇÃO

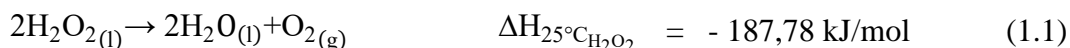
1.1 Considerações iniciais

Os satélites artificiais, tripulados ou não, são veículos colocados em órbita de um corpo celeste. Nos casos de satélites em órbita geoestacionária, estes satélites acompanham a rotação deste corpo celeste enviando dados para a Terra. Devido a sua visão abrangente e cobertura periódica do espaço em que orbita, estes satélites são utilizados com a função de adquirir dados e/ou realizar experimentos, como: posicionamento global, sensoriamento remoto, oceanografia, meteorologia, entre outros. Entretanto, mesmo sob forças equilibradas, distúrbios como: atração gravitacional entre corpos celestes, a radiação solar, ventos solares, entre outros fenômenos são exemplos do que pode alterar a rota dos satélites (EIPHANIO, 2002).

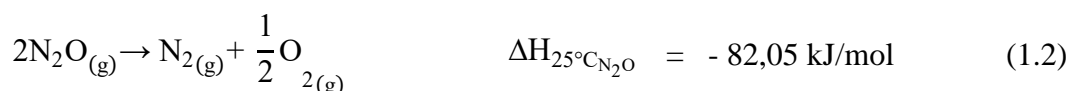
Isto torna necessário a existência de um propulsor para corrigir sua altitude e seu posicionamento em relação ao corpo celeste em estudo, para garantir maior tempo de vida útil do satélite (PEREIRA, 2017).

Há diversos sistemas propulsivos com diversas fontes energéticas, tais como: química, elétrica, nuclear ou solar (BUSSARD; De LAUER, 1965). Nos casos dos sistemas de propulsão química usam da energia (exotérmica) de uma reação ou a decomposição de algum composto químico. Esta decomposição pode ocorrer por via térmica e/ou catalítica. Os compostos químicos usados nos propulsores de satélites são chamados de propelentes e os propulsores que utilizam a reação de decomposição de apenas um propelente são chamados de propulsores monopropelentes, que se destacam por sua confiabilidade, para obter a movimentação desejada em sistemas de satélites (PEREIRA, 2017; PLUMLEE; STECIAK; MOLL, 2004).

Dentre os monopropelentes os que mais se destacam são: a hidrazina (N₂H₄) que é um propelente amplamente utilizado por sua eficiência e estabilidade sendo, porém, altamente tóxico e dispendiosa. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂), por ser um material de baixo custo, atóxico tanto no próprio composto como nos produtos da sua decomposição cuja utilização propicia quantidades de energia liberada satisfatórias para ser utilizado como propelente aquoso quando está nas faixas de 85 a 98% em massa (PEREIRA, 2014).



Já o óxido nitroso (N₂O), se apresenta como alternativa de propelente por suas propriedades não corrosivas, ser auto pressurizante, ter compatibilidade com materiais aeroespaciais, além de ser atóxico e propiciar satisfatória quantidade de energia liberada na sua decomposição (OKAMOTO, 2015).



Os catalisadores heterogêneos utilizados para decomposição catalítica nestes propulsores monopropelente têm a função de reduzir a barreira energética de ativação, aumentando a velocidade da reação e diminuindo a temperatura de início da decomposição do propelente (ZAKIROV, 2001).

Nos casos de monopropulsores de sistemas propulsivos de satélites artificiais que utilizam o óxido nitroso e o peróxido de hidrogênio tem que resistir as suas condições de uso. O óxido nitroso, se decompõe completamente na temperatura de 1600°C, portanto, o catalisador e o material a ser empregado no propulsor têm que resistir a altas

temperaturas. No caso do peróxido de hidrogênio, a sua decomposição forma água como um dos produtos. Assim, o catalisador necessita ser resistente a presença de água de modo a não perder seu formato original.

Neste sentido, o hexaaluminato é uma substância química constituído por um conjunto hexagonal de aluminatos em camadas cuja estrutura empacotada alterna-se entre blocos de espinélio e seus planos espelhados com íons empacotados entre estes planos (IYI; TAKEKAWA; KIMURA, 1989) O material destaca-se por sua considerável estabilidade térmica e, pela sua capacidade de acomodar diversos elementos por substituição, que permite alterar suas propriedades e atender as aplicações para este fim (TIAN; WANG; ZHANG, 2016). Exemplos na literatura, conforme GROPPI et al., (1993) e ZHANG et al., (2014), definem o hexaaluminato como sendo material cerâmico de considerável porosidade à elevadas temperaturas. Esses apresentam área superficial em torno de 42-12 m²/g em temperaturas de calcinação ao redor de 1100°C e 1400°C.

Tais propriedades como a resistência térmica e a sua área específica faz com que os hexaaluminatos sejam materiais promissores a serem aplicados como suporte de catalisadores, de sistemas propulsivos de satélites artificiais que possam ser aplicados nos sistemas monopropelentes a base de peróxido de hidrogênio e óxido nitroso.

1.2 Objetivos

Este trabalho propõe sintetizar e caracterizar o hexaaluminato a base de bário ou de lantânio para ser utilizado, como suporte catalítico sendo, futuramente, impregnado com óxido de cobalto (Co₂O₃) e óxido de manganês (Mn₂O₃) em distintas proporções e utilizado em sistemas propulsivos a base de peróxido de hidrogênio e/ou óxido nitroso avaliando suas propriedades de resistência mecânica, resistência térmica, resistência a

umidade, porosidade e analisar sua reatividade na decomposição em sistemas propulsivos de baixo empuxo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Sistemas propulsivo

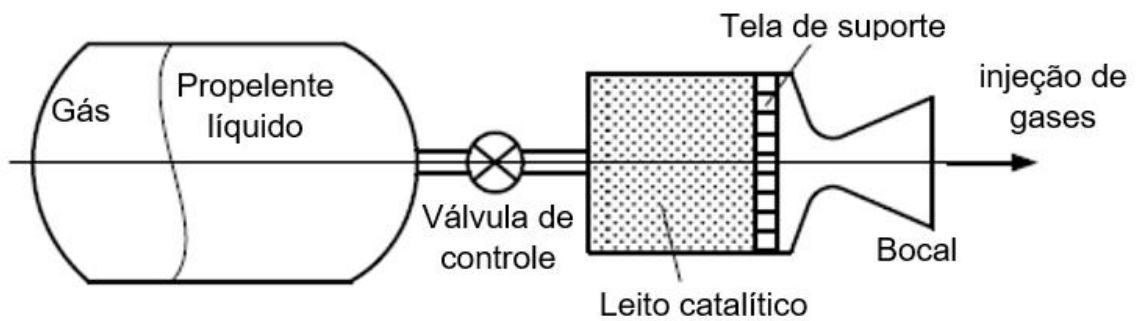
Entende-se por sistemas propulsivos, motores encarregados de proporcionar a força necessária para retirar um objeto do seu estado de repouso, modificar sua velocidade ou superar forças de resistência em um determinado meio ao impulsionar este objeto tal como um satélite (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Os tipos de propulsores de foguete são divididos em: propulsão química, propulsão solar, propulsão elétrica e propulsão nuclear (SUTTON; BIBLARZ, 2017). Dentre esta divisão, atualmente, a propulsão química vem sendo os mais utilizados em satélites convencionais. Os propulsores destes satélites necessitam de propelentes químicos que na sua reação de decomposição gera energia exotérmica (devido ao rompimento de suas ligações químicas) para produzir o diferencial de força necessário para propelir uma aeronave (PEREIRA, 2017).

Os propelentes químicos são classificados por seus estados físicos como sendo sólido, líquido e gasoso. Na propulsão sólida o propelente em forma de grãos é estocado em uma câmara de combustão que contém todos os compostos necessários para completa queima uniforme, produzindo o fluxo de gases aquecidos que são expelidos pela tubeira produzindo o empuxo. Na propulsão líquida, o propelente líquido é armazenado em um tanque. Esse tanque abastece a câmara do propulsor onde ocorre a reação que gera os gases aquecidos que são expelidos por uma tubeira produzindo o empuxo necessário para manobras espaciais. Há dois sistemas de propulsores que utilizam os propelentes químicos líquidos: o sistema bipropelente que usa dois compostos armazenados em tanques distintos sendo um oxidante e outro combustível e o sistema monopropelente que

utiliza apenas um líquido que se decompõe cataliticamente como apresentado na Figura 2.1. Na propulsão gasosa, o propelente gasoso é mantido sob alta pressão em um tanque e utilizado, como meio de empuxo de baixa manobragem para sistemas de controle de altitude (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Figura 2.1 – Ilustração Simplificada de um sistema propulsivo monopropelente



Fonte: Adaptada de MAKLED; BELAL (2009)

2.1.1 Sistema propulsivo monopropelente

Um sistema monopropelente opera pela decomposição de um único propelente. Esta decomposição é inicialmente catalítica que, dependendo da duração do acionamento do propelente pode se tornar decomposição térmica devido a energia gerada pela decomposição deste propelente (SUTTON; BIBLARZ, 2017). O sistema consiste de um tanque de pressurização do propelente, um reservatório para armazenamento do propelente, válvulas de controle para injeção do gás sob pressão no reservatório, um injetor, um leito catalítico, sistema de aquecimento do leito catalítico, uma tela de suporte para suportar o leito catalítico e bocal para expelir os gases aquecidos (OKAMOTO, 2015).

Algumas condições devem ser consideradas na seleção do propelente a ser usado neste sistema (PEREIRA, 2017). Esta seleção tem que atender a missão do satélite ao qual será empregado. Paralelamente, as propriedades químicas do propelente podem provocar a restrição do seu uso devido a fatores como a estabilidade química, tempo necessário de armazenamento de acordo com a missão e a existência de um catalisador adequado para uso deste propelente (MAKLED; BELAL, 2009; TORRE et al., 2009)

Há monopropelentes convencionalmente utilizados por sua reação exotérmica de grande liberação energética e pelo catalisador existente, como a hidrazina (N_2H_4) (TORRE et al., 2009; BATONNEAU et al., 2014), que sofre decomposição catalítica no leito catalítico pelo uso de catalisador irídio/alumina, gerando gases em altas temperaturas que se expandem e geram empuxo pelo bocal do propulsor (MAIA, 2012; JIRATOVA et al., 2009; MAIA et al., 2014)

A hidrazina é usada na correção de órbita e controle de altitude que, apesar de estável quimicamente e seu alto desempenho na propulsão catalisada, possui elevado preço e alta toxicidade (carcinogênica) (MAIA et al., 2014; TORRE et al., 2009; VIEIRA et al., 2005; VENTURA et al., 2007). Com isso e devido a cautela ambiental, a busca por novos propelentes armazenáveis e não tóxicos tomou impulso, destacando-se, pela capacidade de simplificar procedimento de segurança e ter menor custo.

A busca por propelentes armazenáveis, atóxicos que gerem empuxo necessários para as manobras espaciais dos satélites levou ao surgimento dos propelentes limpos, também chamados de propelentes verdes ou, em inglês, *green propellants*. Estes propelentes podem ser usados em sistemas propulsivos monopropelentes ou bipropelentes e preenchem o requisito de serem atóxicos e de fácil estocagem, o que gera considerável diminuição nos custos ao minimizar a necessidade de procedimentos de segurança tão rígidos (BONIFÁCIO, 2006; PASINI et al., 2007). Esta vantagem

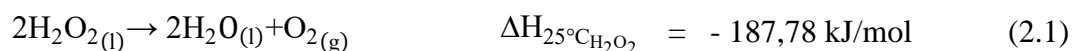
comparativa no seu emprego necessita de desempenho similar ou superior ao dos métodos tradicionais, além de adaptar os sistemas propulsivos sem inviabilizar o seu emprego (PEREIRA, 2017). Estudos já realizados por OKAMOTO (2015), PEREIRA (2017), OLIVEIRA (2018), SOARES (2017) entre outros ofereceram uma base de dados que permitiram aperfeiçoar os métodos de síntese e análise, auxiliando na compreensão dos mecanismos reacionais de catálise do peróxido de hidrogênio e do óxido nitroso.

