

LEON BALLONI GOMES

**Síntese e Caracterização do Hexaaluminato de Bário
para obtenção de Suporte para Catalisadores**

Trabalho de conclusão de curso apresentada à Escola de Engenharia de Lorena, da Universidade de São Paulo como requisito parcial para conclusão da Graduação do curso de Engenharia Química.

Orientadora: Doutora Sayuri Okamoto

Lorena – SP

2020

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

LEON BALLONI GOMES

**SÍNTSE E CARACTERIZAÇÃO DO HEXAALUMINATO DE BÁRIO
PARA OBTENÇÃO DE SUPORTE PARA CATALISADORES**

Lorena

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Balloni Gomes, Leon
Síntese e Caracterização do Hexaaluminato de Bário
para obtenção de Suporte para Catalisadores / Leon
Balloni Gomes; orientadora Sayuri Okamoto. - Lorena,
2020.
63 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Química - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2020

1. Hexaaluminato de bário. 2. Suporte catalítico.
3. Propelente limpo. I. Título. II. Okamoto, Sayuri,
orient.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todas as pessoas empenhadas em criar um mundo mais justo, igual e humano. Pessoas, essas, que estão verdadeiramente comprometidas com um futuro livre do fascismo, que faz uso de nossos medos de forma a castrar nossa intelectualidade, sequestrar nossa humanidade e usurpar nossa capacidade de substanciar o abstrato em concreto.

AGRADECIMENTO

Um grande amigo uma vez me contou, talvez não com essas palavras, que não há nada mais valioso ao humano que a capacidade de perceber no outro o motivo de sua gratidão. Por isso, quero deixar esta breve mensagem.

Sou grato a todos e todas que fazem deste breve momento de existência algo único, especialmente, àqueles que me ensinaram e mostraram o caminho por qual tive de percorrer para me tornar a pessoa que sou.

Ao meu pai por suas palavras de sabedoria, por sua paciência e por mostrar que há momentos em que é necessário ser disciplinado, contudo, sem nunca perder a ternura pelas pessoas que amamos.

À minha irmã por ser um símbolo de mulher forte, dedicada, destemida e corajosa. Saiba que você é o meu exemplo de alguém que não permite os sonhos se abateram e continua a conquistá-los.

Ao meu irmão, que admiro pela disciplina, atenção e inteligência. Sou grato por toda ajuda que me proporcionou para chegar onde cheguei e entenda que estarei sempre ao seu lado.

À minha mãe por todos os momentos que passamos juntos ou próximos. Cada momento, cheiro, imagem e conversa me acompanha e molda meus sentidos e minhas emoções.

Ao meu amigo Luiz Tadeu por todas as conversas, conselhos e por acreditar em mim quando eu não conseguia; à minha querida amiga Veronica Doro por nosso reencontro ter se tornado uma valiosa e insubstituível amizade. Também agradeço ao meu amigo André Luiz Dantas pela excelente companhia e conselhos e a todos meus amigos que compartilham o dia-a-dia e fazem de onde moro meu lar.

Agradeço a minha orientadora Sayuri Okamoto pela oportunidade apresentada neste trabalho e por me guiar durante sua elaboração; a USP e ao INPE que se tornaram marcos de enorme aprendizado e transformação em minha vida e de que nunca devemos subestimar sua força transformadora existente no Universo do conhecimento humano.

RESUMO

GOMES, L. B. Síntese e Caracterização do Hexaaluminato de Bário para obtenção de Suporte para Catalisadores. 2020. 62 p. Monografia (Trabalho de conclusão de curso) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

A crescente preocupação com os gases nocivos à saúde e ao meio ambiente está incentivando a busca por novos catalisadores que mitiguem sua toxicidade, assim como, a busca por materiais e reações químicas alternativas que atendam a este objetivo. O presente trabalho possui natureza de pesquisa aplicada com intuito de desenvolver um suporte de catalisador através de uma abordagem quantitativa e qualitativa gerada pela caracterização dos materiais obtidos com finalidade de explorar as propriedades de um suporte de catalisador a base de hexaaluminato de bário pelo método de pesquisa experimental. Isso é proposto, pois, o hexaaluminato é um composto químico cerâmico com propriedades de resistência térmica, resistência a sinterização e elevada área superficial o qual pode ter cátions bário em sua estrutura cristalina. Isso o caracteriza como um promissor suporte para catalisadores que necessitam dessas propriedades, tal como nos sistemas propulsivos de satélites artificiais, que usam o óxido nitroso e peróxido de hidrogênio que são propelentes limpos. A síntese do hexaaluminato de bário foi realizada pelo método da coprecipitação e a caracterização do material foi obtida pelas análises de termogravimetria, de difratometria de raios X e de fisissorção de nitrogênio. Foram utilizadas três sínteses diferenciadas pelo agente precipitante ou pela metodologia de lavagem do produto reacional, para definir a síntese que tivesse a maior formação dos hexaaluminatos com as propriedades descritas acima e torná-las passíveis de avaliação como suporte de catalisadores. Os resultados obtidos pelas caracterizações das sínteses demonstraram que a que obteve melhor propriedade para este trabalho é que utilizou como precursores nitratos e carbonatos em solução, alcançando área superficial de $24,37\text{m}^2\text{g}^{-1}$, a qual obteve maior rendimento na formação de hexaaluminato de bário e a maior área superficial comparada aos demais métodos avaliados.

Palavras-chave: hexaaluminato de bário, suporte catalítico, propelente limpo.

ABSTRACT

GOMES, L. B. **Synthesis and characterization of barium hexaaluminate to develop a catalysts support.** 2020. 62 p. Monograph (Course conclusion paper) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2020.

The rising concern with health and environment hazardous gases is encouraging the research to develop new catalysts which mitigate its toxicity as well as for alternative materials and chemical reactions that contribute to answer these issues. From that perspective, the present research is defined as an applied research, in order to develop a catalyst support using a quantitative and qualitative approach enabled by the characterization of the obtained materials. The objective is to explore the properties from the catalyst support based on barium hexaaluminate through the usage of experimental research methods. The reason for using hexaaluminate is because it is a chemical substance with properties of thermal resistance, sintering resistance and considerable surface area, which it may have barium cations within its crystalline structure. This characterizes the hexaaluminate as a promising support for catalysts that needs these properties in propulsive systems of artificial satellites that makes usage of nitrous oxide and hydrogen peroxide that are green propellants. The synthesis of barium hexaaluminate was performed by the coprecipitation method and the characterization of the synthesized material by thermogravimetry, X - ray diffractometry and nitrogen fisiston. Three different syntheses were used and they differ by the kind of precipitating agent or by the washing methodology of the reaction product. This was set to define the synthesis that obtained a greater constitution of hexaaluminates and to act as catalyst support. The analyzed synthesis characterization that exhibit the best properties for the following work is the methodology that used nitrates and carbonates solutions as synthesis precursors, achieving surface area of $24.38\text{m}^2\text{g}^{-1}$, in which the obtained result is greater in barium hexaaluminate formation and greater surface area compared with the other applied methods.

