

# **SÍNTESE DE HEXAALUMINATO DE BÁRIO, MANGANÊS E COBALTO PARA DECOMPOSIÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E N<sub>2</sub>O PARA APLICAÇÕES ESPACIAIS EM SISTEMAS DE PROPULSÃO A MONOPROPELENTES**

Sabrina Lemos Soares

Relatório Final de Iniciação Científica,  
orientada pela Dra. Sayuri Okamoto.



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo auxílio financeiro.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LABCP e sua equipe, por toda ajuda.

À minha orientadora, Dra. Sayuri Okamoto, por todo tempo e atenção dedicados ao meu aprendizado.

## RESUMO

O trabalho iniciado em dezembro de 2016 tem como objetivo sintetizar e caracterizar compostos a base de hexaaluminato de bário, cobalto e manganês determinando sua viabilidade para uso como catalisador de sistemas monopropulsivos. Estudos descritos na literatura comprovam a eficácia do uso de metais de transição, neste caso em específico, o manganês e o cobalto nas reações de decomposição de peróxido de hidrogênio e do óxido nitroso. Na reação da decomposição do  $H_2O_2$  nos deparamos com o problema da água como um dos produtos reacionais que em contato com catalisador sólido provoca degradação das partículas criando caminhos preferenciais. Já no caso do  $N_2O$ , sua temperatura adiabática de decomposição de  $1600^\circ C$  provoca sinterização do material. Para este trabalho, o método de síntese adotado foi o descrito por Groppi et al., 1993 que consiste em precipitar o carbonato de bário, manganês e/ou cobalto e alumínio a partir da solução mistura de nitratos dos metais e da solução de carbonato de amônio na temperatura de  $60^\circ C$  e agitação mecânica de 250 rpm com fim reacional determinado quando o sistema atinge pH neutro. A calcinação a  $1400^\circ C$  permite a obtenção do hexaaluminato. Sintetizou-se o hexaaluminato nas proporções molares 1:1:11 e 1:2:10 (denominados  $BaMAl_{11}$  e  $BaM_2Al_{10}$ , respectivamente), onde M representa os metais manganês ou cobalto, para seleção da proporção mais reativa. A proporção 1:1:11 foi escolhida por apresentar extrudados com maior resistência mecânica. Variou-se a proporção dos metais de transição de modo a obter uma substância de composição  $BaMn_xCo_yAl_{11}$ , onde a soma de x e y permanecesse igual a 1. Cada um dos compostos obtidos foi submetido a diferentes temperaturas de calcinação variando de 800 a  $1400^\circ C$  para averiguar a temperatura de transformação da estrutura destes compostos. O trabalho segue para fase de caracterização utilizando técnicas como ICP-OES; difratometria de raio-X e avaliação catalítica.

Palavras-chave: Peróxido de hidrogênio. Óxido nitroso. Propulsão. Hexaaluminato.

## LISTA DE FIGURAS

	<b><u>Pág.</u></b>
Figura 1 - Esquema simplificado de um sistema monopulsivo.....	9
Figura 2 - Estrutura hexaaluminato de bário .....	14
Figura 3 – Reator com agitação e banho termostático conectado à bomba peristáltica para injeção de reagente.....	19
Figura 4 - Fluxograma demonstrativo das etapas da obtenção do precursor do hexaaluminato de bário, manganês e cobalto .....	19
Figura 5 - Forno mufla utilizado na calcinação .....	22
Figura 6 - Representação do programa de calcinação utilizado.....	23
Figura 7 - Esquema de digestão ácida utilizado.....	25
Figura 8 - ICP-OES utilizado nas análises .....	27
Figura 9 – Curva termogravimétrica do composto $BaMnAl_{11}$ .....	28
Figura 10 – Acompanhamento da variação de cor dos compostos $BaMnAl_{11}$ , $BaMn_{0,75}Co_{0,25}Al_{11}$ , $BaMn_{0,5}Co_{0,5}Al_{11}$ , $BaMn_{0,25}Co_{0,75}Al_{11}$ e $BaCoAl_{11}$ nas temperaturas de calcinação de: 800, 1000, 1200 e 1400°C ...	30
Figura 11 – Difratoograma de raios X obtido com precursores com e sem lavagem com água destilada.....	31
Figura 12 – Difratoogramas de raios X obtido das calcinações dos compostos nas temperaturas de 800, 1000, 1200 e 1400°C .....	33

## LISTA DE TABELAS

	<b><u>Pág.</u></b>
Tabela 1 – Massas de reagentes utilizados para síntese dos catalisadores....	18
Tabela 2 – Massas de produto, pH das soluções reagente e do produto .....	20
Tabela 3 – Massas de produto, pH das soluções reagentes e do produto.....	20
Tabela 4 - Massas de amostras pesadas pré e pós calcinação a 1400°C .....	23
Tabela 5 - Reatividade .....	29
Tabela 6 – Porcentagem elementar nos produtos não calcinados.....	34
Tabela 7 – Percentual elementar dos produtos calcinados a 1400°C .....	35

## SUMÁRIO

	<b><u>Pág.</u></b>
1 INTRODUÇÃO.....	8
1.1. Considerações iniciais .....	8
1.2. Sistemas propulsivos a monopropelentes .....	9
1.2.1. Óxido nitroso .....	10
1.2.2. Peróxido de hidrogênio .....	11
1.3. Catalisadores.....	12
1.3.1. Hexaaluminato .....	13
1.4. Objetivos.....	14
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	16
3.1. Materiais .....	16
3.1.1. Reagentes.....	16
3.1.2. Equipamentos .....	16
3.2. Métodos.....	17
3.2.1. Síntese do catalisador.....	17
3.2.2. Moldagem.....	21
3.2.3. Calcinação.....	21
3.2.4. Caracterização dos materiais.....	24
3.2.4.1. Análise termogravimétrica .....	24
3.2.4.2. Difratomia de raios X (DRX) - Identificação de fases .....	24
3.2.4.3. Análise da composição real.....	25
3.2.4.3.1. Digestão ácida.....	25
3.2.4.3.2. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	26
3.2.4.4. Teste de gota .....	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
4.1. Análise termogravimétrica .....	27
4.2. Teste de gota .....	29

4.3. Calcinação .....	30
4.4. Difratomia de raios X (DRX) - Identificação de fases.....	31
4.5. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) .....	34
5 CONCLUSÃO .....	36
6 TRABALHOS FUTUROS .....	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	38



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1. Considerações iniciais

Satélites artificiais são veículos que, colocados em órbita da Terra têm função de adquirir dados que são transmitidos para uma estação situada na Terra. Eles são alocados em determinadas altitudes pré-estabelecidas de acordo com a sua missão e percorrem uma trajetória constante. Os satélites são capazes de cobrir grande parte da superfície terrestre e dentre suas aplicações podemos citar as de localização e posicionamento global, sensoriamento remoto, detecção de incêndios, telecomunicações, previsão meteorológica, dentre outras.