2.3 Propelentes limpos

Os propelentes limpos são propelentes atóxicos ou de baixa toxicidade, mais fáceis e seguros de manusear do que os propelentes convencionais. Por estas características tendem a diminuir os custos associados ao transporte de propelentes, ao seu armazenamento no desenvolvimento de operações aeroespaciais e operações em solo (GOHARDANI et al., 2014). Existem no mercado espacial, vários propelentes limpos, tais como o peróxido de hidrogênio, óxido nitroso, nitrato de amônio, etanol, entre outros. Neste trabalho, em específico, será abordado apenas o peróxido de hidrogênio e o óxido nitroso.

2.3.1 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio é um forte agente oxidante que se decompõe em vapor d'água e oxigênio gasoso a elevadas temperaturas e sem danos ambientais. A Equação 2.1 apresenta sua reação de decomposição (PEREIRA, 2017).



A reação de decomposição catalítica do H_2O_2 para propulsão é extremamente rápida, sendo ocasionada pelo número de sítios ativos que estão diretamente relacionados ao tempo de resposta para o empuxo. Dado sua condição altamente exotérmica, a transição entre decomposição catalítica e térmica se faz em curto período no leito catalítico a altas temperaturas (MAIA, 2012; MAIA et al., 2014; PEREIRA, 2014).

As vantagens da utilização do H_2O_2 relativo à sua elevada temperatura adiabática de decomposição, elimina a necessidade de incluir mecanismos de ignição e de aquecimento do propelente minimizando seu custo durante o projeto e fabricação (GOUVÊA, 2017). Além mais, as propriedades físico químicas relativas à não toxicidade, miscibilidade em água, estabilidade à temperatura ambiente e baixo ponto de fusão (AMRI; GIBBON; REZOUQ, 2013) destacam condições ambientalmente amigáveis e práticas para o meio aeroespacial. Em contra partida, apesar do baixíssimo custo de produção do H_2O_2 90% por ser um material corrosivo, exige a utilização de aço inoxidável e certas ligas de alumínio que aumenta o custo para uso aeroespacial (OOMMEN et al., 2011; SUTTON; BIBLARZ, 2017). Com o desenvolvimento de melhores métodos para purificar e estabilizar, o H_2O_2 adquiriu durabilidade para ser estocado por períodos superiores há 17 anos (BONIFACIO, 2006; WERNIMONT, 2006), mas, o seu uso barra ainda no problema das condições catalíticas a serem atendidas que necessitam de maiores estudos, tais como resistência mecânica, resistência térmica e reatividade catalítica que resistam as condições de decomposição do peróxido de hidrogênio e seus produtos (PEREIRA, 2017).

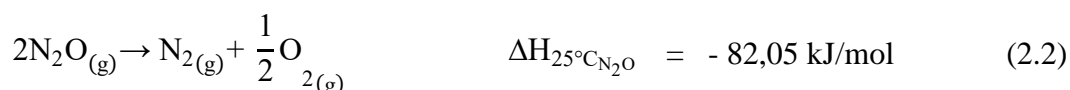
2.3.2 Óxido nitroso

O óxido nitroso N_2O é um gás atóxico conhecido como gás hilariante, não corrosivo, não inflamável à temperatura ambiente e pode decompor por diversas maneiras: térmica, fotoquímica e catalítica (OKAMOTO, 2015; SUTTON; BIBLARZ, 2017).

A decomposição térmica exige elevadas temperaturas (519,85 °C) para romper suas ligações, numa condição de 100 kPa e a energia de ativação (EA) está em torno de 250-270kJ/mol. A decomposição catalítica é propiciada pelo uso de um composto que diminui a energia de ativação necessária para decompor o óxido nitroso a temperaturas menores. Por fim, a decomposição fotoquímica ocorre quando o óxido nitroso entra em contato com a radiação ultravioleta (UV) presente na estratosfera (ZAKIROV, 2001).

Algumas vantagens do uso de óxido nitroso em sistemas propulsivos da área aeroespacial são: não ser corrosivo, ser auto pressurizante, ser compatível com material usado no setor e ser exotérmico. Ainda que já existam métodos que satisfaçam o controle de órbita e altitude para satélites, o fato de ser auto pressurizante tende a simplificar o uso de sistemas de turbina ou cilindros de gases pressurizantes para a alimentação do propelente, o que, por consequência, propicia a diminuição de gastos e reduzir o peso do veículo espacial (OKAMOTO, 2015).

Como demonstrado na Equação 2.2, percebe-se que sua decomposição completa é de natureza exotérmica e gera nitrogênio e oxigênio gasosos que são compostos atóxicos.



Essa reação de decomposição libera grande quantidade de calor. Notou-se que a sua decomposição ocorre gradualmente. Na temperatura em torno de 299,85 °C ocorre 20% de decomposição e a 1599,85 °C a decomposição atinge aproximadamente 100%, devido a isso o empuxo gerado varia de acordo com as condições do empregado como propelente de foguete (OKAMOTO, 2015).

Entretanto, como indicado por OKAMOTO (2015), ainda há condições catalíticas a serem atendidas que necessitam de maiores estudos, para ser empregado como monopropelente. Tais como reatividade catalítica para gerar maior empuxo, além de um catalisador que tenha resistência térmica, resistência mecânica e resistente a estresse mecânico, para que atenda satisfatoriamente a sua aplicação em sistemas propulsivos.

2.4 Catalisadores

Por definição, catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação sem que ocorra o seu consumo. A reação catalisada é acelerada, fornecendo um caminho alternativo do reagente ao produto gastando menos energia de ativação quando comparado à reação térmica. Com a diminuição da barreira energética, maior quantidade do reagente é transformado em produto, tanto para reação direta, quanto para reação inversa (ATKINS; JONES, 2012).

Os catalisadores são divididos quanto ao seu estado físico podendo ser homogêneos, quando reagentes, produtos e catalisadores se encontram na mesma fase física ou heterogêneos, quando os reagentes, produtos e catalisadores se encontram em fases físicas distintas. Os catalisadores heterogêneos ainda se classificam em catalisadores suportados, aqueles que usam um material como suporte e a substância catalítica ativa é ancorada na superfície deste suporte e catalisadores mássicos quando o material como um todo atua como catalisador (ATKINS; JONES, 2012).

Em escala industrial, catalisadores são utilizados em diversos processos. Dentre esses, podemos citar os conversores catalíticos dos automóveis que mitigam parcialmente ou eliminam completamente os gases de sua combustão como o NO_x. (ATKINS; JONES, 2012).

Tendo em consideração as pesquisas realizadas anteriormente por OKAMOTO (2015), PEREIRA (2017) e OLIVEIRA (2018), verificou-se a necessidade de pesquisador novos materiais que possam ser utilizados como catalisadores ou suporte de catalisadores. Dado isso, a proporção dos óxidos de cobalto e de manganês para a decomposição do peróxido de hidrogênio e do óxido nitroso já foram definidos nos trabalhos realizados anteriormente. O trabalho de SOARES (2017), demonstrou que o material cerâmico chamado hexaaluminato de bário apresentou propriedades de resistência térmica e mecânica necessários para sua aplicação, mas, a incorporação dos cobalto e manganês na sua estrutura para obter um catalisador mássico não permitiu obter a porosidade e desempenho catalítico satisfatório para uso em sistemas propulsivos monopropelentes. Em vistas desses dados experimentais, optou-se em estudar outras condições de síntese para obter hexaaluminatos com maior porosidade e fazer uso deste material como suporte para um catalisador suportado de óxido de cobalto e manganês.

2.4.1 Hexaaluminato

O hexaaluminato é um conjunto hexagonal de aluminatos em camadas que se estrutura de forma empacotada alternando os blocos de espinélio, com íons empacotados e planos espelhados (IYI; TAKEKAWA; KIMURA, 1989).

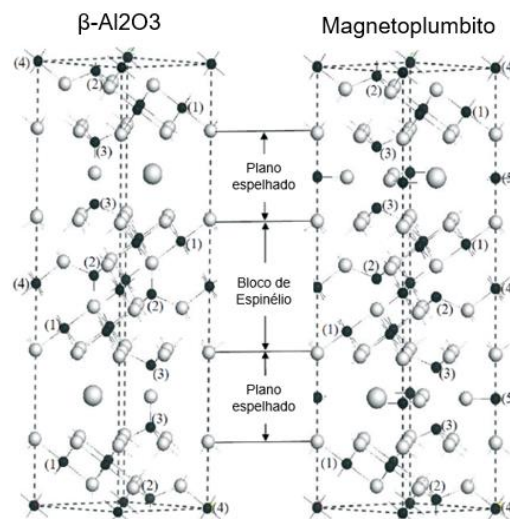
Sua fórmula geral pode ser definida por $AN_yAl_{12-y}O_{19}$ sendo A um cátion de carga 1+, 2+ ou 3+, como por exemplo sódio, bário, lantânio, que se localizam entre o bloco do espinélio e do plano espelhado. O N indica um metal de transição, por exemplo manganês, ferro, cobalto, entre outros (LIETTI et al., 2000) ou íons de metal nobre, tais como irídio, ródio, paládio (KIKUCHI et al., 2005; ZHU et al., 2007). Na ausência destes íons metálicos, a fórmula se reduz a $AA_{12}O_{19}$.

A vantagem do hexaaluminato reside em sua considerável estabilidade térmica e em poder acomodar metais nobres, alcalinos, alcalinos terrosos e de transição por substituição ou dopagem em sua estrutura cristalográfica, o que permite alterar suas propriedades para atender as necessidades de suas aplicações (TIAN; WANG; ZHANG, 2016).

A multiplicidade de aplicações que exigem resistência de material a elevadas temperaturas na literatura é abundante e promissora estando alinhadas com combustão catalítica (ARAI; MACHIDA, 1996), oxidação parcial catalítica (SCHICKS et al., 2003), decomposição de óxido nitroso como propelente (ZHU et al., 2011), entre outras.

A estrutura do hexaaluminato, de acordo com TIAN et al. (2009) é apresentado na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Estrutura cristalina do hexaaluminato



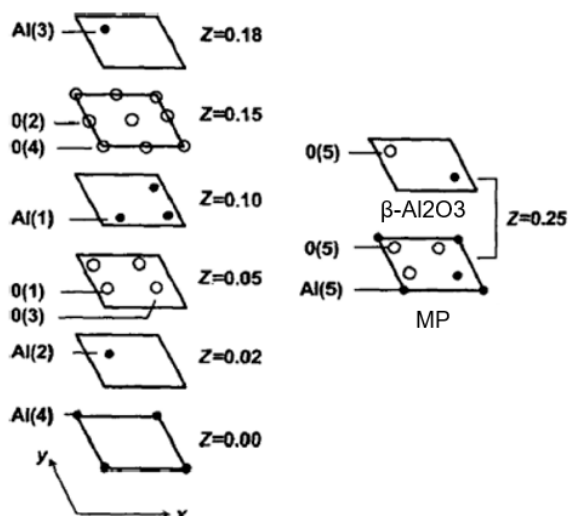
Fonte: TIAN et al. (2009), adaptado pelo Autor

Na Figura 2.2, a numeração indica os diferentes tipos de Alumínio presentes na estrutura. O de numeração (1) indica sítio octaédrico, (2) tetraédrico, (3) de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ tetraédrico e (3) de magnetoplumbito (MP) octaédrico, (4) octaédrico e (5) de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ tetraédrico e (5) de MP trigonal bi piramidal (TIAN et al., 2009).