Keywords: barium hexaaluminate, catalyst support, green propellant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Processo de formação de hexaaluminatos	17
Figura 2.2 - Estrutura cristalina do hexaaluminato	18
Figura 2.3 – Estrutura das camadas de β -Al ₂ O ₃ e MP	19
Figura 2.4 – Carga e raio iônico dos cátions na estrutura do hexaaluminato.....	20
Figura 2.5 – Representação visual da meia célula unitária com íon do cátion e da meia célula unitária sem cátion que estabilizam a carga da estrutura β -Al ₂ O ₃	21
Figura 2.6 – Sinterização de microesferas	22
Figura 2.7 – Ilustração Simplificada de um sistema propulsivo monopropelente .	25
Figura 2.8 - Processo de formação por difusão de sólidos	30
Figura 2.9 - Processo de formação por reação sol-gel.....	31
Figura 2.10 - Processo de formação por cooprecipitação	32
Figura 2.11 – Processo de formação por micro emulsão reversa	33
Figura 3.1 – Reator batelada de vidro borosilicato da marca IKA modelo EUROSTAR 200 P4 utilizado para preparar a solução de síntese.....	39
Figura 3.2 - Termobalança da marca Netzsch modelo STA 449F3 Júpiter utilizado	40
Figura 3.3 – Analisador de área específica da marca Micromeritics ASAP 2020 utilizado análise de adsorção e de dessorção.....	41
Figura 3.4 – Difratômetro de raios X da marca Panalytical modelo X’Pert 3 Powder utilizado para estudo cristalográfico utilizado para estudo cristalográfico	41
Figura 3.5 – Forno mufla tipo elevador da Fortlab com controlador da marca Flyever modelo Fe50RPN utilizado na calcinação	42
Figura 3.6 - Esquema da calcinação utilizada	43
Figura 4.1 - Análise Termogravimétrica de GBa	46
Figura 4.2 - Análise Termogravimétrica de QBa	47
Figura 4.3 - Análise Termogravimétrica de NBa.....	48
Figura 4.4 - Isotermas obtidas na análise por fisissorção de nitrogênio nas amostras GBa, NBa e QBa.	49
Figura 4.5 - Curva de distribuição do tamanho de poros das amostras GBa, NBa e QBa calcinados a 1200°C obtida pela fisissorção de nitrogênio.	51
Figura 4.6 - Difratograma de raios X da amostra GBa: 1 – Calcinado a 1200°C e 2 – Sem calcinação.	52
Figura 4.7 – Difratograma de raios X da amostra NBa: 1 – Calcinado a 1200°C e 2 – Sem calcinação.	53
Figura 4.8 - Difratograma de raios X da amostra QBa: 1 – Calcinado a 1200°C e 2 – Sem calcinação.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Materiais utilizados e suas propriedades	36
Tabela 3.2 - Massa de reagentes utilizados e distinção em síntese	37
Tabela 4.1 - Massa do produto seco, o pH final reacional e solução de síntese do precursor	44
Tabela 4.2 - Variação das massas gerada pela calcinação à 1200°C	44
Tabela 4.3 – Área específica e volume de poros por amostra	50

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 Contextualização	12
1.2 Justificativas	14
1.3 Objetivos	15
1.3.1. Objetivo Geral	15
1.3.2 Objetivos Específicos	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Hexaaluminato	17
2.2 Propelentes limpos	25
2.2.1 Peróxido de Hidrogênio	25
2.2.2 Óxido nitroso	27
2.3 Catalisadores	28
2.3.1 Estado da arte da síntese de hexaaluminatos	29
2.3.1.1 Síntese por reação em estado sólido	29
2.3.1.2 Síntese por reação sol-gel	30
2.3.1.3 Síntese por Coprecipitação	32
2.3.1.4 Síntese por micro emulsão reversa	33
3. METODOLOGIA	35
3.1. Materiais	36
3.2 Equipamentos	36
3.3 Síntese do hexaaluminato de bário	37
3.4 Técnicas de análise	39
3.4.1 Termogravimetria	39
3.4.2 Fissiorção de nitrogênio	40
3.4.3 Difratometria de raios X	41
3.4.4 Moldagem	42
3.4.5 Calcinação	42
4. RESULTADOS	44
4.1 Análise Termogravimétrica	45
4.2 Fissiorção de Nitrogênio	49
4.3 Difratometria de raios X	51

5. CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem por objetivo o estudo da síntese e caracterização de hexaaluminato de bário para obtenção de um suporte catalítico cerâmico com propriedades como elevada porosidade, elevada resistência térmica e elevada resistência mecânica para serem utilizados como suporte de catalisadores em sistemas de micropropulsores de satélite em órbita. Este trabalho possui natureza de pesquisa aplicada, com abordagem quantitativa, objetivando a exploração e desenvolvimento de um suporte catalítico por via experimental.

1.1 Contextualização

O hexaaluminato é uma substância química constituída por um conjunto hexagonal de aluminatos em camadas cuja estrutura cristalina alterna-se entre blocos de espinélio (óxido de alumínio cúbico) 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 (TIAN; WANG; ZHANG, 2016). Exemplos na literatura científica, 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 $42-12\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ em temperaturas de calcinação ao redor de 1100°C e 1400°C .

Tais propriedades como a resistência térmica e a sua área específica fazem com que os hexaaluminatos sejam materiais promissores na aplicação como suporte de catalisadores de sistemas propulsivos em satélites artificiais.

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 (EPIPHANIO, 2002).

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 (EPIPHANIO, 2002).

Entretanto, mesmo sob forças em equilíbrio, 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 (EPIPHANIO, 2002). Isto torna necessário a existência de um propulsor para corrigir sua altitude e seu posicionamento em relação ao corpo celeste em estudo e para garantir maior tempo de vida útil do satélite (PEREIRA, 2017).

Há diversos sistemas propulsivos com várias fontes energéticas, tais quais: química, elétrica, nuclear e solar (BUSSARD; De LAUER, 1965). Nos casos dos sistemas de propulsão químicos que fazem uso da energia(exotérmica) de uma reação ou decomposição de algum composto químico, a qual pode ocorrer por via térmica e/ou por via catalítica. Os compostos químicos que sofrem a decomposição e são usados nos propulsores de satélites são chamados de monopropelentes e destacam-se por sua confiabilidade na obtenção da movimentação desejada (PEREIRA, 2017; PLUMLEE; STECIAK; MOLL, 2004).

Dentre os monopropelentes, os que mais se destacam são:

- A hidrazina (N_2H_4) é amplamente utilizada por sua eficiência e estabilidade sendo, todavia, altamente tóxica;
- O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um material de baixo custo, atóxico tanto no próprio composto como nos produtos de sua decomposição e cuja utilização propicia quantidades de energia satisfatórias para ser utilizado como propelente aquoso quando está nas faixas de 85% a 98% em massa (PEREIRA, 2014), e;
- O óxido nitroso (N_2O) que se apresenta como alternativa como 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 destes propulsores monopropelentes têm a função de reduzir a barreira energética

de ativação, aumentando a velocidade da reação e diminuindo a temperatura de início da decomposição dos propelentes (ZAKIROV, 2001).

Nos casos de monopropulsores que utilizam o óxido nitroso e o peróxido de hidrogênio há o agravante de ter que resistir ao uso em elevadas temperaturas. Exemplo disso é a decomposição do óxido nitroso estar completa na temperatura de 1600°C, portanto, o catalisador e o material a ser empregado no propulsor têm que resistir a altas temperaturas (OKAMOTO, 2015). No caso do peróxido de hidrogênio, sua decomposição produz água. Assim, o catalisador também necessita ser resistente à presença de água de modo a não perder seu formato original (PEREIRA, 2018).

Neste sentido, a viabilidade de utilizar o hexaaluminato como suporte de catalisador é muito promissora. Este trabalho propõe sintetizar e caracterizar o hexaaluminato a base de bário que pode ser utilizado, como um suporte catalítico cerâmico impregnado com óxido de manganês e óxido de cobalto em sistemas propulsivos a base de peróxido de hidrogênio e óxido nitroso em propulsores e avaliar suas propriedades de resistência mecânica, de resistência térmica, de resistência à umidade e de porosidade.

1.2 Justificativas

O sistema monopropulsivo de satélites utiliza um catalisador para promover a decomposição do propelente. Para tal, este propulsor possui um compartimento chamado leito ou câmara catalítica onde é alojado o catalisador e ocorre a passagem do propelente para que a decomposição ocorra a menores temperaturas e mais rápida (menor energia de ativação) (CERVONE et al., 2006).

