

SÍNTESE DO HEXAALUMINATO DE BÁRIO PARA OBTENÇÃO DO SUPORTE DO CATALISADOR CoO-Mn₂O₃/HEXAALUMINATO DE BÁRIO PARA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E/OU ÓXIDO DE DINITROGÊNIO PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS

L. B. GOMES¹ e S. OKAMOTO²

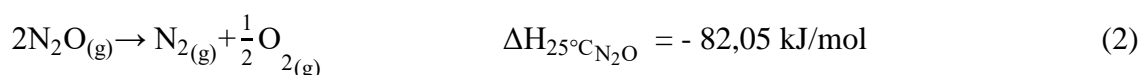
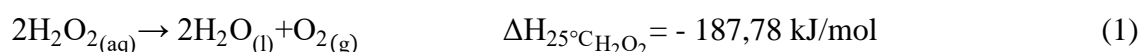
¹ Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Engenharia Química

² Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
E-mail para contato: leongomes@usp.br | ballonigomes@gmail.com

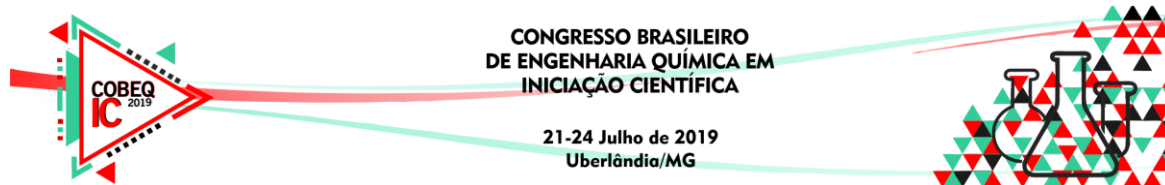
RESUMO – O trabalho visa realizar um estudo exploratório das sínteses que formam hexaaluminato de bário para utilização como suporte na impregnação de CoO-Mn₂O₃ avaliando sua eficiência e durabilidade na decomposição de propelentes verdes (H₂O₂ e N₂O) de sistemas propulsivos a monopropelentes. As sínteses foram realizadas pelo método de coprecipitação que conduziu ao precursor da formação de hexaaluminato de bário, o qual possui as propriedades necessárias para suportar as condições de reação. Os resultados obtidos pelas análises por termogravimetria, difratometria de raios X e fisissorção de nitrogênio definiram o GBa como a melhor síntese para posterior impregnação de CoO-Mn₂O₃ e realizar a decomposição catalítica dos H₂O₂ e N₂O.

1. INTRODUÇÃO

Com a conscientização ambiental crescente dos últimos anos, o desenvolvimento e otimização do uso propelentes líquidos atóxicos (propelentes verdes) ou de baixa toxicidade (Zakirov et al. 2000) apresentam-se como potenciais alternativas para substituição do propelente convencional hidrazina. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e óxido nitroso (N₂O) estão nesta categoria e suas decomposições são demonstradas a seguir (Okamoto, 2015; Pereira, 2014).



Os resultados das decomposições são exotérmicos, liberando energia útil para propulsão. Além disso, O N₂O é auto pressurizante, não corrosivo e compatível com materiais estruturais da área aeroespacial, atuando como fonte promissora para sistemas propulsivos (Okamoto, 2015). Todavia, devido à elevada temperatura necessária para decomposição total de N₂O (1600°C) e a formação de H₂O na decomposição de H₂O₂, torna-se necessário desenvolver



suportes e catalisadores que superem essas barreiras (Lin et al. 2016; Taniou et al. 2013). Nas literaturas de Okamoto (2015), Pereira (2014) e Oliveira (2018) os óxidos de cobalto e de manganês foram os que exerceram melhor resultado na decomposição do N_2O e do H_2O_2 devido aos seus estados de oxidação.

Apurou-se a partir do trabalho de Soares e Okamoto (2017), que a estrutura do hexaaluminato de bário, manganês e cobalto apresentou as propriedades mecânicas desejadas, mas com baixa atividade catalítica para realizar a decomposição dos N_2O e H_2O_2 . Neste trabalho, optou-se em utilizar o hexaaluminato de bário como suporte para obtenção do catalisador impregnado $CoO-Mn_2O_3$ /hexaaluminato de bário. Para tal, comparou-se metodologias de sínteses descritas por Gao et al. (2012), Quitete et al. (2015) e uma adaptação do método descrito por Nair et al. (2002) para selecionar o melhor método de obtenção do hexaaluminato de bário que fornecesse melhor área específica e menor formação de coprodutos indesejáveis, tais como óxido de alumínio e espinelio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta fase inicial do trabalho, foram obtidos materiais pelas sínteses descritas por: Gao et al. (2012), Quitete et al. (2015) e Nair et al. (2002).