Os blocos de espinélio possuem apenas alumínio e oxigênio iônicos, na sua estrutura e é caracterizado pela sua rigidez, já os cátions monovalentes, divalentes e trivalentes, tais como sódio, potássio e lantânio iônicos se encontram nos planos espelhados.

Dependendo da carga e o raio dos cátions no plano espelhado, o hexaaluminato pode ter a estrutura $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, de cátion maior e um íon de oxigênio, ou de MP, de cátion maior, três íons de oxigênio e um íon de alumínio no plano espelhado, como indicada pela Figura 2.3 que demonstra os átomos camada por camada (IYI; TAKEKAWA; KIMURA, 1989).

Figura 2.3 – Estrutura das camadas de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e magnetoplumbito



Fonte: TIAN et al., (2009), adaptado pelo autor

O hexaaluminato do tipo MP, usualmente possui cátions maiores, como os trivalentes (3+), lantânio (La), e os divalentes (2+), cálcio (Ca), entre outros. (LINDOP; MATHEWS; GOODWIN, 1975; IYI et al., 1984).

O hexaaluminato, usualmente, apresenta área superficial em torno de 20 m²/g depois de calcinação em 1200°C e 10 m²/g depois de 1600°C o que demonstra excelente resistência à sinterização (ARAI; MACHIDA, 1996)

Também garante resistência térmica e resistência mecânica (dureza) característico de materiais cerâmicos tratados a alta temperatura. A presença de área superficial nos materiais a ser empregado como catalisadores é importante para adsorção e dessorção na ativação de reagentes (TIAN; WANG; ZHANG, 2016).

Tendo essas propriedades em consideração, percebe-se que é possível utilizar o hexaaluminato como suporte de catalisadores que exigem aplicações em alta temperatura.

Os cátions a serem utilizados podem ser acrescentadas na sua estrutura cristalina de modo a adaptar o hexaaluminato para as condições de uso.

Entre as diversas aplicações do hexaaluminato encontradas na literatura destacam-se o seu uso como suporte catalítico, por sua elevada resistência térmica (MACHIDA; EGUCHI; ARAI, 1987, 1989; MACHIDA et al., 1995; YU et al., 2001; SONG et al., 2003; GARDNER et al., 2007; YOU et al., 2007; BUKHTIYAROVA et al., 2009; HAYNES et al., 2010). Nestes trabalhos podemos citar o uso do hexaaluminato na reação de combustão de metano catalisada como uma alternativa ao método convencional de combustão térmica para produção de energia minimizando a emissão de gases de efeito estufa na atmosfera (CHEN et al., 2015)

MACHIDA; EGUCHI; ARAI (1989) e TIAN; WANG; ZHANG (2016) utilizaram o hexaaluminato de bário de fórmula $BaNAI_{11}O_{19}$ com N podendo ser Cr, Mn, Fe, Co ou Ni na reação de combustão do metano. Eles descobriram que a inclusão destes metais na estrutura do hexaaluminato de bário produziu atividade catalítica maior que o hexaaluminato de bário puro, com destaque para o manganês que obteve maior atividade catalítica.

Outra aplicação do hexaaluminato encontrado é a do emprego como catalisador para reação de decomposição do óxido nitroso (N_2O) para mitigar o efeito estufa e a destruição da camada de ozônio (PÉREZ-RAMÍREZ; SANTIAGO, 2007; SANTIAGO; PÉREZ-RAMÍREZ, 2007; SANTIAGO; GROEN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2008; SANTIAGO; HEVIA; PÉREZ-RAMÍREZ, 2009; KONDRATENKO et al., 2010). O hexaaluminato de fórmula $ABAl_{12}O_{19}$, com A sendo lantânio ou bário e B sendo manganês, ferro ou níquel, foi estudado no trabalho de SANTIAGO; PÉREZ-RAMÍREZ (2007) concluindo que entre o manganês, o ferro e o níquel, somente o hexaaluminato

contendo níquel não apresentou atividade catalítica satisfatória para decomposição do N_2O .

Considerando a literatura abordada, verifica-se que o trabalho a ser desenvolvido necessita de um catalisador que será alojado em um leito catalítico do propulsor que faça a decomposição do N_2O e H_2O_2 e que seja resistente a altas temperaturas e também a presença de umidade. Frente a estas propriedades, o hexaaluminato pode ser um bom candidato por atender estas especificações além de permitir que a sua estrutura cristalina possa ter átomos substituídos de acordo com a sua aplicação.

3. MATERIAIS E METODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados durante os procedimentos de síntese são apresentados a seguir na Tabela 3.1

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados e suas informações

Reagente	Pureza (%)	Marca	Lote
Nitrato de Alumínio Nonaidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98	Vetec	0804085
Nitrato de Bário $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99	Sigma Aldrich	MKBR1368V
Nitrato de Lantânio Hidratado $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$	31,8 La	Sigma Aldrich	MKBR5554V
Carbonato de Amônio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	30 NH_3	Vetec	0803443
Carbonato de Amônio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	30 NH_3	Sigma Aldrich	MKCF5830
Hidróxido de Amônio NH_4OH	28	Cromaline	39677113

Fonte: Autor.

Também foi utilizado durante os procedimentos experimentais água destilada e bidestilada, ambas preparadas no próprio laboratório (LABCP/INPE) onde os experimentos foram realizados.

3.1.2 Equipamentos

- Reator de vidro borossilicato 2L IKA equipado com banho termostático IKA HBR4 digital e agitador IKA EUROSTAR 200 P4 control;
- Bomba peristáltica Masterflex L/S modelo 77200-60;
- Forno mufla Fortlab com controlador Flyever modelo Fe50RPN;
- Moinho/almofariz Marconi modelo MA 590;
- Termobalança Netzsch modelo STA 449F3 Júpiter;
- Difractômetro de pó Panalytical modelo X'Pert3 Powder;
- Analisador de área específica Micromeritics ASAP 2020.

3.2 Métodos de preparo e síntese

3.2.1 Síntese do hexaaluminato de Bário e hexaaluminato de Lantânio

As sínteses dos suportes de hexaaluminato de bário e hexaaluminato de lantânio foram elaboradas seguindo o método de coprecipitação (GARDNER et al., 2010) com a proporção de compostos utilizadas por (GAO et al., 2012). A Tabela 3.2 indica as amostras e as massas utilizadas de cada composto para sintetizar o precursor do hexaaluminato. A Figura 3.2 apresenta o reator batelada utilizado.

Tabela 3.2 – Massa de reagentes utilizados

Amostras	Ba(NO ₃) ₂	La(NO ₃) ₃ .XH ₂ O	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	(NH ₄) ₂ CO ₃	NH ₄ OH
GBa	7,91 g	0 g	137,91 g	193,83 g	0 g
QBa	7,91 g	0 g	137,98 g	0 g	29,1 g
NBa	7,89 g	0 g	138,36 g	193,8 g	0 g
GLa	0 g	13,15 g	137,96 g	193,9 g	0 g

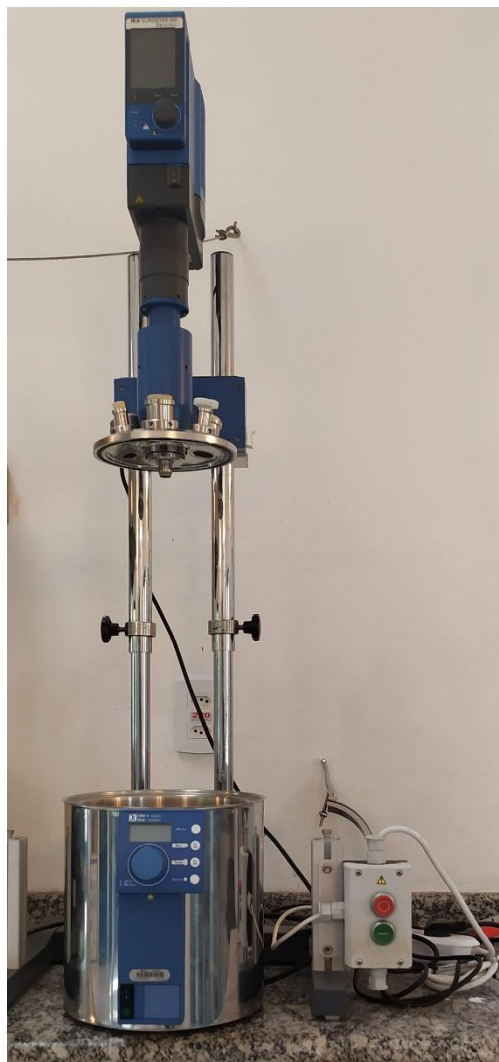
Fonte: Autor

No método de preparo sugerido por GAO et al. (2012), uma solução de mistura homogênea contendo nitrato de alumínio 0,9 M e nitrato de bário ou nitrato de lantânio 0,075 M foi adicionada na vazão de 20 mL/min sobre a solução de carbonato de amônio 4,28 M em um reator de batelada com capacidade para 2L a 60 °C e agitação constante a 300 rpm. Ao fim da reação no pH básico de 10, manteve-se a solução final sob envelhecimento nas mesmas condições de síntese por 4 horas. O produto envelhecido foi filtrado e lavado por suspensão com 5 L de água deionizada a temperatura ambiente e seco em estufa a 100 °C por 12 h. O material seco foi triturado em moinho/almofariz e selecionado granulometricamente em peneira com malhas de 150 mesh. O pó de sólido de granulometria inferior a 150 mesh foi pesado, envasilhado e etiquetado como sendo GBa para o precursor do hexaaluminato de bário e GLa para o de lantânio.

Outro método de preparo utilizado foi um similar ao apresentado no trabalho de QUITETE; BITTENCOURT; SOUZA (2015), o qual utiliza a rota de coprecipitação com o uso de 500 mL de solução de nitrato de alumínio e nitrato de bário na proporção molar de 0,360 e 0,030 mols respectivamente, adicionados na vazão de 6,7 mL/min em 500 mL de uma solução 14,5 % em massa de hidróxido de amônio NH₄OH em um reator de batelada com capacidade para 2L a 60 °C e agitação de 300 rpm mantendo-se o pH entre 9 – 11. O produto reacional foi envelhecido por 16 h e lavado com 5 L de água deionizada a temperatura ambiente e seco a 100° C/12h. O material foi triturado em moinho de bolas e selecionado granulometricamente a partículas menores que 150 mesh. O pó de sólido obtido foi pesado, envasilhado e etiquetado como amostra QBa.

O método de NAIR et al. (2004), é uma adaptação do método de GAO et al. (2012), como descrito acima, porém com a adição de etanol 96° GL na operação de lavagem. Este material foi identificado como NBa.

Figura 3.1 - Reator batelada de vidro borosilicato da marca IKA modelo EUROSTAR 200 P4 utilizado no preparo das soluções de síntese



Fonte: Autor

A Tabela 3.3 apresenta as massas dos compostos secos, o pH final obtidos, envasilhados e pesados das sínteses realizadas.

Tabela 3.3 - Massa do produto seco e o pH final reacional

Amostras	Massa de produto	pH da reação final
GBa	38,120 g	10-11
QBa	18,708 g	7-6,5
NBa	27,638 g	10-11
GLa	31,333 g	10-11

Fonte: Autor

3.2.2 Moldagem

O sólido selecionado granulométrica foi peptizado em cilindros utilizando água destilada na proporção de 4:3 de pó para água e uma extrusora manual com orifício medindo 3 mm de diâmetro. Os extrudados cilíndricos são secos em estufa 120°C/24h após o qual, são cortados em cilindros equidistantes e calcinados. Esta operação de moldagem só foi executada para os compostos GBa e GLa.