No caso dos propelentes como o óxido nitroso, a temperatura no qual ocorre a decomposição completa é de 1600°C. Esta temperatura ocasiona, geralmente, uma retração no volume do catalisador do leito catalítico, criando caminhos preferenciais pelo qual o N₂O não sofre a decomposição, diminuindo a sua atuação no sistema. Já a decomposição do peróxido de hidrogênio, tem a água como um dos produtos da decomposição. Esta água umidifica a superfície do catalisador e promove a degradação provocando a diminuição do volume do catalisador e consequente diminuição do desempenho catalítico. Para tais aplicações, torna-se

importante desenvolver um suporte ou catalisador que mitiguem essas limitações (TANIOU; ZIAKA; VASILEIADIS, 2013; LIN et al., 2016).

Considerando isso, o aumento do interesse por métodos de preservação dos recursos naturais faz dos propelentes limpos uma alternativa vantajosa aos propelentes tradicionais, visto que a busca por sustentabilidade é uma necessidade e demanda global do século XXI. De acordo com WERNIMONT et al. (2009), há uma busca crescente por novos e melhores métodos de se realizar as atividades essenciais e a um custo ambiental menor.

Esse estudo, logo, expande os dados para pesquisas de tecnologias e setores que podem usá-la para melhorar seus fatores de sustentabilidade ambiental, assim como para sistemas propulsivos de satélites.

1.3 Objetivos

1.3.1. Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar o hexaaluminato de bário para atender as condições necessárias de resistência térmica, resistência mecânica, resistência a sinterização e porosidade, para aplicação como suporte catalítico.

1.3.2 Objetivos Específicos

Com o intuito de atingir o objetivo geral foram delineados os seguintes objetivos específicos para um estudo qualitativo e quantitativo:

- Sintetizar o hexaaluminato de bário objetivando o desenvolvimento de um material com resistência térmica, mecânica e área específica suficientes para uso como suporte catalítico.
- Caracterização dos materiais sintetizados por termogravimetria para determinação da temperatura de calcinação e obtenção da estrutura cristalina dos hexaaluminatos.
- Caracterização dos materiais obtidos por fisissorção de nitrogênio para avaliação da porosidade e área específica.

- Caracterização dos materiais obtidos por difratometria de raios X para Identificação cristalina dos sólidos.

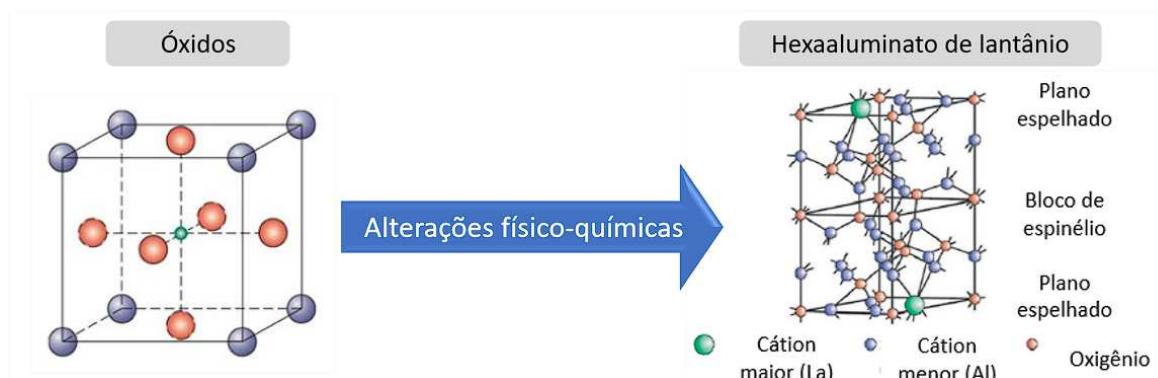
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 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). A Figura 2.1 exemplifica o processo de formação.

Sua fórmula geral pode ser definida por $AN_yAl_{12-y}O_{19-x}$ sendo A um cátion de carga 1+, 2+ ou 3+, por exemplo sódio, bário, lantâni, que se localizam entre o bloco do espinélio e do plano espelhado. A letra 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).

Figura 2.1 - Processo de formação de hexaaluminatos



Fonte: Adaptada de CALLISTER (2011); MCGUIRE et al. (2008)

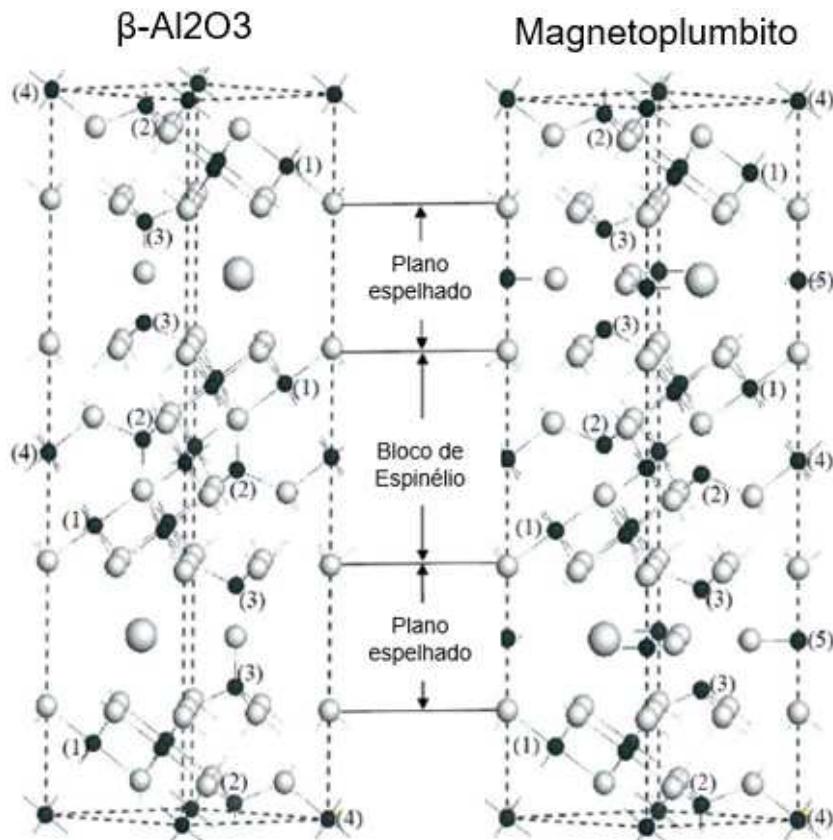
A vantagem do hexaaluminato reside em sua considerável estabilidade térmica, sua capacidade de acomodar metais nobres, alcalinos, alcalinos terrosos e de transição por substituição ou dopagem em sua estrutura cristalográfica, o que permite alterar suas propriedades para atender as necessidades de suas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

A multiplicidade de aplicações que exigem do material resistência à elevadas temperaturas na literatura científica 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 outros.