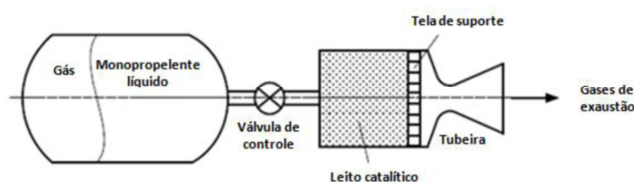
Alguns fatores, como o campo gravitacional terrestre, entretanto, podem alterar o posicionamento dos satélites artificiais em relação à Terra acarretando a necessidade de ajustes realizados por meio de propulsores. Entende-se por propulsores, os atuadores que, através de uma fonte de energia, que pode ser química, nuclear, elétrica ou solar, irão reajustar periodicamente o posicionamento do satélite. Dentre seus outros usos estão também movimentações para captura de dados, estabilização inicial na órbita e ajuste durante a reentrada. (Epiphany, 2002) Os satélites artificiais são, portanto, munidos de sensores para captura de dados, atuadores que aplicam o torque necessário aos ajustes e um algoritmo que comanda os atuadores. (Plumlee & Steciak, 2004)

Atualmente, grande parte dos satélites em órbita utilizam propulsores químicos com sistema propulsivo a monopropelente para seus ajustes.

## 1.2. Sistemas propulsivos a monopropelentes

No sistema propulsivo a monopropelente, o empuxo necessário é obtido pela decomposição catalítica ou térmica de um propelente embarcado utilizando-se dos gases gerados na decomposição para conseguir o empuxo necessário para a correção de órbita. (Plumlee & Steciak, 2004) A composição deste sistema dá-se por um tanque de armazenamento de propelente, um tanque de gás pressurizante (quando necessário), um injetor por onde o propelente é inserido, um leito catalítico para a decomposição do propelente e uma tubeira, por onde os gases formados durante a decomposição do propelente são expelidos. A Figura 1 abaixo apresenta um esquema simplificado para um sistema propulsivo a monopropelente.

Figura 1 - Esquema simplificado de um sistema monopropulsivo



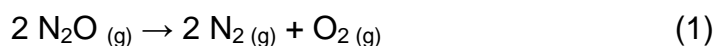
Fonte: Adaptado de (Makled & Belal, 2009)

O composto químico a ser utilizado como monopropelente deve possuir algumas características como alta reatividade e razoável potencial explosivo. Esse deve, portanto, ser decomposto facilmente, mas também deve ser térmica e quimicamente estável, por motivos de segurança durante manuseio e armazenamento.

Uma outra preocupação é com a toxicidade e o potencial poluente dos propelentes usados. Quando decompostos, os propelentes geram gases, que podem ou não ser poluentes. Aos que não emitem gases poluentes é dado o nome *greenpropellants*, e estes vem sendo amplamente estudados, graças ao fácil manuseio, redução de custos e também aumento dos potenciais locais de lançamento, pois os gases emitidos não são tóxicos. Dentre os *greenpropellants* mais importantes, podemos destacar o óxido nitroso e o peróxido de hidrogênio.

### 1.2.1. Óxido nitroso

O óxido nitroso, N<sub>2</sub>O, é um gás não tóxico, pode ser facilmente armazenado na forma líquida e sua decomposição gera gases não poluentes, tornando-o uma boa opção para uso em satélites. (Zakirov, et al., 2001) A reação de decomposição do óxido nitroso pode ser descrita como na equação (1):



O uso deste propelente vem atraindo interesses devido a elevada temperatura atingida. No entanto, seu emprego ainda não é ostensivo devido a inexistência de um catalisador cujo desempenho não seja prejudicado devido a alta temperatura atingidas.

Dentre os obstáculos enfrentados quanto ao uso do óxido nitroso, Zakirov destaca a redução de eficiência de um catalisador de ródio suportado em

alumina ( $\text{Rh}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) devido a decomposição de óxido de ródio a  $1100^\circ\text{C}$  e a lixiviação do material ativo com o aumento da vazão de gás utilizada. (Zakirov, 2001) Em pesquisa produzida no LABCP, Okamoto analisou catalisadores mássicos de espinélio de cobalto, manganês e alumínio, onde comprovou a eficácia destes na decomposição de óxido nitroso em micropropulsores. Contudo, o problema enfrentado foi a sinterização do material com a elevada temperatura atingida, reduzindo sua área superficial específica. (Okamoto, et al., 2016) Desta forma, pode-se comprovar a eficácia de um catalisador a base de cobalto e manganês para decomposição do óxido nitroso.

### **1.2.2. Peróxido de hidrogênio**

O peróxido de hidrogênio não é tóxico,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , possui baixo custo e também se decompõe formando gases não poluentes. Sua decomposição libera grande quantidade de energia e pode ser descrita por:



Em trabalho desenvolvido no LABCP, Pereira estudou catalisadores mássicos a base de óxidos mistos de cobalto, manganês e um terceiro cátion (Al, Mg, Ag) para decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em temperatura ambiente, dentre os quais alguns se mostraram altamente eficazes nos testes em micropropulsor. (Pereira, 2014) Sabe-se por experiências do grupo LABCP que a redução da atividade catalítica pode ocorrer pelo acúmulo de água na superfície do catalisador. Sendo a água um produto reacional na decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,

esta causa perda de atividade catalítica em testes prolongados necessitando de estudos mais aprofundados para sanar tais problemas.

### 1.3. Catalisadores

A função dos catalisadores é facilitar a decomposição do propelente, diminuindo a energia de ativação das reações, sem que este seja consumido. Essa diminuição da energia de ativação vem da mudança do mecanismo da reação quando em presença do catalisador.

As reações catalíticas ocorridas em ambos exemplos são heterogêneas, ou seja, um catalisador sólido poroso será o responsável por acelerar a decomposição do propelente. Quando em contato com o catalisador, o propelente se difunde pelos poros, adsorve nos sítios ativos, reage, desorve e difunde novamente pelos poros.

De acordo com a sua classificação, o catalisador heterogêneo pode ser suportado ou mássico. O catalisador suportado possui a substância ativa espalhada sobre a superfície de um suporte enquanto o catalisador mássico é por si só catalisador. Pelas experiências anteriormente adquiridas pelo grupo de pesquisadores do LABCP, a decomposição de óxido nítrico e peróxido de hidrogênio, pode ser realizado pela combinação de dois metais ativos a estas reações: o cobalto e o manganês por apresentarem par redox que auxiliam na decomposição destes propelentes.

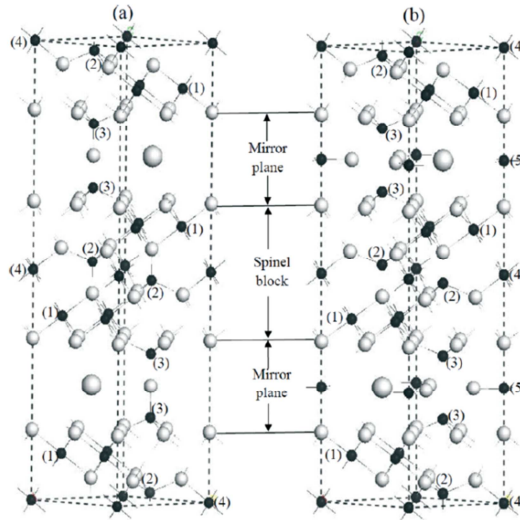
Como propriedades físico-químicas importantes ao catalisador deste projeto temos: ser reativo ao propelente, possuir área superficial razoável, elevada resistência mecânica, térmica e à umidade, devido as condições a que serão expostos.