3.2.3 Calcinção

A calcinação é uma operação em que se eleva a temperatura de um composto em um forno até uma temperatura determinada em taxas de elevação controlada. No presente estudo, a calcinação foi realizada no forno mufla, Figura 3.2, em amostras de 2,00g de GBa, QBa, NBa e GLa para eliminar compostos voláteis e assim, obter o hexaaluminato.

Figura 3.2 – Forno mufla marca Fortlab usado na calcinação



Fonte: autor

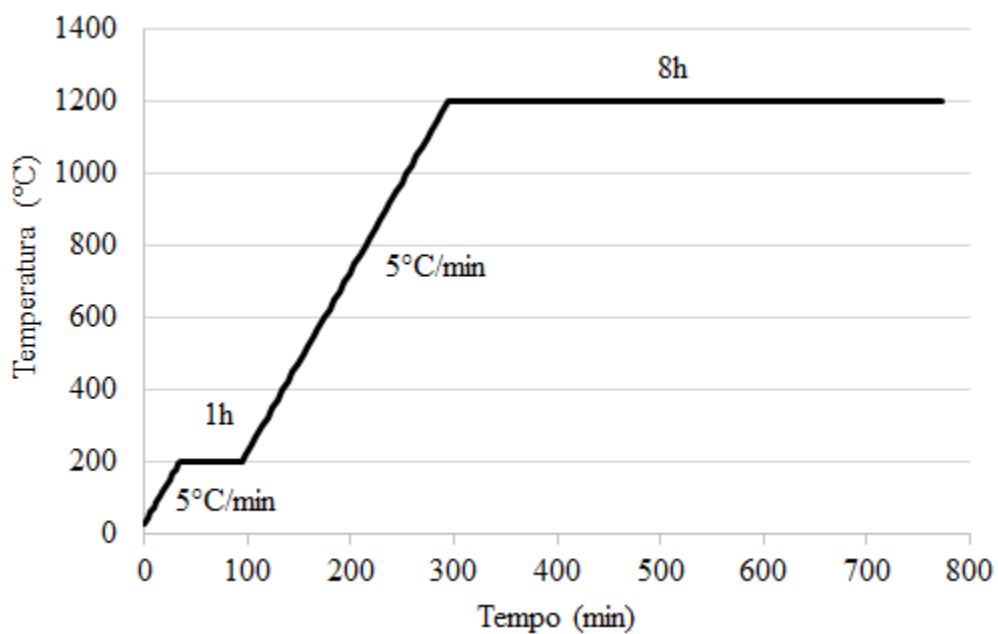
O programa definido para realização da calcinação consistiu em duas etapas. Primeira etapa consistiu (Figura 3.2) em elevar a temperatura da temperatura ambiente até 200°C na taxa de aquecimento de 5°C/min com patamar de 1h nesta temperatura final. Na segunda etapa aumentou-se a temperatura de 200°C até 1200°C à taxa de 5°C/min permanecendo por oito horas no patamar a 1200°C. A calcinação atua na transformação da estrutura cristalina do sólido obtido na síntese para a fase desejada, neste caso, o hexaaluminato. A perda de massa dos compostos calcinados é descrita na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Variação das massas gerada pela calcinação à 1200°C

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa final (g)	Varição (%)
GBa	2,001	0,9838	50,8346
QBa	2,004	1,4642	26,9360
NBa	2,0010	1,1873	40,6647
GLa	2,0015	0,9163	54,2192

Fonte: Autor

Figura 3.3 – Esquema da calcinação utilizada



Fonte: Autor

3.3 Métodos de caracterização

3.3.1 Análise termogravimétrica

A Termogravimetria (TGA) foi realizada nos compostos GBa, QBa, NBa e GLa para analisar a temperatura nos quais ocorre variação de massa do composto em um ambiente de ar sintético na vazão 50 mL/min em temperatura variando de 30°C até 1300°C na taxa de aquecimento de 5°C/min mantido por 30 min a 1300°C. Nesta análise foram obtidas dados referentes a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) (IONASHIRO, 2005). A termogravimetria mostra região de temperatura onde ocorre perda de massa do composto permitindo associar esta perda a transformação de um dado composto em um outro. A análise térmica diferencial mostra a curva máxima e mínima onde ocorre a variação de massa e permite definir com precisão a temperatura no qual ocorrem as perdas de massa. Na calorimetria exploratória diferencial, a mudança do fluxo de calor indica a mudança de fase na estrutura dos compostos analisados. A Figura 3.4 representa o equipamento utilizado.

Figura 3.4 - Termobalança da marca Netzsch modelo STA 449F3 Júpiter



Fonte: Autor

3.3.2 Fisissorção de nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio, mede a área superficial específica relacionando volume da adsorção física do nitrogênio na superfície do material analisado pela pressão relativa em uma isoterma (TEIXEIRA, COUTINHO & GOMES, 2001) medindo a mesoporosidade dos materiais analisados. As análises das áreas específicas e volume médio de poros foram obtidas no analisador da marca Micromeritics ASAP 2020, a temperatura de $-196,15^{\circ}\text{C}$ com uso de nitrogênio, no laboratório associado de combustão e propulsão (LABCP) do INPE de Cachoeira Paulista. As amostras GBa, GLa, NBa e QBa calcinadas à 1200°C foram analisadas. A Figura 3.5 identifica o equipamento utilizado.

Figura 3.5 - Analisador de área específica da marca Micromeritics modelo ASAP 2020



Fonte: Autor

3.3.3 Difractometria de raios X

A identificação das fases cristalinas dos sólidos obtidos é realizada pelos métodos de difratometria de raios X de pós. Comparando o ângulo de incidência e a intensidade de feixes difratados (CULLITY, 1978) com as fichas da biblioteca ICDD podemos identificar os materiais obtidos. Foi usado o difratômetro de pó da marca Panalytical modelo X'Pert3 Powder com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ e intervalo de 2θ de 4° a 90° com passo de $0,016^\circ$. A Figura 3.6 apresenta o equipamento utilizado.

Figura 3.6 - Difratorômetro de raios X da marca Panalytical modelo X'Pert 3 Powder utilizado para estudo cristalográfico



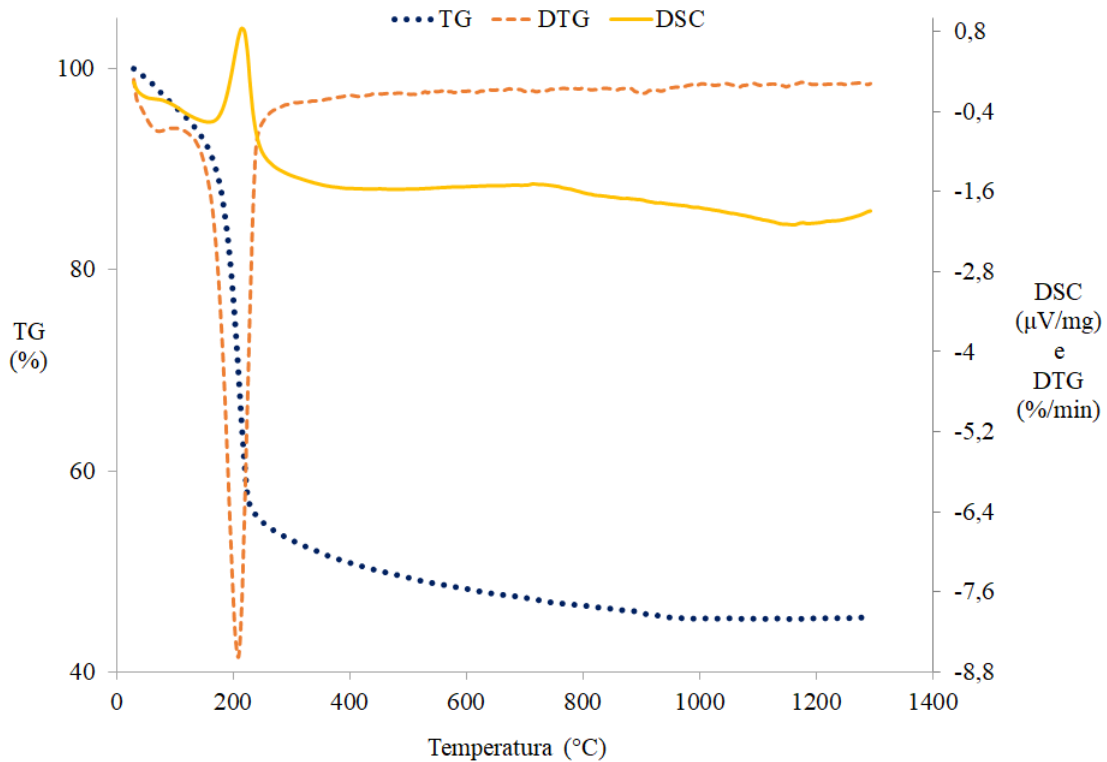
Fonte: Autor

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2 Análise termogravimétrica

Para determinar a temperatura de calcinação necessária para obtenção dos hexaaluminatos foram realizadas as análises termogravimétricas dos compostos em ambiente semelhante ao encontrado no forno. Portanto, em ambiente de ar sintético 80/20 na vazão de 50 mL/min variou-se a temperatura de 30°C (próximo da temperatura ambiente) até 1300°C (próximo do limite do equipamento). As curvas de comportamento das amostras, GBa, GLa, QBa e NBa mostraram diferenças entre eles. As figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 mostram o comportamento destas curvas. As análises da curva de TG mostram que todos os materiais tiveram perda na sua massa.

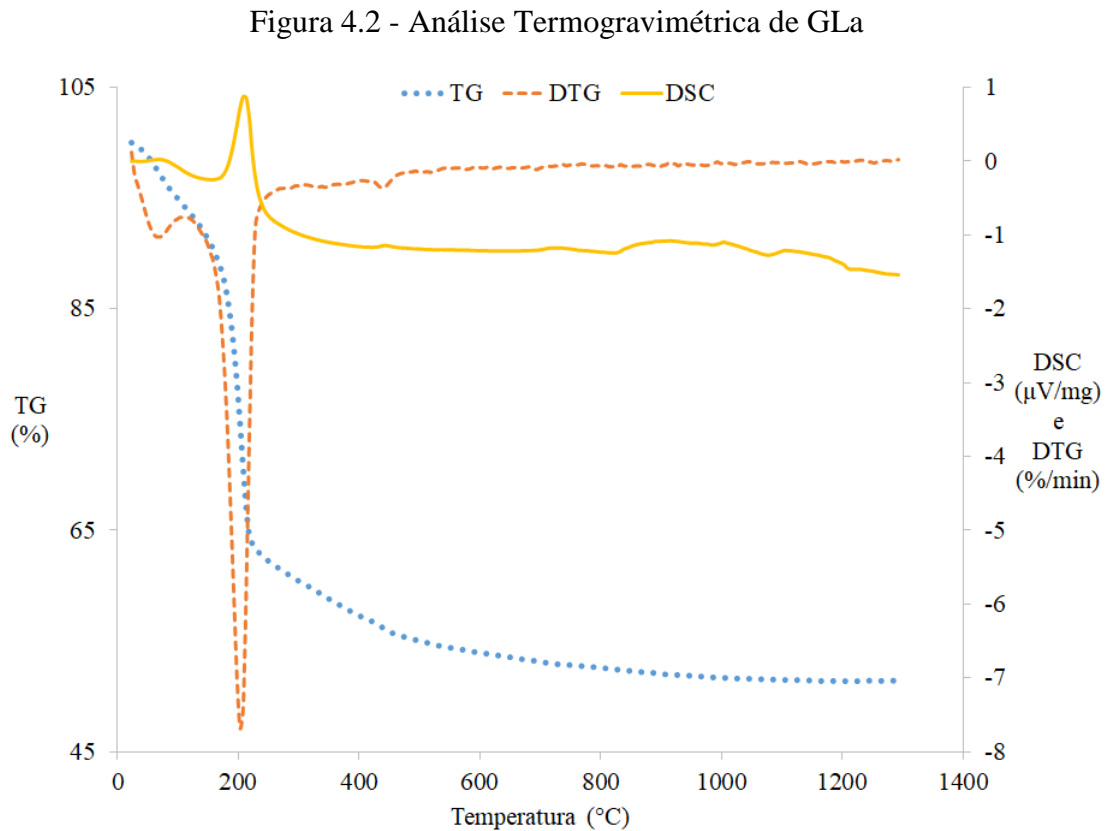
Figura 4.1 – Análise Termogravimétrica de GBa