A estrutura do hexaaluminato, de acordo com TIAN et al. (2009), é formada por blocos de espinélio e planos espelhados que estão empilhados ou empacotados de maneira a constituir uma estrutura de camadas como apresentado na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Estrutura cristalina do hexaaluminato



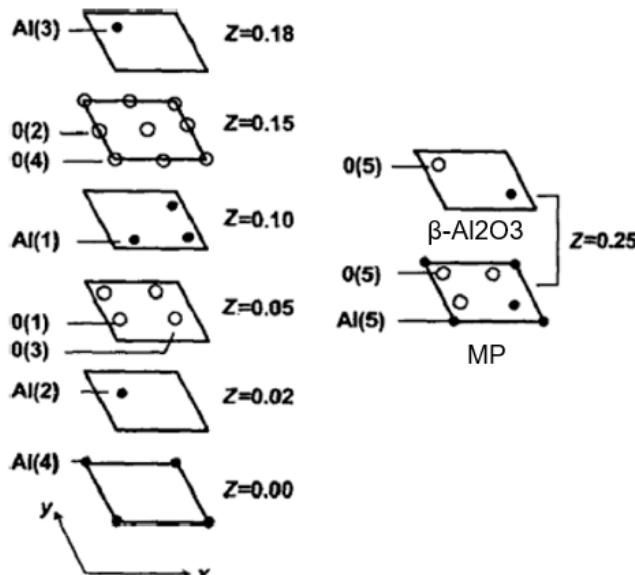
Fonte: TIAN et al. (2009)

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

Os blocos de espinélio possuem apenas alumínio e oxigênio iônicos na sua estrutura e são caracterizados por sua rigidez. Já os cátions monovalentes, divalentes e trivalentes tais como sódio, potássio e lantânião iônicos se encontram nos planos espelhados (IYI; TAKEKAWA; KIMURA, 1989).

Dependente 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, e MP, de cátion maior, três íons de oxigênio e um íon de alumínio no plano espelhado, como indicada pela Figura 2.3 que demonstra a distribuição dos átomos camada por camada (IYI; TAKEKAWA; KIMURA, 1989).

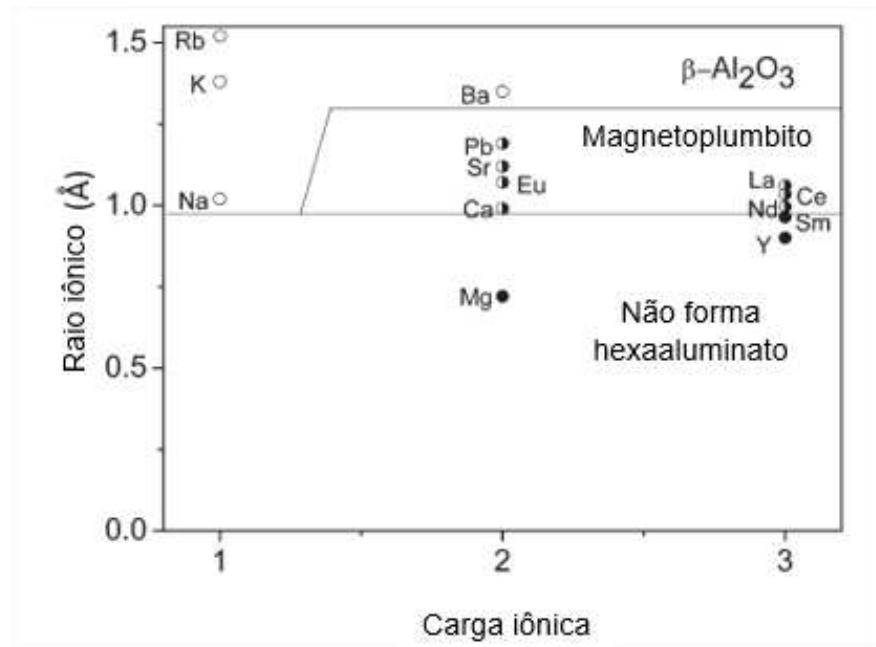
Figura 2.3 – Estrutura das camadas de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e MP



Fonte: TIAN et al., (2009)

Os cátions maiores são, usualmente, os trivalentes e os divalentes, como lantâncio (3+), cálcio (2+), entre outros, que indicam uma estrutura do tipo MP (LINDOP; MATHEWS; GOODWIN, 1975; IYI et al., 1984). Conforme mostra a Figura 2.4 que representa a distribuição dos cátions pelo tipo de estrutura do plano espelhado.

Figura 2.4 – Carga e raio iônico dos cátions na estrutura do hexaaluminato

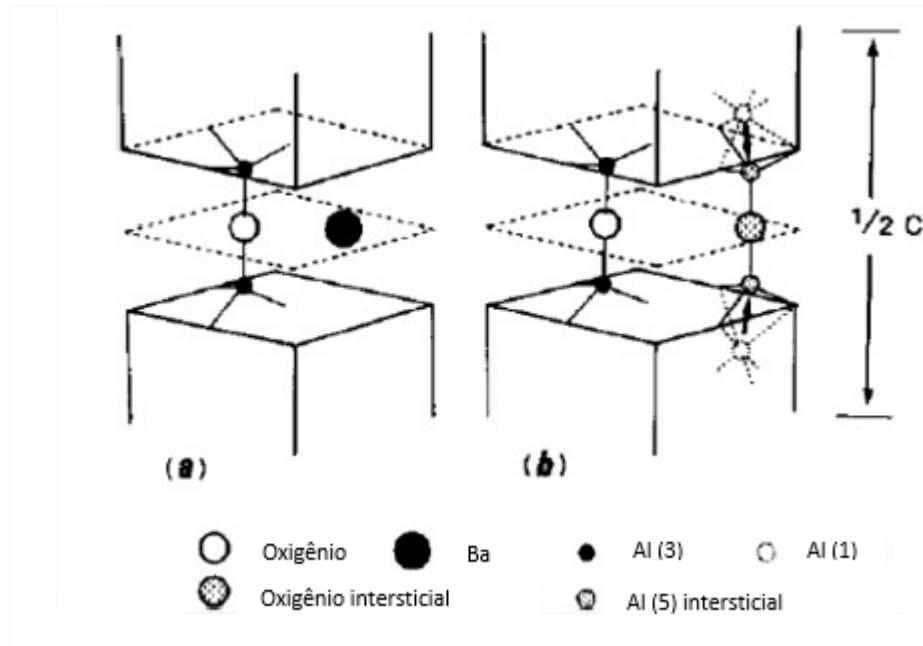


Fonte: IYI; TAKEKAWA; KIMURA (1989)

Dado a complexa fórmula química das estruturas $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e MP expressos na formulação química como $\text{BAI}_{11}\text{O}_{17}$ e $\text{BAI}_{12}\text{O}_{19}$, respectivamente. O B, nesta representação, indica cátion de dimensões relativamente grandes. (TIAN; WANG; ZHANG, 2016) Poucos compostos suportam estruturas do tipo MP com as proporções estequiométricas dos elementos químicos, alguns exemplos são : $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (LINDOP; MATHEWS; GOODWIN, 1975) e, devido a isto, a composição não estequiométrica é observada para quase todos os $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e íons trivalente de lantâncio contendo compostos MP (IYI et al., 1984).

Por essa particularidade, os mecanismos de defeitos na estrutura do hexaaluminato são úteis no entendimento do mecanismo de compensação da carga. De acordo com ROTH; REIDINGER; LAPLACA (1977) e WANG (1980), o defeito de Frenkel atua como um mecanismo de equilíbrio das cargas do sistema. Neste caso, um par de cátions Al^{3+} intersticiais migram dos blocos de espinélio onde originalmente são conectados por um anión O^{2-} no plano espelhado dando lugar ao cátion Ba^{2+} , compensando a carga extra acrescida, conforme ilustrado na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Representação visual da meia célula unitária com íon do cátion e da meia célula unitária sem cátion que estabilizam a carga da estrutura $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: ROTH; REIDINGER; LAPLACA (1977) e WANG et al. (1980)

Dado a distância de 2 Å entre o oxigênio intersticial e o íon bário em um mesmo plano espelhado, a presença destes é impossível devido à dimensão do raio iônico. Contudo, o modelo apresentado torna isto possível, pois, metade da célula unitária contém íon bário apresentando composição $\text{BaAl}_{11}\text{O}_{17}^{+1}$ e outra a metade de composição $\text{OAl}_{11}\text{O}_{17}^{-3}$ obtendo-se a neutralidade de carga ao atingir a proporção molar de 1:3. Desta forma, a fórmula da estrutura $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ contendo bário é, necessariamente, $\text{Ba}_{0,75}\text{Al}_{11}\text{O}_{17,25}$ (ROTH; REIDINGER; LAPLACA, 1977; WANG et al., 1980).