O método experimental de Gao et al. (2012) consiste em coprecipitar carbonato dos metais de interesse usando uma solução de mistura homogênea de nitrato de alumínio 0,9 M e nitrato de bário 0,075 M adicionada na vazão de 20 mL/min sobre a solução de carbonato de amônio 4,28 M em reator de batelada a $60^\circ C$ sob agitação constante de 300 rpm. O pH de 10 foi mantido constante e a solução resultante foi envelhecida por 8h, centrifugada, lavada com água deionizada à temperatura ambiente, seca em estufa $100^\circ C/12h$ e triturada a granulometria inferior de 150 mesh.

Outro método de preparo utilizado é o de Quitete et al. (2015) que consiste em usar uma solução mistura 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 uma solução de 14,5 % em massa de NH_4OH em um reator de batelada a temperatura de $60^\circ C$ sob agitação constante de 300 rpm mantendo pH constante em 10. O produto reacional foi envelhecido por 16h. Após isso, é centrifugado, lavado, seco e triturado conforme descrito na metodologia do Gao et al. Uma adaptação da metodologia de Nair et al. (2002) aplicada consistiu em obter o material segundo método descrito por Gao et al. (2012) alterando a lavagem de água deionizada por etanol 96°GL.

Uma alíquota destes produtos foi calcinada a $1200^\circ C/8h$ na taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$ e patamar de $200^\circ C/1h$ para caracterizações posteriores. Uma sigla para cada material foi denominada a seguir: GBa, QBa e NBA de acordo com a letra inicial dos autores dos artigos utilizados e do elemento bário do hexaaluminato.

A caracterização dos sólidos obtidos foi realizada pelos métodos de difratometria de raios com uso de um difratômetro de pó da marca Panalytical modelo X'Pert3 utilizando fonte de radiação $CuK\alpha$ e intervalo de 2θ de 4° a 90° com passo de $0,01671^\circ$. A fisissorção de nitrogênio foi realizada para analisar as áreas específicas (método BET) e distribuição do tamanho de poros (método BJH) no analisador de área específica da marca Micromeritics ASAP 2020, à

temperatura de 77 K com uso de nitrogênio. A termogravimetria foi realizada em um ambiente de ar sintético na vazão 50 mL/min em temperatura de 30 a 1300°C a taxa de 5°C/min com patamar de 1300°C mantido por 30 min e equipamento da marca Netzsch modelo STA 449F3 Júpiter.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Termogravimetria

Neste processo analisou-se a perda de massa por termogravimetria (TG), a derivada da TG (DTG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) de todos os produtos de síntese. As Figuras 1, 2 e 3 definem a TG, DTG e DSC dos materiais.

Figura 1 – Análise Termogravimétrica de GBa

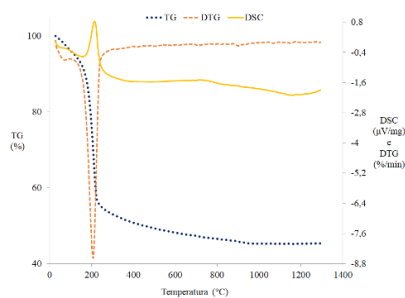


Figura 2 – Análise Termogravimétrica de NBa

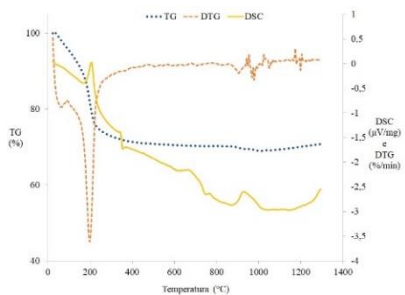
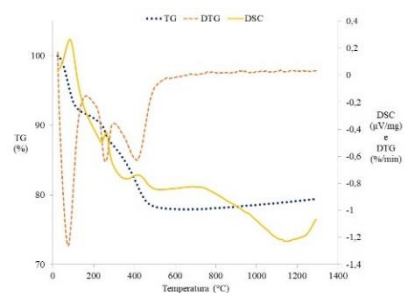