Fonte: Autor

Na amostra GBa a variação de massa e variação energética subdivide-se nas faixas de temperaturas em torno de 100-200°C, 200-300°C, 250-950°C. Há pequena variação de massa (TG e DTG) da primeira faixa de temperatura em torno de 9% que, pela temperatura de ocorrência indica perda de água adsorvida. Percebe-se na segunda faixa em torno de 30% de perda de massa caracterizando a decomposição dos carbonatos presentes na amostra eliminado da estrutura como gás CO₂, na faixa de 250-950°C há breve variação de massa podendo indicar a perda de água estrutural. Na curva do DSC nota-se, linha contínua amarela, há um sinal na temperatura próxima de 200°C indicando alteração de energia bem próxima ao sinal apresentado pela curva do DTG (laranja tracejada). Isto indica que, a perda do carbonato promoveu a formação de um outro produto distinto, provavelmente, a estrutura do material tenha sido alterada de um carbonato para um óxido. Na faixa de temperatura entre 1100-1250°C, nota-se que não

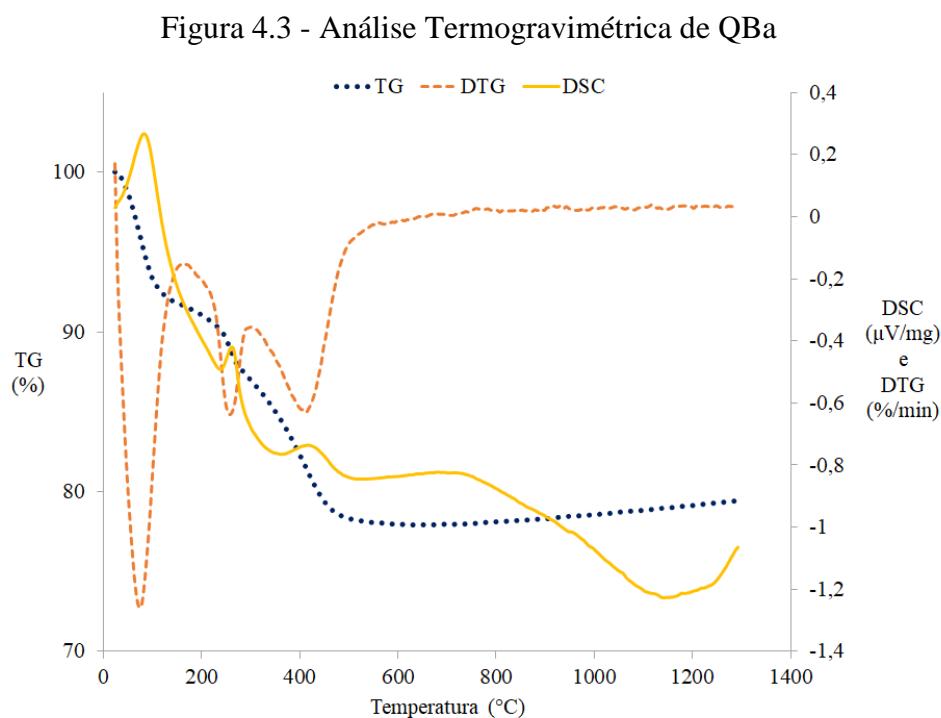
há mudança de massa no composto quando analisamos a curva de TG, contudo, apresentou modificações energéticas pela curva DSC que tendem à demonstrar modificações na estrutura cristalina (início de mudança de fase para hexaaluminato condizendo com a literatura) que não se finalizou devido ao curto tempo de permanência nesta elevada temperatura. Caso similar se encontra na curva de TG do GLa, apresentando na primeira faixa perda de 9% de massa, na segunda 40%, ambas indicando a decomposição e perda de mesmos materiais do GBa e a terceira potencialmente indicando o início da alteração na fase cristalina do GLa.



Fonte: Autor

Nota-se pouca distinção do início da calcinação se compararmos as curvas de GLa e GBa. No entanto, observa-se que ocorre variação na curva de DSC na região próxima de 1150°C que pode indicar o início da transformação de fase cristalina para formar o hexaaluminato. Devido a limitação da temperatura máxima na programação da

termobalança, não se observa o retorno da curva ao nível da linha base. Isto pode indicar que, para transformar o produto da síntese em hexaaluminato de lantânio seja necessário utilizar temperatura de calcinação superior a 1200°C ou aumentar o tempo do patamar a 1200°C. Para tal confirmação efetuou-se calcinação desta amostra na temperatura de 1200°C/8h e outra a 1300°C/8h e a transformação de fase será confirmada pelo difratograma de raios X na continuidade deste projeto.

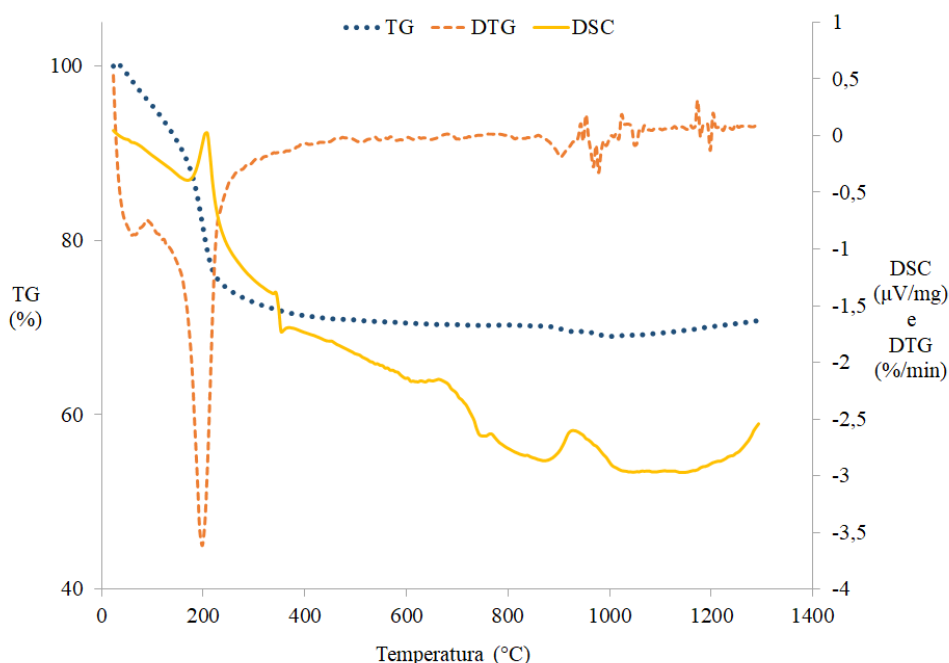


Fonte: Autor

A curva de TG do QBa apresenta faixas de variação de massa que estão em quatro faixas de temperaturas distintas. Na faixa de 80-100°C há perda de massa em torno de 8% esta faixa de temperatura condiz com a perda de água adsorvida na superfície do material. Nas faixas, de 180-260°C e de 280-480°C há perda de massa de 14% indicando a perda de água que se encontra na estrutura do material na forma de hidróxidos que foram utilizados na síntese do sólido analisado. Ainda na curva de TG, observa-se um pequeno aumento de massa que se inicia em 600°C e se prolonga até o fim da análise. Confrontado

com resultado do DSC, verifica-se que nesta mesma temperatura ocorre uma queda na curva que ocorre a partir de 700°C que se prolonga até 1100°C quando esta volta a subir. Isto pode ser explicado devido a diversas fases de transição da alumina que vão se transformando até a formação da fase estável, alumina alfa, na temperatura de 1000°C. Esta alumina alfa é a fase mais estável da alumina apresentando áreas específicas muito baixas e picos de difração bem definidos devido a sua alta cristalinidade. Estes dados são confirmados pelos resultados apresentados nas pelo fisissorção de nitrogênio e difratograma de raios X que serão apresentados nas seções 4.3 e 4.4, respectivamente.

Figura 4.4 - Análise Termogravimétrica de NBa



Fonte: Autor

Na curva de TG de NBa há perda de massa até a temperatura de 300°C aproximadamente. Observa-se eliminação de água na temperatura próxima de 100°C e perda de CO_2 na faixa de 250°C com mudança de cerca de 31% da massa no composto. Após essas variações de massa, há oscilações nas curvas de DTG e de DSC, principalmente, o que pode ser indicativo de presença de impurezas no sistema, oscilações no fluxo de gases

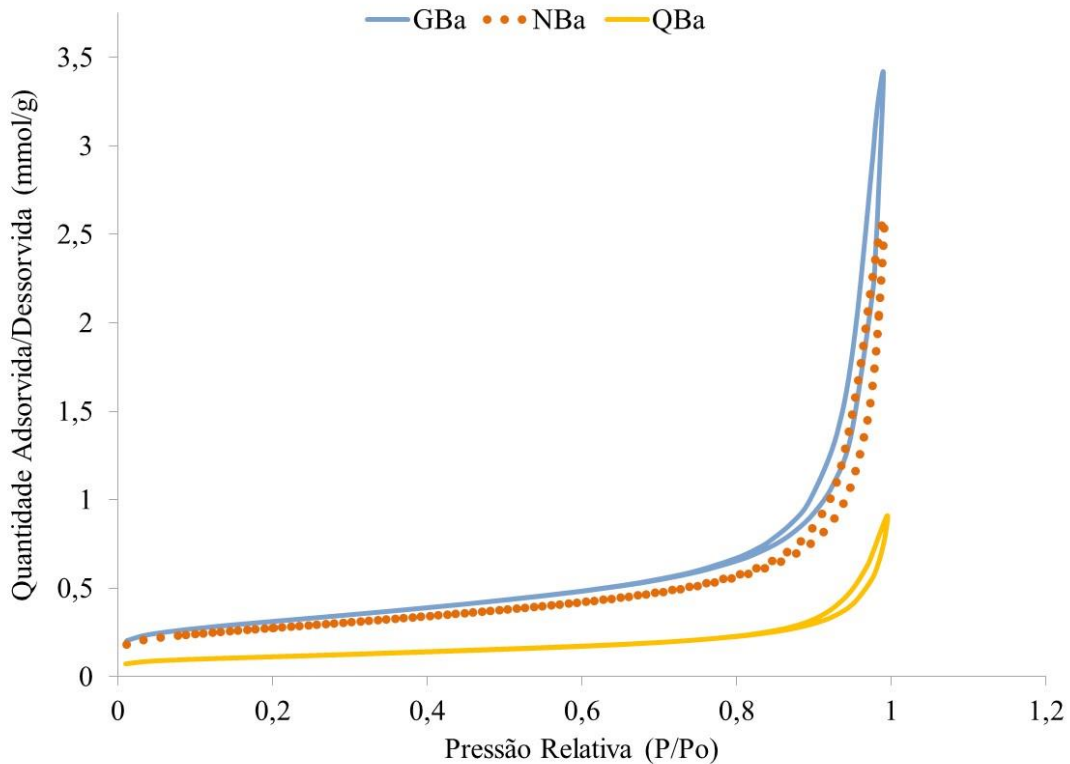
utilizados, ou transformação da fase cristalina no sólido sintetizado. Deste modo, pelas análises de termogravimetria realizada para este material, torna-se difícil identificar a formação do hexaaluminato. Esta dúvida será sanada pelas demais caracterizações realizadas por outras técnicas contempladas neste projeto.