O mesmo se propõe aos cátions La^{3+} de estrutura MP e Al intersticial, tendo uma célula unitária o íon La^{3+} de composição $\text{LaAl}_{12}\text{O}_{19}^{+1}$ e outra com o Al intersticial de composição $\text{Al}_{11}\text{O}_{19}^{-5}$ obtendo neutralidade na proporção molar de 1:5 e a formula da estrutura MP é, invariavelmente, $\text{La}_{0,83}\text{Al}_{11,88}\text{O}_{19}$ (ROTH; REIDINGER; LAPLACA 1977; WANG et al., 1980).

O hexaaluminato apresenta área superficial em torno de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ depois de calcinação em 1200°C e $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ depois de 1600°C o que demonstra excelente

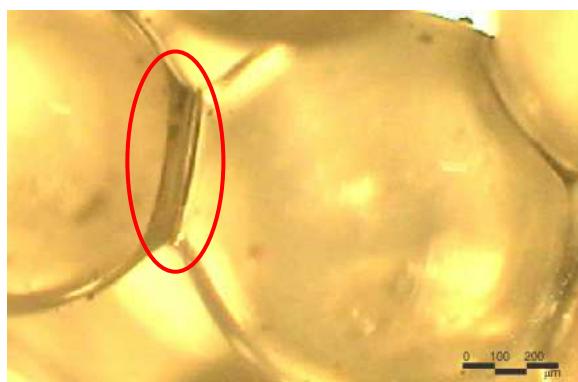
resistência à sinterização (ARAI; MACHIDA, 1996) e uma porosidade relativa à temperatura de calcinação do material.

A sinterização é um processo que ocorre em partículas de diâmetro micrométrico, que estejam fortemente empacotadas e em altas temperaturas para produzir uma união por coalescência, ou seja, por fusão de suas superfícies adjacentes, como é exemplificado na Figura 2.6 (CALLISTER, 2011).

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

Levando em consideração as propriedades descritas, 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 acrescidos na sua estrutura cristalina, substituindo Al da estrutura cristalina, de modo a adaptar o hexaaluminato para as condições de uso.

Figura 2.6 – Sinterização de microesferas



Fonte: Adaptado de CIENCIA DOS MATERIAIS (2005-2007)

Dentre as diversas aplicações do hexaaluminato encontradas na literatura científica, destacam-se o seu uso como suporte catalítico, por sua elevada resistência térmica evitando a sua sinterização. Podem ser citadas a utilização nas reações de combustão de metano, decomposição de óxido nitroso, oxidação parcial de metano e reforma de metano com dióxido de carbono (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).

O seu uso na reação de combustão de metano catalisada é 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 $\text{BaAl}_11\text{O}_{19}$ com N sendo 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 está no emprego como catalisador para reação de decomposição do óxido nitroso (N_2O) para mitigar o efeito estufa e a destruição da camada de ozônio. Contudo, a decomposição térmica do N_2O exige elevadas temperaturas, o que faz necessário emprego de catalisadores que suportem essas temperaturas e que sejam resistentes em atmosfera úmida oxidante. Um dos aspectos do catalisador é que deve ser quimicamente estável e que não ocorram reações entre a fase ativa e o suporte para evitar a volatilização e sua deterioração. É interessante concluir que o uso de hexaaluminato com substituintes é plausível para realizar a decomposição catalítica de N_2O (PÉREZ-RAMÍREZ; SANTIAGO, 2007; SANTIAGO; PÉREZ-RAMÍREZ, 2007; SANTIAGO; GROEN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2008; SANTIAGO; HEVIA; PÉREZ-RAMÍREZ, 2009; KONDRAHENKO et al., 2010).

Na aplicação do hexaaluminato desenvolvida por SANTIAGO; PÉREZ-RAMÍREZ (2007) ao fazerem o uso de compostos de fórmula molecular $\text{ABAl}_{12}\text{O}_{19}$, com A sendo lantânio ou bário e B sendo manganês, ferro ou níquel concluíram que dentre o manganês, o ferro e o níquel, somente o hexaaluminato contendo níquel não apresentou atividade catalítica satisfatória para decomposição do N_2O .

Outra aplicação com enfoque na área espacial, o óxido nitroso atua como promissor propelente limpo quando em alta concentração volumétrica (30%-100%). O N_2O recebe esta classificação por ser atóxico e produzir nitrogênio e oxigênio como produto da sua decomposição. Também apresenta baixo custo, quando comparado com propelentes tradicionais, é auto pressurizante, o que dispensa o uso de outros gases pressurizantes e tem boa compatibilidade com os materiais

usados na construção de sistema propulsivo (ZAKIROV et al., 2001; CAI et al., 2012).

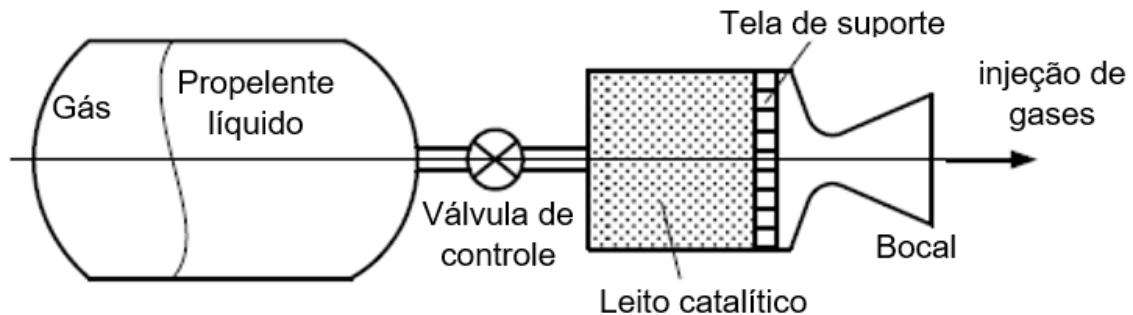
Entende-se por sistemas propulsivos, motores encarregados de proporcionar a força necessária para retirar um objeto do seu estado de repouso, modificar sua velocidade ou superar forças de resistência em um determinado meio ao impulsionar este objeto tal como um satélite (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Os tipos de propulsores de foguete são divididos em: propulsão química, propulsão solar e propulsão nuclear (SUTTON; BIBLARZ, 2017). Dentre esta divisão, 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 ou gasoso. Na propulsão sólida o propelente em forma de grãos é estocado em uma câmara de combustão que contêm 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 (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

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 está presente na Figura 2.7. Na propulsão gasosa, o propelente gasoso é mantido sob alta pressão em um tanque e utilizado, usualmente, como meio de impulso de baixa manobragem para sistemas de controle de altitude (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Figura 2.7 – Ilustração Simplificada de um sistema propulsivo monopropelente



Fonte: MAKLED; BELAL (2009)

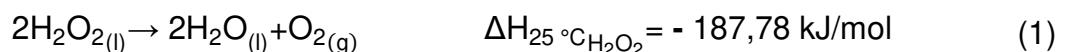
Além desses, há propulsores híbridos, que usam propelentes líquido e sólido que interagem em uma reação química que produz gases aquecidos (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

2.2 Propelentes limpos

Os propelentes limpos são propelentes que são de baixa toxicidade ou atóxicos, mais fáceis e seguros de manusear que os propelentes convencionais, tendem a diminuir os custos associados ao transporte de propelentes e seu armazenamento no desenvolvimento de operações aeroespaciais e operações em solo (GOHARDANI et al., 2014). Há vários candidatos à propelentes limpos, tais como o peróxido de hidrogênio, óxido nitroso, nitrato de amônio, etanol, entre outros. Neste trabalho abordaremos o peróxido de hidrogênio e o óxido nitroso.