Figura 3 – Análise Termogravimétrica de QBa



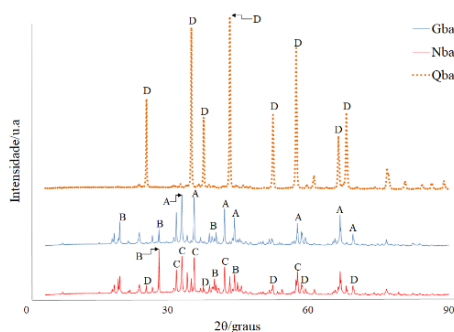
As análises das curvas de TG mostraram que GBa obteve perda de 54%, NBa perdeu 30% e QBa perdeu 34%. Observou-se a perda de massa em aproximadamente 100°C relativo à

perda de água. No NBa e GBa observou-se ainda a eliminação de CO_2 em torno de 250°C . O GBa tem a transformação de fase em torno de 1150°C sem perda de massa nas curvas de TG e DTG condizendo com a temperatura onde se obtém o hexaaluminato enquanto que no QBa não se observa esta transição. No QBa temos uma sequência de transição que inicia em 600°C e termina em 1200°C , possivelmente devido a mudança de fases da alumina de transição.

3.2 Difratometria de raios X

A Figura 4 representa o difratograma do GBa, NBa e QBa.

Figura 4 – Difrátograma de raios X da amostra de GBa, NBa e QBa.

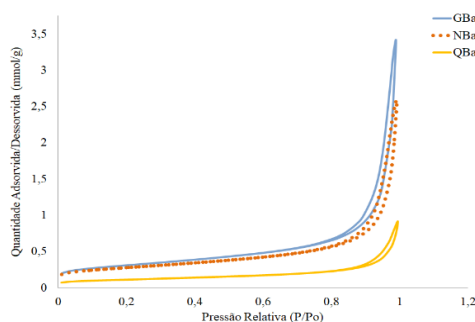


As intensidades do difratograma da Figura 4 são atribuídas pelas fichas ICDD. O hexaaluminato de bário (A) é representado pela ficha ICDD 01-083-0272. A síntese de GBa obteve formação de hexaaluminato de bário e óxido de bário (B) da ficha ICDD 01-073-0202 em menor proporção, o que indica segregação do bário. No NBa é possível observar a formação de óxido de alumínio (D) da ficha ICDD 01-075-0782, o nitreto óxido de alumínio e bário (C) da ficha ICDD 00-048-1820 e o óxido de bário (B) correspondente a ficha ICDD 01-073-0202. A presença de um composto nitrogenado indica que a lavagem não retirou esta impureza. O difratograma de QBa tem suas intensidades representadas pela ficha ICDD 01-075-0782 que corresponde ao óxido de alumínio (D). Os resultados obtidos pelos difratogramas mostram que somente a síntese GBa conduziu à formação do hexaaluminato de bário.

3.3 Fisissorção de Nitrogênio

As curvas de isoterma obtidas por fisissorção é apresentada na Figura 5.

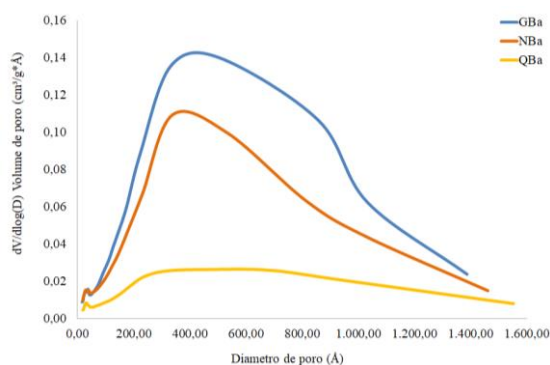
Figura 5 – Isotermas obtidos na análise por fisissorção por nitrogênio das amostras.



As isotermas dos compostos analisados se enquadram como sendo do tipo III, demonstrando que a interação entre adsorvente (sólido) e adsorvato (gás) é mais fraco que a interação do adsorvato entre si (WEBB e ORR, 1997). Esta curva é típica para materiais com pouca mesoporosidade significando que as medidas de área específica devem apresentar valores relativamente baixos. Os valores da área especificam obtida de GBa é de 24,36 m²/g, de NBa é de 20,87 m²/g e de QBa é de 8,44 m²/g.

Analisando a curva de distribuição de tamanho de poros da Figura 6 temos a localização do tamanho de poros existentes nestas amostras, verificou-se que os poros são mesoporos. A amostra QBa (GREGG e SING, 1982) apresentou quantidade de mesoporos inadequado para que seja utilizada neste projeto.

Figura 6 – Curva de distribuição do tamanho de poros das amostras calcinadas a 1200°C.