A análise de perda de massa durante todo processo de termogravimetria para cada um dos compostos fora em torno de 54% para GBa, de 24% para QBa, de 31% NBa e de 49% GLa. Analisando as curvas de DSC, o GBa tem a transformação de fase que se inicia próxima de 1150-1180°C sem perda de massa nas curvas de TG e DTG. Esta temperatura condiz com as temperaturas apresentadas pelas literaturas onde a temperatura para obtenção do hexaaluminato está próxima de 1200°C. As análises de fisissorção de nitrogênio e difratograma de raios X apresentadas a seguir descrevem resultados que corroboram com a discussão demonstrada de termogravimetria.

4.3 Fisissorção de Nitrogênio

As análises de fisissorção de nitrogênio para obtenção dos valores de área superficial e do comportamento da isoterma dos compostos de GBa, QBa e NBa calcinados à 1200°C são apresentados a seguir pelas Figuras 4.5 e 4.6.

Figura 4.2 – Isotermas obtidas na análise por fisissorção de nitrogênio nas amostras GBa, NBa e QBa.

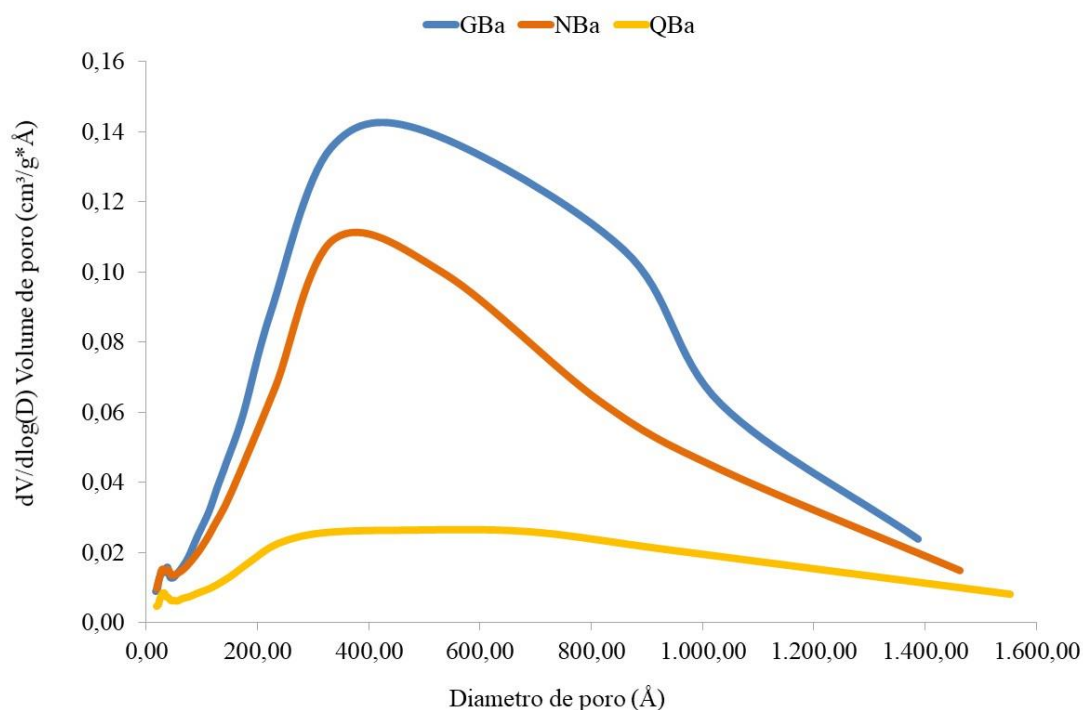


Fonte: Autor

As isotermas das amostras apresentadas na Figura 4.5 se adequam como sendo do tipo III, caracterizando que a interação entre adsorvente (sólido) e adsorvato (gás) é mais fraco que a interação do adsorvato entre si (WEBB; ORR, 1997). Este tipo de curva é típico para materiais com pouca mesoporosidade significando que as medidas de área específica devem apresentar valores relativamente baixos. Esta informação é confirmada pelos valores de área específica obtidos. Enquanto o GBa tem área específica de 24,36 m^2/g , o NBa tem área de 20,87 m^2/g e o QBa tem 8,44 m^2/g . Isso é corroborado pela pequena histerese, ou seja, diferença entre o processo de adsorção (linha de baixo da curva) e dessorção (linha de cima da curva) que é característico de matérias de baixíssima porosidade.

Analisando a curva de distribuição de tamanho de poros da Figura 4.6, verificou-se que há pequena quantidade de poros classificados como sendo mesoporos, presentes nos sólidos avaliados, exceto para QBa (GREGG; SING, 1982), o qual não apresentou quantidade de mesoporos adequados para este projeto. Percebe-se que pelo comportamento das curvas das análises o GBa e o NBa indicam ser um material de pouca mesoporosidade com diâmetro de poros que se encontram, majoritariamente, na faixa de 100 a 500 Å. Segundo classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) poros com diâmetros de 20 a 500 Å são mesoporos.

Figura 4.3 – Curva de distribuição do tamanho de poros das amostras GBa, NBa e QBa calcinados a 1200°C obtida pela fisissorção de nitrogênio.



Fonte: Autor

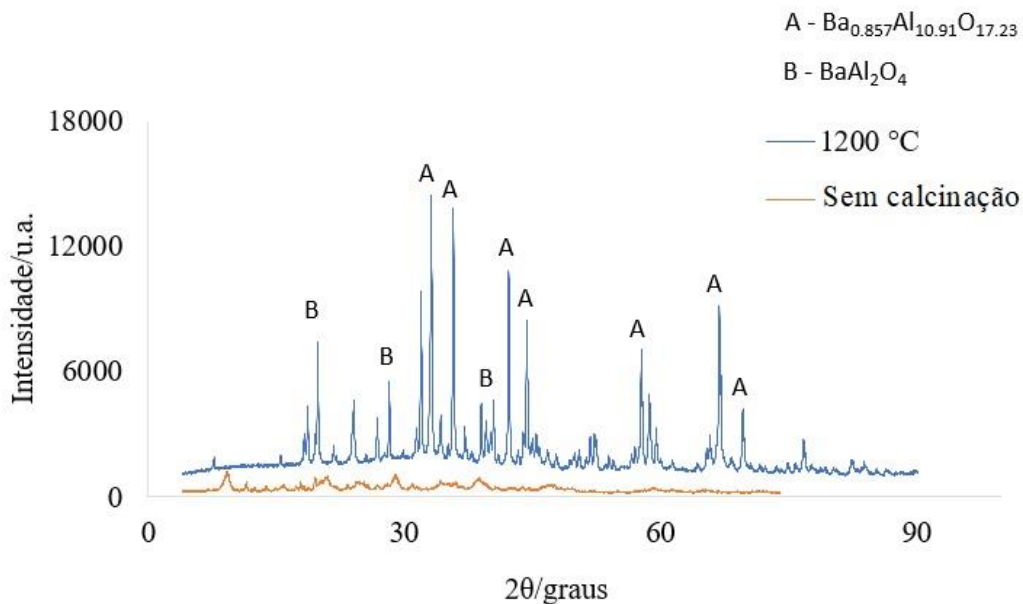
Pela curva da Figura 4.6, observa-se ainda que, o volume de poros maior foi do material GBa, portanto, a metodologia de síntese usada para obter o GBA foi a que

forneceu melhor resultado para área específica e volume de poros. Como a análise por difratometria de raios X confirmou a formação do hexaaluminato de bário, a ser discutida na próxima seção, confirmou-se a suspeita apresentado pela análise de termogravimetria em temperaturas acima de 1000°C. Deste modo, esta metodologia de síntese foi utilizada para obter o hexaaluminato de lantânio.

4.4 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos para os compostos GBa, NBa e QBa a 1200°C e sem calcinação. As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 demonstram os resultados e os compara.

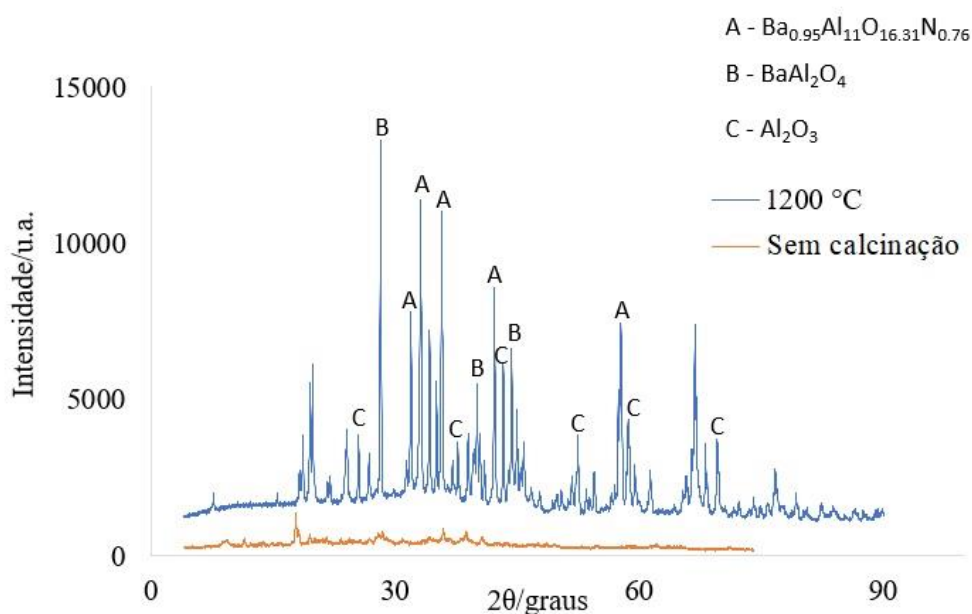
Figura 4.4 – Difratograma de raios X da amostra GBa:
1 – Calcinado a 1200°C e 2 – Sem calcinação.



Fonte: Autor

As intensidades da Figura 4.7 do composto GBa são atribuídas as fichas ICDD 01-083-0272 que mostra a formação de hexaaluminato de bário (composto de maior relevância) e de óxido de bário (em menor proporções) da ficha ICDD 01-073-0202. Isso indica que o método de síntese indicado por Gao et al. (2012) apesar de promover a formação do hexaaluminato, não houve a incorporação completa da quantidade de bário inserida no procedimento de síntese, pois, houve a segregação de bário observado pela formação de óxido de bário.