2.2.1 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 1 apresenta sua reação de decomposição (PEREIRA, 2017).



A reação de decomposição catalítica do H₂O₂ 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 H₂O₂ é relativo à sua elevada temperatura adiabática de decomposição, a qual elimina a necessidade de incluir mecanismos de ignição e 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; REZOUNG 2013) destacam condições ambientalmente amigáveis e práticas para o meio aeroespacial.

Em termos econômicos, há o baixíssimo custo de produção do H₂O₂ 90%, mas, por ser um material corrosivo, exige a utilização de aço inoxidável e certas ligas de alumínio aumentando seu custo para uso aeroespacial (OOMMEN et al., 2011; SUTTON; BIBLARZ ,2017).

O H₂O₂ não é inflamável, desde que não entre em contato com materiais ricos em celulose, óleo e outros compostos orgânicos. (KOUNALAKIS; FAETH, 1988; WERNIMONT, 2006). Também, é atóxico e não mutagênico, gerando apenas irritação em contato direto e seus gases inofensivos à vida humana ou meio ambiente (WERNIMONT, 2006). Com o desenvolvimento de melhores métodos para purificar e estabilizar, o H₂O₂ adquiriu durabilidade para ser estocado por períodos superiores a 17 anos (BONIFACIO, 2006; WERNIMONT, 2006).

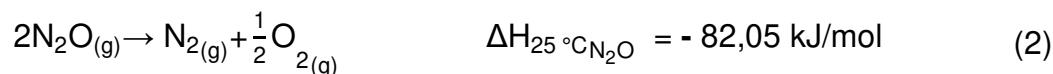
Com as vantagens de sua utilização apresentadas na aplicação como monopropelente barato, atóxico, de fácil manuseio, estável, capacidade de estocagem e bom desempenho propulsivo, consequentemente, tornando-se uma alternativa viável para lançar e operar satélites (PEREIRA, 2017).

Contudo, ainda há condições catalíticas a serem atendidas que necessitam de maiores estudos, sendo estas capazes de atender às condições de resistência mecânica, resistência térmica e reatividade catalítica que resistam as condições de decomposição do peróxido de hidrogênio e seus produtos (PEREIRA, 2017).

2.2.2 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).

Sua decomposição térmica exige elevadas temperaturas (519,85 °C) para romper as ligações, isso se dá na condição de 100 kPa e por sua energia de ativação (EA) estar 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). Como demonstrado na Equação 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 em torno de 299,85 °C ocorre a decomposição de 20% e a 1599,85 °C aproximadamente de 100%. Devido a isso, seu impulso variará quando empregado como propelente de foguete (OKAMOTO, 2015).

Ademais o uso de óxido nitroso em sistemas propulsivos da área aeroespacial é vantajoso por: 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 reduz o peso do veículo espacial (OKAMOTO, 2015).

Contudo, como indicado por OKAMOTO (2015), ainda há condições catalíticas a serem atendidas que necessitam de maiores estudos, sendo essas capazes de atender às condições de aumentar a reatividade catalítica gerando

maior impulso do propelente, aumento de resistência térmica, de resistência mecânica e de resistência ao estresse mecânico, para que atenda satisfatoriamente a sua aplicação em sistemas propulsivos de decomposição do óxido nitroso.

2.3 Catalisadores

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

Os catalisadores são divididos quanto ao seu estado físico, podendo ser homogêneos, que se encontram na mesma fase dos reagentes ou heterogêneos, que se encontram em fases distintas da dos reagentes (ATKINS; JONES, 2012).

Os catalisadores heterogêneos ainda se classificam em catalisadores suportados, aqueles que usam um material como suporte e uma substância catalítica é ancorada na superfície porosa do suporte. Já, os catalisadores mássicos são definidos pelo material como um todo ser capaz de atuar como catalisador (ATKINS; JONES, 2012).

Entre os tipos abordados, os catalisadores suportados, principalmente no uso de Al em sua elaboração, são mais promissores por sua alta resistência mecânica e elevada área superficial comparativamente aos catalisadores mássicos (PEREIRA, 2014, 2017).

Em escala industrial, catalisadores são utilizados em diversos processos para mitigar os danos gerados pelos gases/líquidos produzidos por suas atividades. Dentre esses, podem atuar como conversores catalíticos dos automóveis que mitigam parcialmente ou eliminam completamente os gases de sua combustão (NO_x) (ATKINS; JONES, 2012).

Levando em consideração as pesquisas realizadas anteriormente por OKAMOTO (2015), PEREIRA (2014, 2017), OLIVEIRA (2018), SOARES; OKAMOTO (2017), que ofereceram dados para aperfeiçoar os métodos de análise e as propriedades necessárias para um catalisador com desempenho satisfatório

em sistemas propulsivos monopropelentes de peróxido de hidrogênio e de óxido nitroso, determinou-se o óxido de cobalto e o óxido de manganês como princípios ativos a serem usados como catalisadores desta pesquisa.

Dentre os métodos utilizados para síntese dos hexaaluminatos, a coprecipitação se demonstra um forte candidato por seu baixo custo, simplicidade e temperatura reacional, justificando o seu uso no desenvolvimento deste trabalho conforme apresentado na literatura científica a seguir.

2.3.1 Estado da arte da síntese de hexaaluminatos

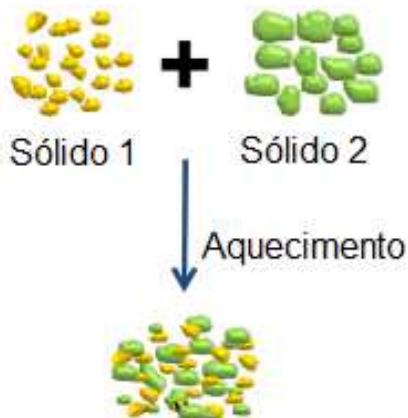
A síntese dos hexaaluminatos iniciou-se na década de 1980, quando MACHIDA; EGUCHI; ARAI (1987) realizaram as primeiras reações em estado sólido ao aquecer, em forno de alta temperatura, dois compostos sólidos em contato como carbonatos e óxidos metálicos. Contudo, devido às propriedades insatisfatórias para aplicação em processos catalíticos e à elevada temperatura de cristalização, tornou necessário desenvolver novos métodos que garantissem área superficial (porosidade) suficientes para seu uso em catálise.

Com o desenvolvimento de novos métodos de síntese baseados na utilização de precursores em meio líquido, tais como o sol-gel, a coprecipitação, a micro emulsão reversa, entre outros, seguida por secagem e etapas de calcinação, rapidamente levaram à substituição de rotas de obtenção que utilizassem o método sólido-sólido por permitirem menores temperaturas de cristalização, o que reduz a formação de grãos e minimiza a perda de área superficial (TIAN; WANG; ZHANG, 2016).

2.3.1.1 Síntese por reação em estado sólido

A reação de estado sólido envolve a calcinação de óxido metálico e um carbonato que difunde os componentes em meio sólido em um forno de alta temperatura. Este processo é gradual e lento, necessitando temperaturas em torno de 1300°C por longos períodos de reação para se obter a fase de hexaaluminato puro (TIAN; WANG; ZHANG, 2016). A Figura 2.8 exemplifica o processo de formação de síntese por reação em estado sólido.