Na literatura encontra-se um material denominado como hexaaluminato como sendo catalisador promissor para este tipo de aplicação. O hexaaluminato, por ser obtido a altas temperaturas apresenta boa resistência térmica e mecânica e, devido a sua estrutura cristalina, possui área específica relativamente alta quando comparado com outros materiais calcinados a temperaturas similares. (Groppi, et al., 1993) (Laassiri, et al., 2013) (Yan & Thompson, 1998) (Amrousse & Tsutsumi, 2016) Estas características fazem do hexaaluminato de bário, manganês e cobalto um bom candidato a catalisador a ser empregado nestes sistemas propulsivos.

### **1.3.1. Hexaaluminato**

O hexaaluminato é um composto com estrutura hexagonal que se apresenta em camadas alternadas de blocos de espinélio com íons empacotados em planos espelhados. Sua fórmula geral pode ser representada por  $AM_zAl_{12-z}O_{19-\delta}$ , onde A representa um metal alcalino, alcalino terroso ou da série de lantanídeos, como por exemplo A = Na, Ba, La e se situam entre o bloco do espinélio e o plano especular representado na Figura 2 como esfera com maior diâmetro. (Iyi, et al., 1989) M representa um metal de transição ou metal nobre que substituirá o alumínio na sua estrutura cristalina. Este tipo de estrutura permite que o composto mantenha a sua elevada área superficial, e que os sítios de substituição se tornem sítios ativos para a decomposição do propelente.

Figura 2 - Estrutura hexaaluminato de bário



Além da área específica, este composto é obtido apenas a altas temperaturas (acima de 1200°C). Segundo Machida et al., o hexaaluminato de bário é obtido após calcinação a 1450°C (Machida, et al., 1987) enquanto Groppi, em seu trabalho, obteve hexaaluminato de bário e manganês a 1400°C (Groppi, et al., 1993). Esta característica faz com que o hexaaluminato seja um material com alta resistência térmica além de conferir ao material elevada resistência mecânica.

#### 1.4. Objetivos

Neste trabalho tem-se por objetivo sintetizar e caracterizar um catalisador mássico, na forma de hexaaluminato de bário, que possibilite a decomposição do óxido nitroso e/ou do peróxido de hidrogênio, usando metais de transição cobalto, manganês e a sua combinação para substituir o alumínio na sua estrutura cristalina. É desejável que este catalisador possua as características de área e resistências mecânica e térmica, para viabilizar sua utilização em

sistemas de propulsores a monopropelentes a base de peróxido de hidrogênio e/ou óxido nítrico.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Revisou-se na literatura várias metodologias experimentais relativas à síntese de hexaaluminato para determinar o melhor método de síntese do material desejado. Dentre as metodologias adotadas encontra-se o trabalho de Machida et al. que descreve a obtenção do hexaaluminato a partir de uma reação no estado sólido, esta reação apresenta desvantagens por ser lenta e não permitir obter um material completamente homogêneo. (Machida, et al., 1987) A técnica destes autores consiste em calcinar em altas temperaturas uma mistura de  $\text{BaCO}_3$  e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Devido a estes fatores, estes mesmos autores propõem o uso do método sol-gel, que consiste na hidrólise dos precursores para geração de uma solução homogênea que será transformada em gel por densificação ou tratamento térmico. Groppi et al., por sua vez, propõem a formação de um precursor carbonato dos metais de interesse pelo método da co-precipitação. (Groppi, et al., 1993) Utilizando reagentes de nitratos dos metais desejados e uma solução de carbonato de amônia para que ocorra a coprecipitação deste precursor. Neste caso, o hexaaluminato é formado posteriormente por calcinação. Este é um método considerado rápido e barato com grande possibilidade de conseguir um material de composição homogênea e, portanto, será utilizado neste trabalho. Groppi et al. também afirma que o composto obtido possui área superficial de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ . Existem na literatura outros métodos de preparação, contudo não serão abordados no momento.



### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Materiais**

##### **3.1.1. Reagentes**

- Nitrato de bário ACS pureza  $\geq 99\%$  - Sigma-Aldrich Lote #MKBR1368V
- Nitrato de manganês tetra hidratado P.A. pureza  $\geq 97\%$  – Sigma-Aldrich Lote #BCBN5583V
- Nitrato de cobalto (II) hexa hidratado, pureza 98% - Sigma-Aldrich Lote #BCBQ7951V
- Nitrato de alumínio nona hidratado ACS pureza  $\geq 98\%$  - Sigma-Aldrich Lote #BCBD3914
- Carbonato de amônio ACS  $\geq 30\%$  - Sigma-Aldrich Lote #MKBX7414V

##### **3.1.2. Equipamentos**

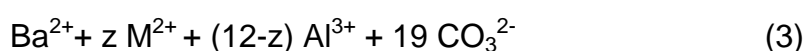
- Reator de vidro borosilicato com capacidade de 2L IKA com banho termostático IKA HBR4 digital e agitador IKA EUROSTAR 200 P4 control
- Bomba peristáltica Masterflex L/S
- Moinho de almofariz da marca Retsch modelo RM200

- Forno mufla Fortlab Equipamentos com controlador da Flyever FE50RPN
- Analisador Termogravimétrico DSC/TGA simultâneo da TA Instruments SDT600
- Difratorômetro de raios X da Panalytical modelo X'Pert3 Powder
- Digestor Berghof modelo BTC3000 com placa de aquecimento IKA RH digital
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Thermo Scientific modelo iCAP 7000

### 3.2. Métodos

#### 3.2.1. Síntese do catalisador

O método de síntese escolhido foi o proposto por Groppi et al. e consiste na coprecipitação do carbonato dos metais de interesse para posterior calcinação para obtenção do hexaaluminato. As proporções utilizadas para a síntese do carbonato dos metais como precursor são as apresentadas na equação (3) abaixo representado:



Na equação (3),  $M^{2+}$  representa os íons  $Mn^{2+}$  ou  $Co^{2+}$ . A partir dessas proporções foi possível calcular a massa de cada reagente a ser utilizado, mostrados na Tabela 1. Primeiramente, foram preparadas amostras com de proporção 1:1:11 e 1:2:10 de bário, metal de substituição (manganês ou cobalto) e alumínio, respectivamente.