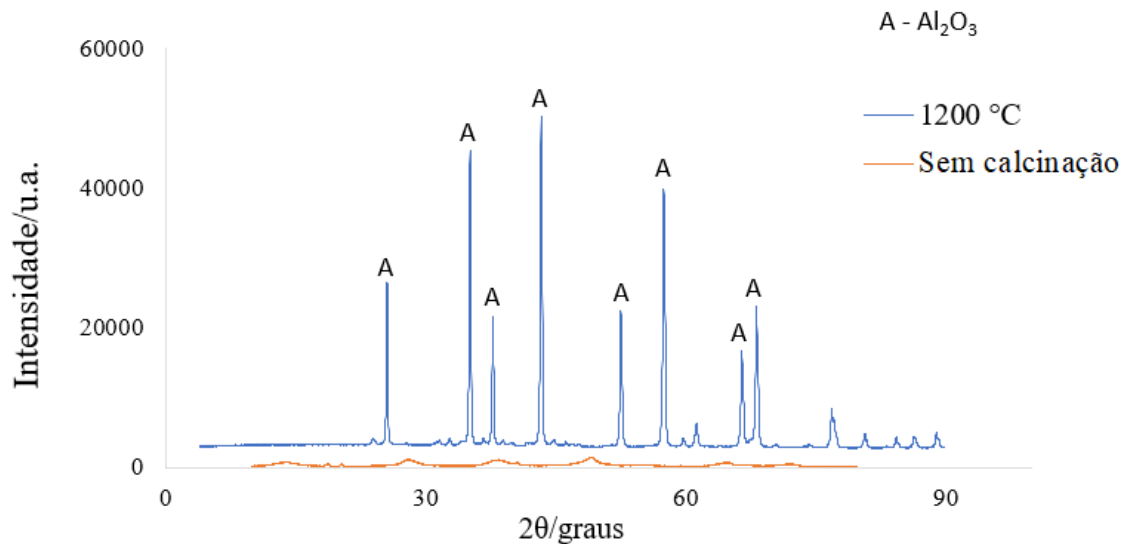
Figura 4.5 – Difratoograma de raios X da amostra NBa:
1 – Calcinado a 1200°C e 2 – Sem calcinação.



Fonte: Autor

As intensidades da Figura 4.5 mostram que houve formação de 3 compostos misturados. Temos a presença de: aluminato e nitrato de bário - fichas ICDD 00-048-1820, óxido de bário - ficha de ICDD 01-073-0202 e óxido de alumínio - ficha ICDD 01-075-0782. A presença de um composto nitrogenado na composição do hexaaluminato indica que o procedimento de lavagem não foi eficiente para eliminar todo o nitrato proveniente do reagente de partida e não permitiu a obtenção do hexaaluminato de bário puro.

Figura 4.6– Difratoograma de raios X da amostra QBa:
1 – Calcinado a 1200°C e 2 – Sem calcinação.



Fonte: Autor

As intensidades da Figura 4.9 é representada pela ficha ICDD 01-075-0782 que corresponde ao óxido de alumínio apenas. A difratometria de raios X mostra que o método de síntese descrito pela Quitete não conduz a obtenção de um precursor que facilite a formação de hexaaluminato, mas, sim, o óxido de alumínio. As intensidades bem definidas indicam que este material é altamente cristalino e este fato reforça os valores baixos obtidos na área específica e a baixa intensidade apresentado na curva da distribuição do tamanho de poros da Figura 4.6. Analisando os dados obtidos pelos difratogramas de raios X, da fisissorção por nitrogênio e das curvas de termogravimetria, conclui-se que dentre os métodos de síntese testados, o descrito no trabalho de QUITETE; BITTENCOURT; SOUZA (2015) não se adequa para os objetivos do projeto, tendo em vista que, não houve a formação de hexaaluminato de bário após calcinação de 1200 °C e o material obtido foi o que apresentou pior desempenho quanto a área específica e volume de poros.

5. CONCLUSÃO

Esta fase do trabalho, permitiu concluir que o método de síntese descrito no trabalho de GAO et al. (2012) é o mais adequado para realização da síntese de hexaaluminato de bário. Esta metodologia de síntese permitiu obter um material com maior área específica, melhor intensidade referente a formação de hexaaluminato de bário como mostrado no difratograma de raios X além de apresentar a transformação de fase na temperatura próxima de 1200°C nas curvas de TG, DTG e DSC. Portanto, esta metodologia foi utilizada para obtenção do hexaaluminato de lantânio dando continuidade ao projeto. A metodologia de síntese descrito no trabalho de NAIR et al. (2004), não permitiu a formação do hexaaluminato de bário devido a presença do nitrato do reagente de partida. Em relação a metodologia de QUITETE; BITTENCOURT; SOUZA (2015), houve formação apenas do óxido de alumínio, também chamado de alumina, na fase mais estável, o que explicaria as variações nas energias observadas na curva do DSC da termogravimetria indicando as diversas transformações de fase da alumina até a fase estável alfa, confirmando o baixo valor de área específica de 8,44 m²/g condizente com este material.

Já o hexaaluminato de lantânio, as caracterizações ficaram postergadas para a continuidade deste projeto. Até o presente momento, a caracterização por termogravimetria apresentou indícios da formação de hexaaluminato cujo início da transformação ocorreu a temperatura mais alta que o hexaaluminato de bário, no entanto, necessita das demais caracterizações para se tornar conclusiva.

O material GBa foi conformado em formato de pellets cilíndricos equidistantes de 3mm para posterior impregnação do Cobalto e Manganês para obter o catalisador para decomposição do peróxido de hidrogênio e/ou óxido nitroso. O GLa também foi conformado em pellets cilíndricos, mas, aguarda as caracterizações pendentes para ser impregnado e testado para fins comparativos com a impregnação de GBa.

6. TRABALHOS FUTUROS

Para as próximas etapas do projeto de iniciação científica estão previstas:

1. Caracterização do hexaaluminato de lantânio pela técnica de difratometria de raios X e fisissorção de nitrogênio;
2. Impregnação dos hexaaluminatos de bário e de lantânio com óxidos de cobalto e manganês;
3. Caracterização dos catalisadores por difratometria de raios X e fisissorção de nitrogênio para determinar as estruturas cristalinas e áreas específicas dos catalisadores obtidos;
4. Auxiliar no processo de digestão ácida dos materiais obtidos e analisar os mesmos por ICP-OES;
5. Avaliar cataliticamente os materiais obtidos pela reação de decomposição do N_2O e/ou H_2O_2 ;
6. Avaliar o desempenho dos catalisadores nestas reações;
7. Auxiliar na caracterização dos materiais pós reação de decomposição;
8. Elaborar o relatório parcial e final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMRI, R.; GIBBON, D.; REZOUQ, T. **The design, development and test of one newton hydrogen peroxide monopropellant thruster**. [s.l.: s.n.]v. 25

ARAI, H.; MACHIDA, M. Thermal stabilization of catalyst supports and their application to high-temperature catalytic combustion. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 2, p. 161–176, 9 maio 1996. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0926860X95002944?via%3Dihub>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

ATKINS, Peter W.; JONES, Loretta. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BATONNEAU, Y.; BRAHMI, R.; CARTOIXA, B.; FARHAT, K.; KAPPENSTEIN, C.; KEAV, S.; KHARCHAFI-FARHAT, G.; PIRAULT-ROY, L.; SAOUABÉ, M.; SCHARLEMANN, C. **Green propulsion: Catalysts for the european FP7 project GRASP**. [s.l.: s.n.]v. 57

BONIFACIO, I. S. Analysis and design of a multi-phase catalytic reactor for the decomposition of hydrogen peroxide in space propulsive systems. 2006. Tesis (Ingegneria Aerospaziale, Navale e della Qualità) – Università degli Studi di Napoli “Frederico II” Facoltà di Ingegneria, 2006.

BUKHTIYAROVA, M. V.; IVANOVA, A. S.; PLYASOVA, L. M.; LITVAK, G. S.; ROGOV, V. A.; KAICHEV, V. V.; SLAVINSKAYA, E. M.; KUZNETSOV, P. A.; POLUKHINA, I. A. Selective catalytic reduction of nitrogen oxide by ammonia on Mn(Fe)-substituted Sr(La) aluminates. **Applied Catalysis A: General**, v. 357, n. 2, p. 193–205, 15 abr. 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X09000660?via%3Dihub>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

BUSSARD, R. W.; DE LAUER, R. D. Fundamentals of nuclear flight. New York: McGraw-Hill, 1965, p. 453.

CHEN, J.; ARANDIYAN, H.; GAO, X.; LI, J. Recent Advances in Catalysts for Methane Combustion. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 19, n. 3, p. 140–171, 9 set. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10563-015-9191-5>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

CULLITY, B.D. **Elements of X-RAY Diffraction**. 2ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC., p. 555, 1978.

EPIPHANIO, C. N. Capítulo 2 satélites de sensoriamento remoto. 2002.

GAO, J.; JIA, C.; LI, J.; GU, F.; XU, G.; ZHONG, Z.; SU, F. Nickel Catalysts Supported on Barium Hexaaluminate for Enhanced CO Methanation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 31, p. 10345–10353, 8 ago. 2012. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie300566n>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

GARDNER, T. H.; SHEKHAWAT, D.; BERRY, D. A.; SMITH, M. W.; SALAZAR, M.; KUGLER, E. L. Effect of nickel hexaaluminate mirror cation on structure-sensitive reactions during n-tetradecane partial oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 323, p. 1–8, 30 abr. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07000701?via%3Dihub>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

GARDNER, T. H.; SPIVEY, J. J.; KUGLER, E. L.; CAMPOS, A.; HISSAM, J. C.; ROY, A. D. Structural Characterization of Ni-Substituted Hexaaluminate Catalysts Using EXAFS, XANES, XPS, XRD, and TPR. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 17, p. 7888–7894, 6 maio 2010. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp9117634>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

GOHARDANI, A. S.; STANOJEV, J.; DEMAIRÉ, A.; ANFLO, K.; PERSSON, M.;

WINGBORG, N.; NILSSON, C. Green space propulsion: Opportunities and prospects. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 71, p. 128–149, 1 nov. 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376042114000797>>. Acesso em: 18 maio. 2019.

GOUVÊA, L. H. **ESTUDO DA QUEIMA DE POLIETILENO E DE COMBUSTÍVEIS À BASE DE PARAFINA COM SOLUÇÕES DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**. 2017. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais , 2017. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3MPKMQP>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**; Academic Press; London, p. 41 ,1982.

GROPPI, G.; BELLOTTO, M.; CRISTIAM, C.; FORZATTI, P.; VILLA, P. L. Preparation and characterization of hexaaluminate-based materials for catalytic combustion. **Applied Catalysis A: General**, v. 104, n. 2, p. 101–108, 20 out. 1993. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0926860X93850924>>. Acesso em: 17 maio. 2019.

HAYNES, D. J.; CAMPOS, A.; SMITH, M. W.; BERRY, D. A.; SHEKHAWAT, D.; SPIVEY, J. J. Reducing the deactivation of Ni-metal during the catalytic partial oxidation of a surrogate diesel fuel mixture. **Catalysis Today**, v. 154, n. 3–4, p. 210–216, 15 set. 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058611000252X?via%3Dihub>> . Acesso em: 16 maio. 2019.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz, 2005.

IYI, N.; INOUE, Z.; TAKEKAWA, S.; KIMURA, S. The crystal structure of lanthanum hexaaluminate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 70–77, 1 ago. 1984.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459684901324?via%3Dihub>>.

Acesso em: 16 maio. 2019.

IYI, N.; TAKEKAWA, S.; KIMURA, S. Crystal chemistry of hexaaluminates: β -alumina and magnetoplumbite structures. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 83, n. 1, p. 8–19, 1 nov. 1989. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022459689900480>>. Acesso em:

16 maio. 2019.