Figura 2.8 - Processo de formação por difusão de sólidos



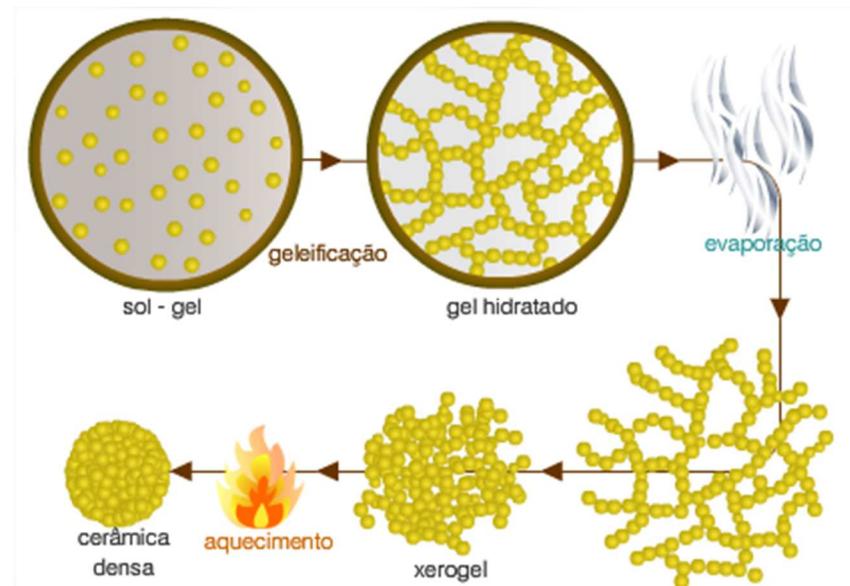
Fonte: WANG et al. (2015)

Sua vantagem reside em ser um processo aplicável em larga escala. Contudo, esta rota de síntese possui pouca homogeneidade no produto obtido e necessita de elevadas temperaturas, o que acarreta a obtenção de um material com baixa área de superfície (TIAN; WANG; ZHANG, 2016).

2.3.1.2 Síntese por reação sol-gel

O método de síntese sol-gel é fundamentado na hidrolise dos precursores, conforme Figura 2.9, tais como alcóxidos, nitratos, carboxilatos, acetilacetonas, cloretos, e outros compostos inorgânicos, a fim de gerar soluções homogêneas e transformá-las em gel por densificação ou aquecimento e, devido à formação de precursores a baixa temperatura do processamento, torna-se possível a obtenção de óxidos homogeneizados, o que melhora a performance na obtenção de materiais de maior área superficial (TIAN; WANG; ZHANG, 2016).

Figura 2.9 - Processo de formação por reação sol-gel



Fonte: CIÊNCIA DOS MATERIAIS (2005-2007)

Por exemplo, o desenvolvimento de hexaaluminatos de bário com uso de cátions bários e isopropóxido de alumínio, MACHIDA; EGUCHI; ARAI (1987) obtiveram hexaaluminato de bário puro calcinado entre 1450°C e 1600°C com área superficial entre 13 m²g⁻¹ e 11 m²g⁻¹.

Neste estudo, os autores notaram que a fase de hexaaluminato é obtida a partir de um precursor amorfó sem a formação de intermediário espinélio devido a mistura homogênea de bário e alumínio na solução alcoólica (TIAN; WANG; ZHANG, 2016). Já no estudo de SI; SK; JM (1998) avaliaram os efeitos da água na solução dos precursores para a estabilidade térmica de Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl₁₁O₁₉ e detectaram que uma proporção dez vezes maior de água em relação ao alcóxido acelerou o processo de sinterização, desencadeando no aumento do tamanho dos grãos e a diminuição da área superficial.

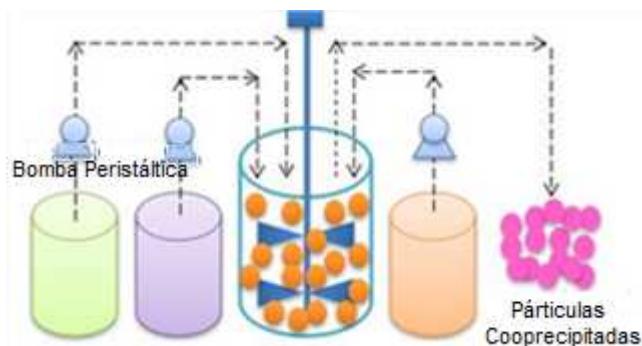
JANA et al. (2014) sintetizaram hexaaluminato de lantâncio utilizando precursores de baixo custo como boehmita e nitrato de lantâncio acrescentando sementes de (LaAl₁₁O₁₈) na solução precursora, isto possibilitou a redução da temperatura de formação de 1201°C à para 1102°C.

A revisão de TIAN; WANG; ZHANG (2016) conclui que, apesar da reação sol-gel formar um sólido de hexaaluminato com maior área superficial, o custo relativo da matéria prima e da rigorosa condição de reação demandada (livre de umidade e oxigênio) torna menos atrativo o uso deste método de síntese.

2.3.1.3 Síntese por Coprecipitação

O método de coprecipitação é o mais utilizado na síntese de hexaaluminatos e faz uso de carbonatos para sua realização. Seus precursores são homogeneizados na forma de íons e precipitados conjuntamente, dado que são favorecidas pela dispersão uniforme na solução (TIAN; WANG; ZHANG, 2016). A Figura 2.10 exemplifica esse processo.

Figura 2.10 - Processo de formação por coprecipitação



Fonte: MENG et al. (2016)

Comparativamente ao método de sol-gel, o processo de coprecipitação é razoavelmente simples, pois, utiliza matéria-prima de baixo custo e de fácil obtenção, cujo produto reacional possui área superficial similar ao de sol-gel e sua temperatura de fase hexaaluminato puro é relativamente menor ao da reação em estado sólido (TIAN; WANG; ZHANG, 2016).

No conjunto de obras científicas, destacam-se os trabalhos de GROPPY et al. (1993) que prepararam o hexaaluminato de bário ($\text{BaAl}_12\text{O}_{19}$) coprecipitado com uso de nitrato de bário, nitrato de alumínio e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ obtendo hexaaluminato de bário com área de superfície de $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ calcinado a 1300°C que, apesar de

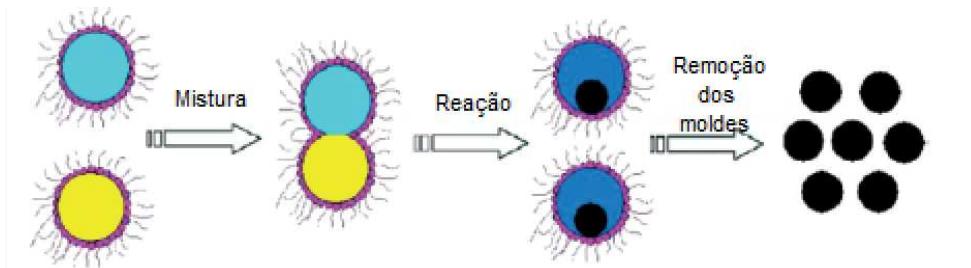
detectar formação de intermediário espinélio, não houve perda considerável de área superficial.

Destacam-se também os trabalhos de JANG et al. (1999), após analisarem diversas sínteses de precipitação que usam solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e de NH_4OH , definiram que a área superficial de hexaaluminatos feitos à partir de carbonatos e secagem supercrítica são, geralmente, maiores que os feitos por hidróxido de amônio. Por exemplo, a área superficial de composto $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{MnAl}_{11}\text{O}_{19}$ sintetizado por coprecipitação com uso de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ obteve $50,8\text{m}^2\text{g}^{-1}$ e com uso de NH_4OH obteve $8,8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ (JANG et al., 1999)

2.3.1.4 Síntese por micro emulsão reversa

O método de micro emulsão reversa se baseia no preparo de nanocristais de hexaaluminato com elevada área superficial. Neste método, micélios aquosos de proporção nanométrica são dispersos em fase oleosa e funcionam como nano reatores em uma reação controlada de hidrolise e condensação de alcóxido metálico, conforme exemplificado pela Figura 2.11 (TENG et al., 2007).