Tabela 1 – Massas de reagentes utilizados para síntese dos catalisadores

Amostra	$Ba(NO_3)_2$	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$	$Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$
<b>BaMnAl<sub>11</sub></b>	8,5057 g	8,3385 g	-	135,6188 g
<b>BaMn<sub>2</sub>Al<sub>10</sub></b>	8,5072 g	16,6776 g	-	123,2965 g
<b>BaCo<sub>2</sub>Al<sub>10</sub></b>	8,5078 g	-	19,1400 g	123,2921 g

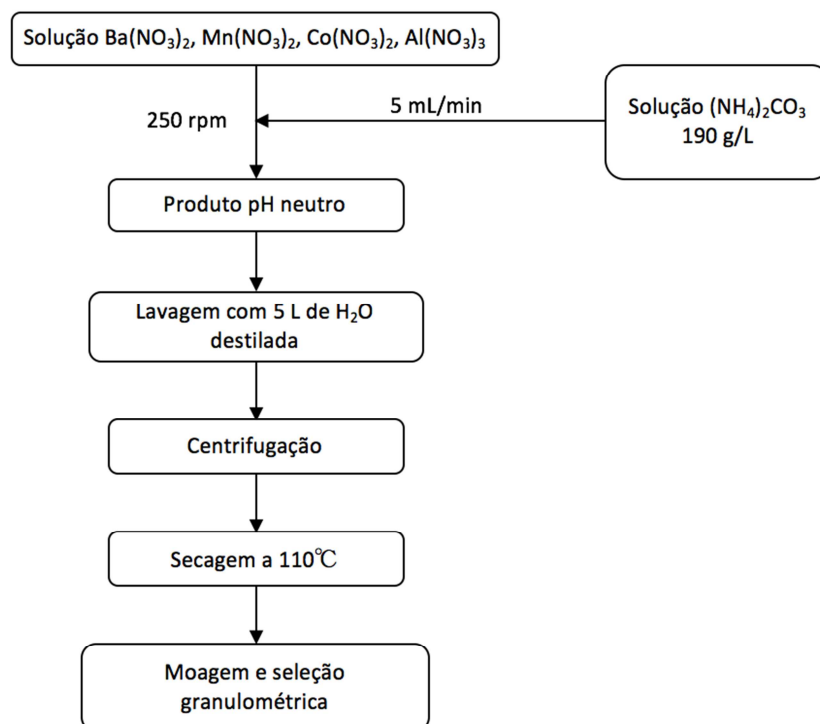
Para cada uma das amostras, dissolveu-se as massas constantes na Tabela 1 dos nitratos de bário, manganês ou cobalto e alumínio em 350 mL de água destilada. A solução foi colocada dentro do reator de vidro com agitação constante em 250 rpm e banho termostático ajustado na temperatura de 60°C, montado como mostrado na Figura 3. Solução de carbonato de amônio na concentração de 190 g/L foi adicionada com uma bomba peristáltica na velocidade de 5 mL/min ao reator. O fim da reação foi determinado quando o sistema reacional atingiu pH neutro. O produto foi então centrifugado e o sólido obtido foi lavado com 5 L de água destilada a 60°C para remoção dos nitratos remanescentes e seco em estufa a 110°C por uma noite. Os catalisadores preparados receberam a denominação  $BaMn_xCo_yAl_{12-x-y}$  de acordo com a proporção molar dos reagentes utilizados em que x e y podem variar de 0 a 1.

Figura 3 – Reator com agitação e banho termostático conectado à bomba peristáltica para injeção de reagente



Na Figura 4 apresenta-se um fluxograma do processo realizado para a síntese do precursor do hexaaluminato.

Figura 4 - Fluxograma demonstrativo das etapas da obtenção do precursor do hexaaluminato de bário, manganês e cobalto



A Tabela 2 apresenta os valores de pH das soluções utilizadas para a síntese e a massa obtida em cada uma das sínteses após a centrifugação e secagem do material.

Tabela 2 – Massas de produto, pH das soluções reagente e do produto

<b>Amostra</b>	<b>Massa de produto</b>	<b>pH sol. nitrato</b>	<b>pH sol. carbonato</b>	<b>pH produto</b>
<b>BaMnAl<sub>11</sub></b>	61,22 g	2	10	7
<b>BaMn<sub>2</sub>Al<sub>10</sub></b>	41,76 g	1	10	6,5
<b>BaCo<sub>2</sub>Al<sub>10</sub></b>	27,56 g	2	10	8

Para manter proporção em 1:1:11 preservou-se as massas de bário e alumínio utilizadas nas sínteses subsequentes variando somente as massas de manganês e cobalto de cada uma delas. As sínteses se procederam conforme descrito no item 3.2.1 e as massas do produto seco e do pH das soluções utilizadas para a síntese, assim como e pH final da reação se encontram dispostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Massas de produto, pH das soluções reagentes e do produto

<b>Amostra</b>	<b>Massa de produto</b>	<b>pH sol. nitrato</b>	<b>pH sol. carbonato</b>	<b>pH produto</b>
<b>BaMn<sub>0,75</sub>Co<sub>0,25</sub>Al<sub>11</sub></b>	28,3459 g	2	10	7
<b>BaMn<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>Al<sub>11</sub></b>	28,8260 g	2	10	7
<b>BaMn<sub>0,25</sub>Co<sub>0,75</sub>Al<sub>11</sub></b>	25,6870 g	2	10	7
<b>BaCoAl<sub>11</sub></b>	28,3596 g	2	9	7

O precipitado seco foi triturado em moinho de almofariz até que todo produto possuísse granulometria inferior a 75  $\mu\text{m}$ .

### **3.2.2. Moldagem**

O material em pó com granulometria inferior a 75  $\mu\text{m}$  foi peptizado com uso de uma solução de ácido acético 5% v/v que foi gotejada a este até obter uma massa moldável homogênea. Esta massa foi introduzida no interior de uma extrusoras com orifícios de saída de 3 ou 6 mm e moldada para adquirir formato cilíndrico. O extrudado cilíndrico foi seco em estufa a 110°C por uma noite e cortado para que se obtivesse pellets cilíndricos equidistantes de aproximadamente 3 mm.

### **3.2.3. Calcinação**

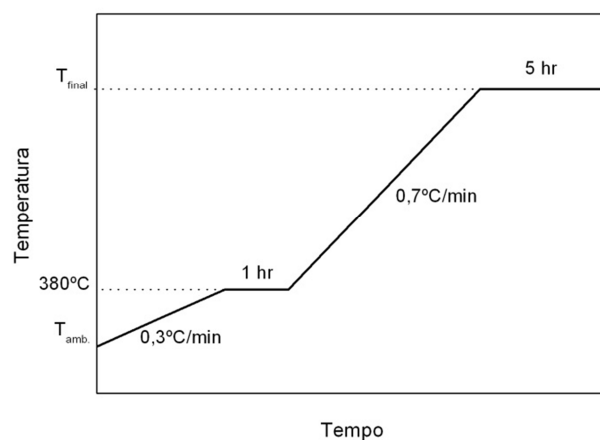
A calcinação consiste na elevação gradual da temperatura do material em forno mufla (Figura 5) para que ocorra a eliminação de voláteis e obtenção da fase desejada, no caso, o hexaaluminato.