JIRATOVA, K.; GAÁLOVÁ, J.; KLEMPA, J.; MATYS GRYGAR, T.; BASTL, Z.; KOVANDA, F. **Modification of Co–Mn–Al mixed oxide with potassium and its effect on deep oxidation of VOC**. [s.l.: s.n.]v. 361

KIKUCHI, R.; IWASA, Y.; TAKEGUCHI, T.; EGUCHI, K. Partial oxidation of CH₄ and C₃H₈ over hexaaluminate-type oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 281, n. 1–2, p. 61–67, 18 mar. 2005. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X04009172>>. Acesso em:

16 maio. 2019.

KONDRATENKO, E. V.; KONDRATENKO, V. A.; SANTIAGO, M.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Mechanism and micro-kinetics of direct N₂O decomposition over BaFeAl₁₁O₁₉ hexaaluminate and comparison with Fe-MFI zeolites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1–2, p. 66–73, 31 ago. 2010. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337310002420?via%3Dihub>>.

Acesso em: 16 maio. 2019.

LIETTI, L.; CRISTIANI, C.; GROPPI, G.; FORZATTI, P. Preparation, characterization and reactivity of Me-hexaaluminate (Me=Mn, Co, Fe, Ni, Cr) catalysts in the catalytic combustion of NH₃-containing gasified biomasses. **Catalysis Today**, v. 59, n. 1–2, p. 191–204, jun. 2000. Disponível em:

<<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586100002832>>. Acesso em: 16

maio. 2019.

LINDOP, A. J.; MATHEWS, C.; GOODWIN, D. The refined structure of SrO·6Al₂O₃. **Acta Cryst.**, v. B31, p. 2940–2941, 1975. Disponível em:

<<http://journals.iucr.org/b/issues/1975/12/00/a12574/a12574.pdf>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

MACHIDA, M.; EGUCHI, K.; ARAI, H. Effect of additives on the surface area of oxide supports for catalytic combustion. **Journal of Catalysis**, v. 103, n. 2, p. 385–393, 1 fev. 1987. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951787901291?via%3Dihub>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

MACHIDA, M.; EGUCHI, K.; ARAI, H. Catalytic properties of BaMA11O19- α (M = Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) for high-temperature catalytic combustion. **Journal of Catalysis**, v. 120, n. 2, p. 377–386, 1 dez. 1989. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951789902777?via%3Dihub>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

MACHIDA, M.; SATO, A.; KIJIMA, T.; INOUE, H.; EGUCHI, K.; ARAI, H. Catalytic properties and surface modification of hexaaluminate microcrystals for combustion catalyst. **Catalysis Today**, v. 26, n. 3–4, p. 239–245, 12 dez. 1995.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0920586195001453?via%3Dihub>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

MAIA, F. F. **Novo catalisador para decomposição de peróxido de hidrogênio em micropropulsores de satélites**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Aeroespaciais) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2012.

MAIA, F. F.; GOUVEA, L. H.; PEREIRA, L. G. F.; VIEIRA, R.; COSTA, F. de S.

Development and optimization of a catalytic thruster for hydrogen peroxide decomposition. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 6, n. 1, p. 61–67, 18 fev. 2014. Disponível em:

<<http://www.jatm.com.br/ojs/index.php/jatm/article/view/286/338>>. Acesso em: 18

maio. 2019.

MAKLED, A.; BELAL, H. Modeling of Hydrazine Decomposition for Monopropellant Thrusters. In: AEROSPACE SCIENCE & AVIATION TECHNOLOGY, 13., 2009, Cairo, Egypt. **Proceedings...**Cairo, Egypt: Military Technical College, Kobry Elkobbah, 2009. TORRE, L. et al. Performance of a monopropellant thruster prototype using advanced hydrogen peroxide catalytic beds. **Journal of Propulsion and Power**, v. 25, n. 6, p. 1291 – 1299, 2009.

NAIR, J.; NAIR, P.; MIZUKAMI, F.; OMMEN, J. G.; DOESBURG, G. B. M.; ROSS, J. R. H.; BURGGRAAF, A. J. Pore Structure Evolution of Lanthana-Alumina Systems Prepared through Coprecipitation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 8, p. 1942–1946, 20 dez. 2004. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01494.x>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

OKAMOTO, S. **DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATALÍTICOS PARA DECOMPOSIÇÃO DO N₂O PARA APLICAÇÕES AEROESPACIAIS**. 2015. Instituto Nacional de Pesquisa Espacial, 2015. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3KFLBBP>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

OLIVEIRA, I. de. **Desenvolvimento de suporte catalítico monolítico para fins aeroespaciais empregando a manufatura aditiva**. 2018. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, Lorena, 2018. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-04122018-143447/>>. Acesso em: 18 jul. 2019.

OOMMEN, C.; RAJARAMAN, S.; CHANDRU, R. A.; RAJEEV, R. **Catalytic Decomposition of Hydroxylammonium Nitrate Monopropellant**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/163b/eacc2dfefd2671b2bc29b1d4f2eabbb1f638.pdf>>. Acesso em: 17 maio. 2019.

PASINI, A.; TORRE, L.; ROMEO, L.; CERVONE, A.; D'AGOSTINO, L.; MUSKER,

A. J.; SACCOCCIA, G. Experimental Characterization of a 5 N Hydrogen Peroxide Monopropellant Thruster Prototype. In: 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Reston, Virigina. **Anais...** Reston, Virigina: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 8 jul. 2007. Disponível em: <<http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2007-5465>>. Acesso em: 17 maio. 2019.

PEREIRA, L. G. F. **Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio**. 2014. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-24072014-152509/>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

PEREIRA, L. G. F. **Efeito da estrutura de espinélios mistos de cobalto e manganês na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio para aplicação em propulsores de satélites**. 2017. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, Lorena, 2017. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-03122018-165358/>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; SANTIAGO, M. Metal-substituted hexaaluminates for high-temperature N₂O abatement. **Chem. Commun.**, n. 6, p. 619–621, 30 jan. 2007. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=B613602H>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

PLUMLEE, D.; STECIAK, J.; MOLL, A. Development of a micro-nozzle and ion mobility spectrometer in LTCC. In: 2004 IEEE Workshop on Microelectronics and Electron Devices, **Anais...IEEE**, 2004. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/1297362/>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

QUITETE, C. P. B.; BITTENCOURT, R. C. P.; SOUZA, M. M. V. M. Steam Reforming of Tar Model Compounds over Nickel Catalysts Supported on Barium Hexaaluminate. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 2, p. 541–548, fev. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10562-014-1405-3>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

SANTIAGO, M.; GROEN, J. C.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Carbon-templated hexaaluminates with enhanced surface area and catalytic performance. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 152–162, 1 jul. 2008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951708001632?via%3Dihub>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

SANTIAGO, M.; HEVIA, M. A. G.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Evaluation of catalysts for N₂O abatement in fluidized-bed combustion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 90, n. 1–2, p. 83–88, 25 jul. 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337309000745?via%3Dihub>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

SANTIAGO, M.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decomposition of N₂O over Hexaaluminate Catalysts. 2007. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es061894b>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

SCHICKS, J.; NEUMANN, D.; SPECHT, U.; VESER, G. Nanoengineered catalysts for high-temperature methane partial oxidation. **Catalysis Today**, v. 81, n. 2, p. 287–296, 15 jun. 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586103001160?via%3Dihub>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

SOARES, S. L. **SÍNTESE DE HEXAALUMINATO DE BÁRIO, MANGANÊS E COBALTO PARA DECOMPOSIÇÃO DE H₂O₂ E N₂O PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS EM SISTEMAS DE PROPULSÃO A MONOPROPELANTES**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/08.10.12.42/doc/Sabrina Lemos Soares.pdf](http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/08.10.12.42/doc/Sabrina%20Lemos%20Soares.pdf)>. Acesso em: 18 jul. 2019.

SONG, K. S.; SEO, Y. S.; YOON, H. K.; CHO, S. J. Characteristics of the NiO/hexaaluminate for chemical looping combustion. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 471–475, maio 2003. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF02705550>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

SUTTON, G. P.; BIBLARZ, O. Rocket propulsion elements. 9th ed. New Jersey: Wiley & Sons, 2017.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. *Química Nova*, v. 24, n 6, p. 808-818, abril de 2001.

TIAN, M.; WANG, A.; WANG, X.; ZHU, Y.; ZHANG, T. Effect of large cations (La³⁺ and Ba²⁺) on the catalytic performance of Mn-substituted hexaaluminates for N₂O decomposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 92, n. 3–4, p. 437–444, 9 nov. 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633730900349X?via%3Dihub>> . Acesso em: 16 maio. 2019.

TIAN, M.; WANG, X. D.; ZHANG, T. Hexaaluminates: a review of the structure, synthesis and catalytic performance. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 7, p. 1984–2004, 1 abr. 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CY02077H>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

TORRE, L.; PASINI, A.; ROMEO, L.; CERVONE, A.; D'AGOSTINO, L. **Performance of a Monopropellant Thruster Prototype Using Advanced Hydrogen Peroxide Catalytic Beds**. [s.l: s.n.]v. 25

VENTURA, M.; WERNIMONT, E.; HEISTER, S.; YUAN, S. **Rocket Grade Hydrogen Peroxide (RGHP) for use in Propulsion and Power Devices - Historical Discussion of Hazards**. [s.l: s.n.]v. 5

VIEIRA, R.; BASTOS-NETTO, D.; LEDOUX, M.-J.; PHAM-HUU, C. Hydrazine decomposition over iridium supported on carbon nanofibers composite for space applications: near actual flight conditions tests. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, n. 1–2, p. 35–40, 28 jan. 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926860X04008221>>. Acesso em: 18 jul. 2019.

WEBB, P. A.; ORR, C.; **Analytical Methods in Fine Particle Technology**; Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, p. 24, 1997.

WERNIMONT, E. System Trade Parameter Comparison of Monopropellants: Hydrogen Peroxide vs Hydrazine and Others. In: 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Reston, Virigina. **Anais...** Reston, Virigina: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 9 jul. 2006. Disponível em: <<http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2006-5236>>. Acesso em: 17 maio. 2019.

YOU, Z.; INAZU, K.; AIKA, K.; BABA, T. Electronic and structural promotion of barium hexaaluminate as a ruthenium catalyst support for ammonia synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 2, p. 321–331, 25 out. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951707003168?via%3Dihub>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

YU, Q.; YU, L.; HUANG, Y.; SUN, M.; CHEN, X.; WANG, Y.; ZHANG, Q. Nitrous oxide as a rocket propellant. In: Acta Astronautica, 6, **Anais...**No longer published by Elsevier, 1 out. 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001052107601004?via%3Dihub>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

ZAKIROV, V. A. **Investigation into Nitrous Oxide Propulsion Option for Small Satellite Applications**. 2001. 2001.

ZHANG, Y.; WANG, X.; ZHU, Y.; HOU, B.; YANG, X.; LIU, X.; WANG, J.; LI, J.; ZHANG, T. Characterization of Fe Substitution into La-Hexaaluminate Systems and the Effect on N₂O Catalytic Decomposition. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 4, p. 1999–2010, 30 jan. 2014. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp410207d>>. Acesso em: 17 maio. 2019.

ZHU, S.; WANG, X.; WANG, A.; CONG, Y.; ZHANG, T. A novel Ir-hexaaluminate catalyst for N₂O as a propellant. **Chemical Communications**, n. 17, p. 1695, 24 abr. 2007. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b702502e>>. Acesso em: 16 maio.

2019.

ZHU, Y.; WANG, X.; ZHANG, Y.; WANG, J.; HUANG, Y.; KAPPENSTEIN, C.; ZHANG, T. Effect of Ir crystallographic site on the catalytic performance of Ir-substituted barium hexaferrites for N₂O decomposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 409–410, p. 194–201, 15 dez. 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X11005837?via%3Dihub>> . Acesso em: 16 maio. 2019.