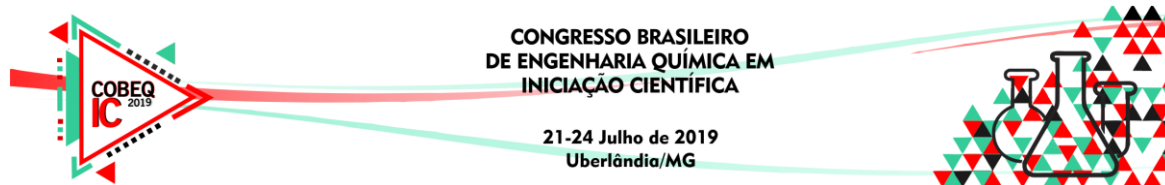
Analisando a porosidade e o difratograma de raios X, somente o método descrito por Gao et al. (2012) formou o hexaaluminato de bário desejado.

4. CONCLUSÕES

Esta fase do trabalho permitiu concluir que o método de GAO et al. (2012) é o mais adequado para realização da síntese de hexaaluminato de bário por ter apresentado maior área específica e o difratograma de raios X referente ao hexaaluminato de bário. O NBa apesar de ter desempenho semelhante ao GBa em mesoporosidade, não formou o hexaaluminato enquanto o QBa, além da baixa área específica, não obteve o hexaaluminato de bário.

5. REFERÊNCIAS

- 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 (I&EC research)**, v. 51, n. 31, p. 10345-10353, 2012.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity**; Academic Press; London, p. 41, 1982.
- LIN, J.; LI, L.; PAN, X.; WANG, X.; CONG, Y.; ZHANG, T. Catalytic Decomposition of Propellant N₂O Over Ir/Al₂O₃ Catalyst. **American Institute of Chemical Engineers (AIChE)**, v. 62, n. 11, p. 3973-3981, 2016.
- NAIR, J.; NAIR, P.; MIZUKAMI, F.; OMMEN, J. G. V.; DOESBURG, G. B. M.; ROSS, J. R. H.; BURGGAUF, 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, 2000.

- OKAMOTO, S. **Desenvolvimento de Materiais Catalíticos para Decomposição do N₂O para Aplicações Aeroespaciais**. 2015. 127 p. Tese (Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2015. Disponível em: < <http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/10.26.10.56/doc/publicacao.pdf?metadataarepository=&mirror=sid.inpe.br/mtc-m21b/2013/09.26.14.25.22>>. Acesso em: 17 de mar. de 2015.
- OLIVEIRA, I. de. **Desenvolvimento de Suporte Catalítico Monolítico para Fins Aeroespaciais Empregando a Manufatura Aditiva**. 2018. 110 p. Tese (Doutorado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL-USP), Lorena, 2018. Disponível em: < http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-04122018-143447/publico/EMT18003_C.pdf>. Acesso em: 17 de mar. de 2015.
- PEREIRA, L. G. F. **Desenvolvimento de Materiais Catalíticos à Base de Óxidos Mistos para a Decomposição do Monopropelente Peróxido de Hidrogênio**. 2014. 83 p. Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo (EEL-USP), Lorena, 2014. Disponível em: <doi:10.11606/D.97.2014.tde-24072014-152509>. Acesso em: 17 de mar. de 2015.
- 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*, Nova Iorque, v. 145, n. 2, p. 541–548, 2015.
- SOARES, S. L.; OKAMOTO, S. **Síntese de Hexaaluminato de Bário, Manganês e Cobalto para Decomposição de H₂O₂ e N₂O para Aplicações Espaciais em Sistemas de Propulsão a Monopropelentes**. Cachoeira Paulista: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, p. 40, 2017.
- TANIOU, P.; ZIAKA, Z.; VASILEIADIS, S. Catalytic Decomposition of N₂O: Best Achievable Methods and Processes. *American Transactions on Engineering & Applied Sciences (ATEAS)*, v. 2, n. 2, p. 149-188, 2013.
- WEBB, P. A.; ORR, C.; **Analytical Methods in Fine Particle Technology**; Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, p. 24, 1997.
- ZAKIROV, V.; SWEETING, M.; GOEMAN, V.; LAWRENCE, T. Surrey Research on Nitrous Oxide Catalytic Decomposition for Space Applications. In: AIAA/USU CONFERENCE ON SMALL SATELLITES, 14., 2000, Logan, UT. **Proceedings...**Logan, UT: AIAA/USU, 2000.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida. Ao Dr. Ricardo Vieira pelas facilidades providas do uso de seu laboratório. Ao Dr. Leandro José Maschio pelo auxílio na compreensão, uso e calibração dos equipamentos do laboratório. Ao LABCP/INPE/CP pela infraestrutura utilizada.