Figura 5 - Forno mufla utilizado na calcinação



O programa de calcinação (Figura 6) possui 2 taxas de aumento de temperatura e 2 patamares de temperatura fixa. Na primeira taxa, o programa eleva a temperatura em  $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  da temperatura ambiente até  $380^{\circ}\text{C}$  com patamar de permanência nesta de 1 hora. Em sequência, a temperatura do material é elevada em uma taxa de  $0,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$  de  $380^{\circ}\text{C}$  até a temperatura final de calcinação com permanência de 5 horas nesta. Esta etapa visa a formação da estrutura desejada que é a do hexaaluminato. Todas as composições sintetizadas foram calcinadas em quatro temperaturas finais diferentes. São elas:  $800$ ,  $1000$ ,  $1200$  e  $1400^{\circ}\text{C}$ .

Figura 6 - Representação do programa de calcinação utilizado



As variações nas massas dos materiais antes e após calcinação de  $1400^{\circ}C$  podem ser encontradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Massas de amostras pesadas pré e pós calcinação a  $1400^{\circ}C$

Amostra	Massa <sub>inicial</sub>	Massa <sub>final</sub>	Perda % de massa
<b>BaMnAl<sub>11</sub></b>	4,0130 g	1,1154 g	72,20%
<b>BaMn<sub>0,75</sub>Co<sub>0,25</sub>Al<sub>11</sub></b>	3,6833 g	1,8702 g	49,22%
<b>BaMn<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>Al<sub>11</sub></b>	3,0566 g	1,4402 g	52,88%
<b>BaMn<sub>0,25</sub>Co<sub>0,75</sub>Al<sub>11</sub></b>	4,6401 g	2,2249 g	52,05%
<b>BaCoAl<sub>11</sub></b>	3,0809 g	1,4699 g	52,29%



### **3.2.4. Caracterização dos materiais**

#### **3.2.4.1. Análise termogravimétrica**

A determinação da temperatura ideal de calcinação do material para que se obtivesse a fase desejada foi realizada pela análise termogravimétrica. Esta análise consiste em elevar a temperatura do forno em que esteja contido o material gradualmente com acompanhamento da variação de massa do mesmo. Nesta análise, observa-se mudanças na massa da substância quando esta sofre alguma variação na sua composição. Utilizou-se o meio de ar sintético e nitrogênio como gás de arraste. A taxa de aquecimento foi de 5°C/min da temperatura ambiente até 1300°C utilizando equipamento de termogravimetria da marca TA Instruments modelo SDT600 instalado nas dependências do LABCP.

#### **3.2.4.2. Difratomia de raios X (DRX) - Identificação de fases**

Para verificar todas as transformações de fase do obtido, foi feita a análise por difratometria de raios-X nas amostras de diferentes composições e nas diferentes temperaturas de calcinação submetidas. Cada estrutura cristalina por possuir um padrão de difratometria específico, permite identificar as estruturas cristalinas a partir de comparação com os padrões cadastradas em fichas denominadas JCPDS-ICDD-PDF2. As análises foram realizadas no difratômetro de raios X da Panalytical modelo X'Pert Powder com fonte de CuK $\alpha$  na faixa de 2  $\theta$  de 5 a 90° instalado nas dependências do LABAS.

### 3.2.4.3. Análise da composição real

#### 3.2.4.3.1. Digestão ácida

As amostras foram secas em estufa a 110°C por 2 horas previamente à digestão ácida. Pesou-se cerca de 50 mg de material em um recipiente de teflon para autoclave ao qual foram adicionados 9 mL de HCl concentrado com pureza de 37% e 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado pureza 98%. O conjunto foi colocado em uma estrutura de metal e colocada no digestor como mostra a Figura 7 e a temperatura deste conjunto permaneceu em 230°C por 14 horas. Após o resfriamento, a solução foi transferida com auxílio de água de osmose reversa para um balão volumétrico de 100 mL. O volume foi então ajustado por adição desta água até a marca de aferição dos balões volumétricos. O procedimento foi repetido para todas as amostras de precursores e também para as amostras calcinadas a 1400°C.

Figura 7 - Esquema de digestão ácida utilizado



### **3.2.4.3.2. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)**

As análises feitas pelo ICP-OES (Figura 8), através de uma comparação com uma curva de calibração de padrões, permitem quantificar os elementos químicos presentes em cada material. O funcionamento do ICP-OES consiste no princípio de que a absorção e emissão de luz pelos elementos ocorrem em diferentes comprimentos de onda. O equipamento produz uma tocha de argônio (argônio ionizado) que atinge altíssimas temperaturas e fornece esta energia para a amostra. A amostra passa por um nebulizador, passa por uma câmara de expansão e é arrastada por um fluxo de argônio para a tocha. O sistema ótico do equipamento faz leitura de toda a energia emitida pelos elementos da amostra, e por comparação com a curva de calibração obtida com os padrões de concentração conhecida, calcula a concentração destes mesmos elementos na amostra. Foram preparados padrões de bário, manganês, cobalto e alumínio nas concentrações: 1, 5, 10, 15, 20, e 25 ppm utilizando: para o bário, solução padrão da marca Merck de concentração 1000 ppm lote 1.09968.0001 e para os demais elementos solução padrão multielementar G17V da marca SpecSol com concentração 100 ppm do lote #F16K0215K. Os padrões preparados foram detectados pelo detector radial do equipamento para a curva de calibração. Em seguida, as soluções digeridas anteriormente, foram analisadas em um espectrômetro de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Thermo Scientific modelo iCAP7400 instalado nas dependências do LABCP.

Figura 8 - ICP-OES utilizado nas análises



#### **3.2.4.4. Teste de gota**

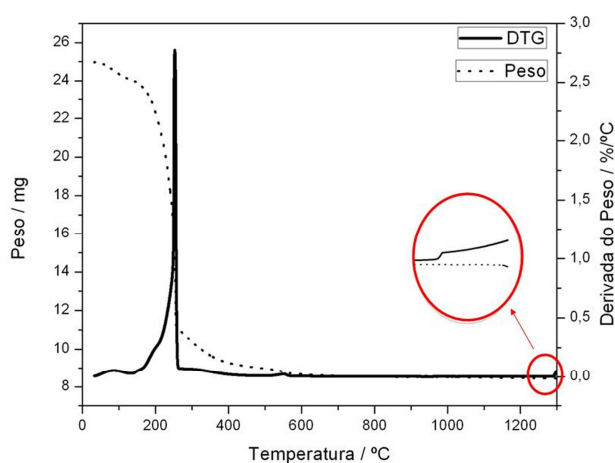
O teste de gota é uma maneira simples de identificar empiricamente qual composição preparada de catalisador possui maior atividade catalítica para decomposição de  $H_2O_2$ . O teste consiste em gotejar peróxido de hidrogênio pré-concentrado para 99% no pellet do catalisador. A reação de decomposição é instantânea e ocorre à temperatura ambiente e pela liberação de  $O_2$ , é facilmente identificada pela formação de bolhas na superfície do pellet.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. Análise termogravimétrica**

A temperatura de calcinação das amostras foi determinada pelos resultados da análise termogravimétrica. Todos os materiais obtidos apresentaram resultados de comportamento semelhante ao exposto abaixo.

Figura 9 – Curva termogravimétrica do composto BaMnAl<sub>11</sub>



Pela curva de termogravimetria (TG), representada pela linha pontilhada da Figura 9, percebe-se que ocorrem variações de massa em duas temperaturas distintas. No primeiro ponto, em 100°C ocorre a primeira perda justificada pela eliminação de água adsorvida na superfície da amostra. No segundo ponto, na temperatura de 280°C, ocorre outra perda significativa na massa devida a combustão do carbonato e dos nitratos remanescentes que são liberadas da amostra na forma de CO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>, respectivamente. O ambiente de ar sintético fornece o oxigênio necessário para que esta queima ocorra. Na curva de termogravimetria derivada (DTG), representada pela linha cheia na Figura 9, observa-se a mudança de fase da amostra que começa a ocorrer em 1280°C, como mostra a área ampliada em destaque na Figura 9. Esta transformação, não termina em 1300°C, que é o limite máximo de operacionalidade segura do equipamento utilizado. Esta última mudança representa o rearranjo dos átomos do óxido para a formação estrutural do hexaaluminato.

Como o início da mudança de fase ocorre a 1280°C, optou-se por adotar a temperatura de calcinação de 1400°C para garantir total reestruturação dos materiais para a forma de hexaaluminato durante a etapa de calcinação. Um cuidado tomado durante o procedimento de calcinação foi inserir um patamar de uma hora em 380°C. Esta precaução se deve à eliminação lenta de carbonatos e nitratos presentes no precursor. Uma liberação brusca destes gases promoveria rompimento abrupto dos pellets que voltariam na sua forma de pó perdendo o formato de cilindro equidistante além de provocar a quebra do cadinho que o contém. O segundo patamar a 1400°C por 5h foi estipulado para obter conversão total da amostra para fase de hexaaluminato.

#### 4.2. Teste de gota

No teste de gota foram comparados três materiais afim de saber qual o mais reativo na reação de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e os resultados são mostrados abaixo na Tabela 5. Considerou-se reativo o material que ao ser gotejado por peróxido de hidrogênio reagiu liberando bolhas de O<sub>2</sub> visíveis a olho nu. A partir desse resultado, foi estabelecida a proporção padrão de bário, metal de transição e alumínio de 1:1:11.

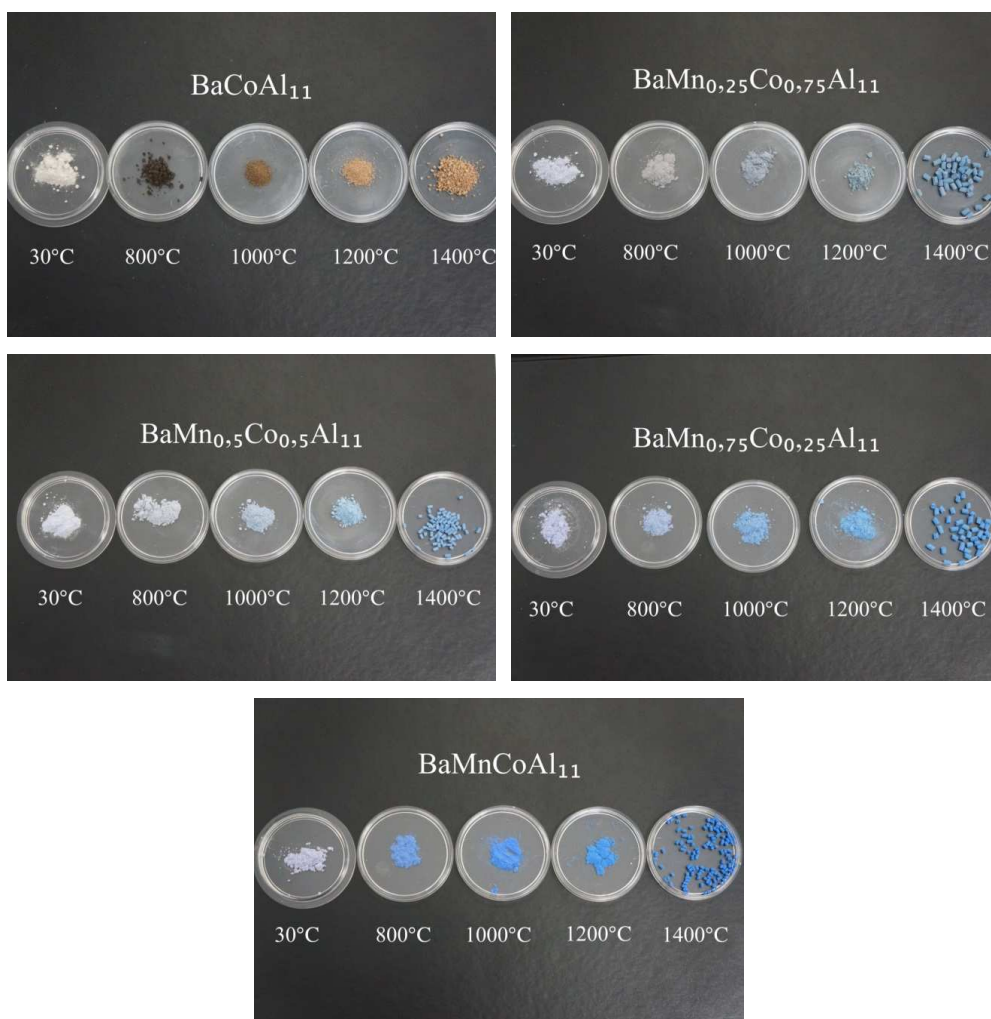
Tabela 5 - Reatividade

<b>Amostra</b>	<b>Reatividade</b>
<b>BaMnAl<sub>11</sub></b>	Reativo
<b>BaMn<sub>2</sub>Al<sub>10</sub></b>	Não reativo
<b>BaCo<sub>2</sub>Al<sub>10</sub></b>	Não reativo

### 4.3. Calcinação

Em todas as amostras pode-se ver mudança na coloração de acordo com as temperaturas de calcinação. Essa alteração de cor indica que ocorreram mudanças na composição das amostras, conforme esperado. Estas variações podem ser comprovadas pelos resultados observados nos difratogramas de raios X do item 4.4.

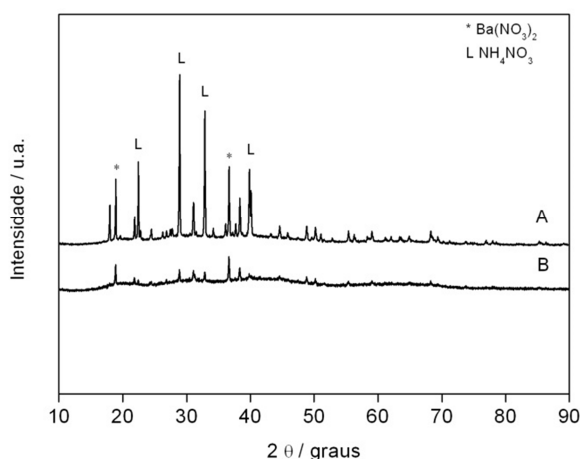
Figura 10 – Acompanhamento da variação de cor dos compostos  $\text{BaMnAl}_{11}$ ,  $\text{BaMn}_{0,75}\text{Co}_{0,25}\text{Al}_{11}$ ,  $\text{BaMn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_{11}$ ,  $\text{BaMn}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{Al}_{11}$  e  $\text{BaCoAl}_{11}$  nas temperaturas de calcinação de: 800, 1000, 1200 e 1400°C



#### 4.4. Difractometria de raios X (DRX) - Identificação de fases

Todas as amostras, calcinadas em diferentes temperaturas, foram analisadas no DRX e seus resultados estão apresentados abaixo.

Figura 11 – Difratograma de raios X obtido com precursores com e sem lavagem com água destilada



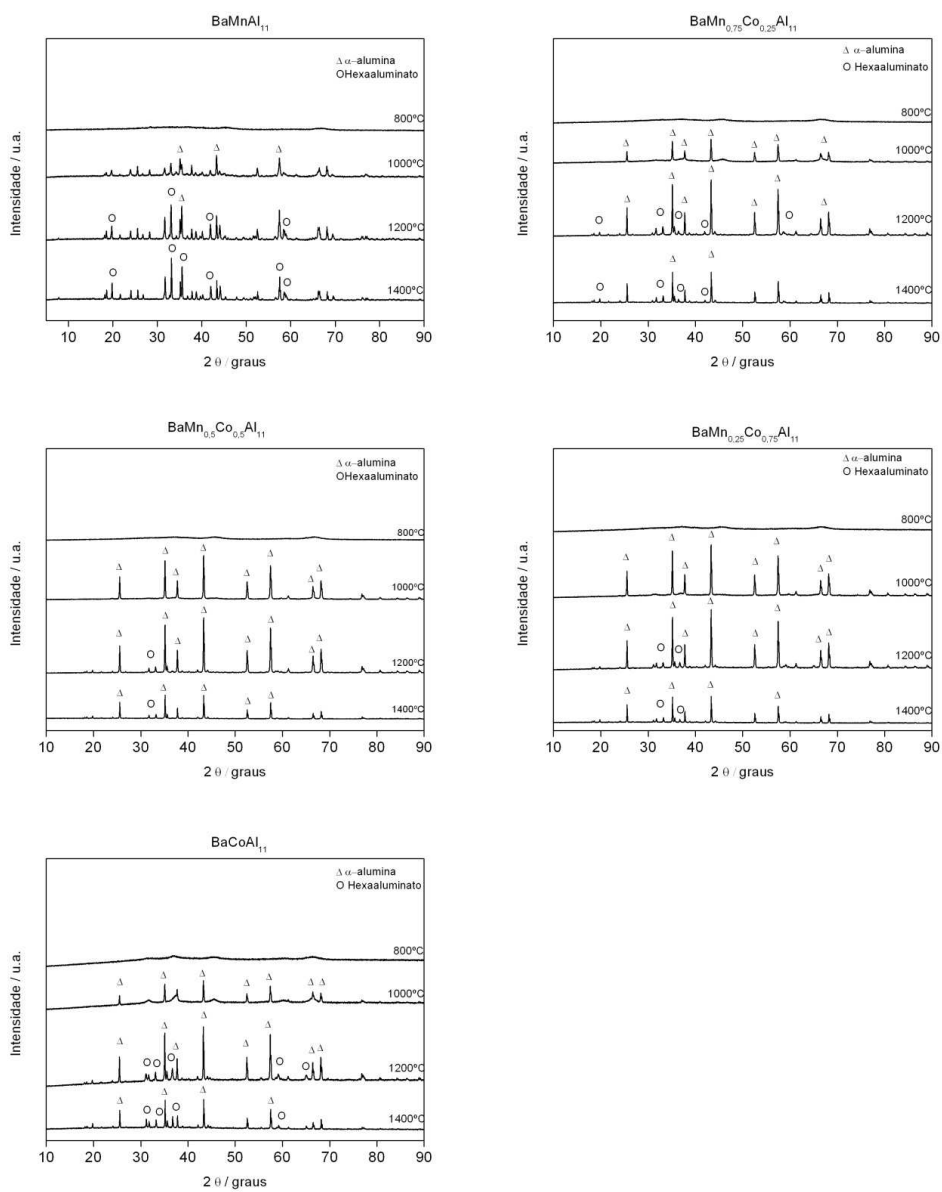
A Figura 11 apresenta difratograma de raios X obtido para o material  $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{19.5}$  sem lavagem (curva A) e  $\text{BaMn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{11}\text{O}_{19.5}$  com lavagem com uso de 5L de água destilada (curva B). A amostra A não lavada apresenta resíduos de nitratos provenientes dos reagentes utilizados na síntese. A etapa de lavagem do produto reduz consideravelmente a presença de nitrato de bário (ICDD-PDF2-00-004-0773) e nitrato de amônio (ICDD-PDF2-01-085-1093) como pode ser observado no difratograma B. Assim sendo, as sínteses das demais composições foram todas lavadas.



Os difratogramas da Figura 12 mostram que os materiais permanecem amorfos a raio-X mesmo quando calcinados a 800°C. Quando calcinado a 1000°C, ocorre a formação de  $\alpha$ -alumina (ICDD-PDF2-01-089-7716) e a partir de 1200°C, inicia-se a formação do hexaaluminato de bário (ICDD-PDF2-00-048-1819), porém a maior parte do composto ainda está na forma de  $\alpha$ -alumina. A 1400°C, esperava-se que todo material estivesse na forma de hexaaluminato, o que não ocorreu. A presença de  $\alpha$ -alumina indica que a transformação não foi completa e que estes materiais possivelmente apresentam baixos valores de área específica.

Naoufal et al. mostra que os difratogramas de raios X para os hexaaluminatos de bário e ferro são similares aos difratogramas dos hexaaluminatos de bário. (Naoufal, et al., 1998). No entanto, uma pequena variação é observada ao calcular os parâmetros da célula unitária.

Figura 12 – Difratoformas de raios X obtido das calcinações dos compostos nas temperaturas de 800, 1000, 1200 e 1400°C



#### 4.5. Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

As amostras digeridas foram analisadas quanto a composição elementar de bário, manganês, cobalto e alumínio presentes em cada um dos materiais. Os resultados constantes na Tabela 6 mostram o percentual em peso de cada elemento presente nas amostras sintetizadas e compara com o percentual teórico esperado.

Tabela 6 – Porcentagem elementar nos produtos não calcinados

Catalisadores	% peso de Ba		% peso de Mn		% peso de Co		% peso de Al	
	teórico	exp.	teórico	exp.	teórico	exp.	teórico	exp.
<b>BaMn<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	8,6	0,1012	6,88	5,6425	0	0	16,89	23,3400
<b>BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	8,51	0,0971	3,43	1,4551	0	0	18,59	18,2570
<b>BaMn<sub>0,75</sub>Co<sub>0,25</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	8,58	0,1177	2,58	0,8993	0,92	0,0331	18,54	26,9760
<b>BaMn<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	8,58	0,1194	1,72	0,2075	0,84	0,4303	18,54	24,1280
<b>BaMn<sub>0,25</sub>Co<sub>0,75</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	8,57	0,1070	0,86	0,1570	2,76	1,1772	18,52	22,8483
<b>BaCoAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	8,57	0,1070	0	0	3,68	2,7850	18,51	20,8960
<b>BaCo<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	8,56	0,1100	0	0	7,34	4,7596	16,81	23,9140

Quando comparados os percentuais experimentais com o teórico, pode-se perceber que a precipitação de bário foi mínima. Para os outros metais, a precipitação ocorreu com perda de massa que pode ser considerado como erro

experimental. A Tabela 7 apresenta a comparação do percentual teórico e experimental elemental para os materiais calcinados a 1400°C.

Tabela 7 – Percentual elemental dos produtos calcinados a 1400°C

Catalisadores	% peso de Ba		% peso de Mn		% peso de Co		% peso de Al	
	teórico	exp.	teórico	exp.	teórico	exp.	teórico	exp.
<b>BaMnAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	17,32	1,8623	6,93	4,1737	0	0	37,42	61,1597
<b>BaMn<sub>0,75</sub>Co<sub>0,25</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	17,29	0,1765	5,19	0,6445	1,86	0,1799	37,38	60,2766
<b>BaMn<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	17,27	0,3923	3,45	0,4106	3,71	0,8169	37,33	69,4740
<b>BaMn<sub>0,25</sub>Co<sub>0,75</sub>Al<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	17,25	0,2330	1,73	0,2815	5,55	0,8493	37,28	65,4331
<b>BaCoAl<sub>11</sub>O<sub>19-δ</sub></b>	17,23	0,2239	0	0	7,39	5,0149	37,24	69,1760

O resultado da Tabela 7 é coerente com o apresentado na Tabela 6, mostrando que não ocorreu precipitação significativa de bário, resultando em um composto com mais alumínio. Isto explicaria a presença de  $\alpha$ -alumina nos difratogramas de raios X. Outra alteração verificada é referente aos metais bário, manganês e cobalto que sofre redução durante o processo de calcinação contribuindo para aumento do percentual em peso do alumínio. A diminuição da concentração tanto de bário como de manganês e cobalto prejudica a formação do hexaaluminato auxiliando a formação da  $\alpha$ -alumina.

## 5 CONCLUSÃO

Até o presente momento, verificou-se que:

- A etapa de lavagem do precipitado é uma etapa essencial do processo, pois elimina os nitratos remanescentes oriundos dos reagentes utilizados;
- O método de síntese por co-precipitação foi eficaz para a formação de um precipitado moldável, permitindo futura aplicação nos propulsores monopropulsivos;
- As análises termogravimétricas mostram que a perda de massa mais significativa ocorre a 280°C devido a perda de nitratos e carbonatos na estrutura do carbonato dos metais de interesse e a DTG indica que a transformação de óxido para hexaaluminato ocorre a temperatura superior a 1280°C;
- Os difratogramas de raios X mostram que a formação do hexaaluminato têm início na temperatura de 1200°C quando mantida nesta a 5h mas, sua transformação total ocorre apenas a temperaturas mais altas;
- O método proposto por Groppi não foi eficaz na incorporação dos metais de interesse no material. Principalmente relacionado a concentração mássica de bário permitindo maior formação da  $\alpha$ -alumina. O que deve ser minimizado.

## 6 TRABALHOS FUTUROS

Como próximas etapas do estudo estão:

- Cálculos dos parâmetros da célula unitária dos difratogramas de raios X obtidos para amostras calcinadas a 1400°C;
- Estudar por meio de alterações na metodologia de síntese ou na proporção dos reagentes, pH final da reação ou temperatura reacional uma forma de diminuir a presença da  $\alpha$ -alumina na composição final;
- Verificação da presença do par redox de manganês e cobalto por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS);
- Verificar os sítios ácidos e básicos dos materiais obtidos por quimissorção;
- Avaliar a seletividade e reatividade deste catalisador para as reações de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Amrousse, R. & Tsutsumi, A., 2016. Novel Rh-substituted hexaaluminate catalysts for N<sub>2</sub>O decomposition. *Catalysis Science & Technology*, Volume 6, pp. 438-441.
- Epiphanio, J. C. N., 2002. *Satélites de Sensoriamento Remoto*, São José dos Campos: s.n.
- Groppi, G. et al., 1993. Preparation and characterization of hexaaluminate-based materials for catalytic combustion. *Applied Catalysis*, Volume 104, pp. 101-108.
- Iyi, N., Takekawa, S. & Kimura, S., 1989. Crystal Chemistry of Hexaaluminates:  $\beta$ -Alumina and Magnetoplumbite Structures. Volume 83, pp. 8-19.
- Laassiri, S. et al., 2013. Role of M<sup>n+</sup> cations on the redox and oxygen transfer properties of BaM<sub>x</sub>Al<sub>12-x</sub>O<sub>19- $\delta$</sub>  (M=Mn, Fe, Co) nanomaterials for high temperature methane oxidation. *Catalysis Science & Technology*, Volume 3, pp. 2259-2269.
- Machida, M., Eguchi, K. & Arai, H., 1987. Effect of Additives on the Surface Area of Oxide Supports for Catalytic Combustion. *Journal of Catalysis*, pp. 385-393.
- Makled, A. & Belal, H., 2009. *Modeling of Hydrazine Decomposition for Monopropellant Thrusters*. Cairo, s.n.
- Naoufal, D. et al., 1998. Synthesis, structure and catalytic properties of Fe-substituted barium hexaaluminates. *Catalysis Letters*, Volume 54, pp. 141-148.
- Okamoto, S. et al., 2016. Bulk Catalyst for Nitrous Oxide Decomposition in Space Thrusters. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, pp. 123-130.
- Pereira, L. G. F., 2014. *Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio*. Lorena: s.n.
- Plumlee, D. & Steciak, J., 2004. *Development of a micro-nozzle and ion mobility spectrometer in LTCC*. Denver: s.n.
- Tian, M., Wang, X. D. & Zhang, T., 2016. Hexaaluminates: a review of the structure, synthesis and catalytic performance. *The Royal Society of Chemistry*, pp. 1984-1004.

Yan, L.-c. & Thompson, L. T., 1998. Synthesis and characterization of aerogel-derived cation-substituted barium hexaaluminates. *Applied Catalysis*, Volume 171, pp. 219-228.

Zakirov, V. A., 2001. *Investigation into Nitrous Oxide Propulsion Option for Small Satellite Applications*. Surrey: s.n.

Zakirov, V., Sweeting, M. & Lawrence, T., 2001. *An Update on Surrey Nitrous Oxide Catalytic Decomposition Research*. Surrey: s.n.

Zakirov, V., Sweeting, M., Lawrence, T. & Sellers, J., 2001. Nitrous Oxide as a Rocket Propellant. *Acta Astronautica*, Volume 48, pp. 353-362.