Figura 2.11 – Processo de formação por micro emulsão reversa



Fonte: TENG et al. (2007)

Diferentemente dos métodos realizados em soluções homogêneas, a taxa de reação da micro emulsão é controlada pela taxa de difusão dos precursores da fase oleosa à fase aquosa ao invés da taxa de hidrolise de um dos alcóxidos metálicos (TIAN; WANG; ZHANG, 2016).

Por exemplo, nos estudos de SAHU et al. (2003) que utilizou ciclohexano como a fase oleosa e Triton X-100-n-Hexanol como mistura surfactante e acetado

de bário e hidróxido de amônio como a fase aquosa. Isso possibilitou a formação de *nanowiskers* de hexaaluminato de bário com área superficial de $90\text{m}^2\text{g}^{-1}$.

Mesmo com elevada área superficial comparado aos demais métodos, seus componentes como metais e surfactantes em fase orgânica são danosos ao meio ambiente, de elevado custo de obtenção e de difícil preparo e operação, proporcionando difícil reproduzibilidade e baixo rendimento na formação de hexaaluminatos (TIAN; WANG; ZHANG, 2016).

3. METODOLOGIA

O trabalho possui natureza de pesquisa aplicada com intuito de desenvolver um suporte de catalisador por meio de abordagem quantitativa e qualitativa. Para caracterização dos materiais obtidos nas sínteses foram utilizados os seguintes equipamentos: difratômetro de raios X, termobalança e analisador por fisissorção de nitrogênio dos materiais obtidos com objetivo de explorar as propriedades de um suporte de catalisador a base de hexaaluminato de bário pelo método de pesquisa experimental.

Primeiramente, o trabalho consistiu em apresentar os conceitos teóricos sobre suporte, catálise, hexaaluminato, sistemas propulsivos, métodos de síntese e caracterização encontrados em artigos, revisões e livros da literatura científica.

Em seguida, a compreensão dos equipamentos e das instalações utilizadas para realização experimental do trabalho no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LABCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista e no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS) do INPE em São José dos Campos.

Após, realizou-se a síntese do hexaaluminato em reatores de vidro borossilicato tipo batelada, bomba peristáltica e moinho tipo pistilo/almofariz e bola, calcinação com o forno mufla e caracterização dos materiais obtidos pelos métodos de termogravimetria, fisissorção de nitrogênio e difratometria de raios X. As sínteses de hexaaluminato de bário foram realizadas utilizando diversos métodos encontrados na literatura científica, sendo essas: NAIR et al. (2004); GAO et al. (2012); QUITETE; BITTENCOURT; SOUZA (2015).

Os produtos obtidos de cada síntese foram envasados, etiquetados e classificados de acordo com as propriedades notadas pelas caracterizações como sendo úteis para suporte em elevadas temperaturas e resistência à sinterização e os que não configuravam essas qualidades.

A quarta etapa envolveu o estudo das conformações de pó visando as aplicações futuras como suporte catalítico focando seu uso em sistemas propulsivos.

3.1. Materiais

Os reagentes utilizados para o procedimento experimental são apresentados a seguir na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Materiais utilizados e suas propriedades

Reagente	Pureza (%)	Marca	Lote
Nitrato de Alumínio Nonaidratado <chem>Al(NO3)3.9H2O</chem>	98	Vetec	0804085
Nitrato de Bário <chem>Ba(NO3)2</chem>	99	Sigma Aldrich	MKBR1368V
Carbonato de Amônio <chem>(NH4)2CO3</chem>	30 NH ₃	Vetec	0803443
Carbonato de Amônio <chem>(NH4)2CO3</chem>	30 NH ₃	Sigma Aldrich	MKCF5830
Hidróxido de Amônio <chem>NH4OH</chem>	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.

3.2 Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados para a síntese foram: forno mufla Fortlab com controlador da marca Flyever modelo Fe50RPN , reator batelada de vidro borosilicato da marca IKA modelo EUROSTAR 200 P4 control com capacidade de 2L em banho termostático de 60°C sob agitação constante em 300 rpm, bomba peristáltica da marca Masterflex L/S, moinho almofariz / pistilo modelo MA 590 da Marconi e moinho de disco da Marconi.

A caracterização do sólido obtido foi realizada com difratometria de raios X em um difratômetro de pó da marca Panalytical modelo X'Pert3 Powder utilizando fonte de radiação CuK α e intervalo de 2 θ de 4° a 90° com passo de 0,01671°, para identificação das fases cristalinas obtidas.

As áreas específicas foram obtidas usando N₂ como adsorvato na temperatura de -196,15 °C pelo método BET para determinação da área específica e BJH para determinação do tamanho e volume de poros no analisador de área específica da marca Micromeritics ASAP 2020.

As temperaturas em que ocorrem as formações/transformações do produto foi determinado pelo método termogravimétrico pelo uso da termobalança da marca Netzschi modelo STA 449F3 Júpiter pela análise das curvas de termogravimetria (TG), de diferencial da TG (DTG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um ambiente de ar sintético na vazão 50 mL/min em temperatura variando de 30 a 1300°C à taxa de 5°C/min com patamar mantido em 1300°C por 30 min.

3.3 Síntese do hexaaluminato de bário

A síntese do suporte de hexaaluminato de bário foi elaborada seguindo o método de coprecipitação (GARDNER et al., 2010) com a proporção de compostos utilizadas por GAO et al. (2012). A Tabela 3.1 indica as amostras e a pureza de cada composto para sintetizar o precursor do hexaaluminato de bário. A Tabela 3.2 indica as massas das amostras utilizadas para síntese do precursor do suporte.

A fim de classificar as amostras para qual método de síntese foi preparada, a letra inicial é definida pelo autor estudado, G para Gao, N para Nair e Q para Quitete, seguido do cátion inserido na solução de síntese, Ba.

Tabela 3.2 - Massa de reagentes utilizados e distinção em síntese

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

Fonte: Autor

No método de preparo desenvolvido por GAO et al. (2012), uma solução de mistura homogênea contendo nitrato de alumínio 0,9 M e nitrato de bário 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 300 rpm.

O fim da reação apresentou pH básico de 10 e foi mantida sob envelhecimento nas mesmas condições de síntese por 4 horas. O produto envelhecido foi lavado por suspensão com 5 L de água deionizada a temperatura ambiente e seco em estufa a 100 °C por 12 h. Após o qual, o material seco foi triturado em moinho de bolas 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. Uma alíquota de 2 g deste foi calcinada a 1200° C por 8 h para caracterização preliminar e denominada como GBa para bário.

O pó foi conformado em pellets cilíndricos com uso de água destilada na proporção de 4:3 de produto para água com diâmetro e altura idênticos. Os extrudados cilíndricos foram secos em estufa 120°C/24h e configurados para terem formato cilíndrico equidistante de 3 mm para posterior calcinação e impregnação.

Outro método de preparo utilizado foi o 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. Uma alíquota de 2 g foi calcinada a 1200 °C por 8 h e caracterizada. Esta amostra é chamada de QBa.

O método de NAIR et al. (2004), é uma adaptação do método de GAO et al. (2012) como descrito acima, substituindo água por etanol 96° GL na operação de lavagem. Este material é identificado como NBa.

A Figura 3.1 indica o reator utilizado para realizar as reações de síntese.

Figura 3.1 – Reator batelada de vidro borosilicato da marca IKA modelo EUROSTAR 200 P4 utilizado para preparar a solução de síntese



Fonte: Autor

3.4 Técnicas de análise

3.4.1 Termogravimetria

A análise por termogravimetria, avalia a variação de massa do sólido em função da temperatura ou tempo em ambiente selecionado (IONASHIRO, 2005). Ao definir-se essas características, foi possível selecionar a temperatura para obtenção do hexaaluminato e o melhor produto reacional obtido de acordo com os interesses de aplicação. A Figura 3.2 apresenta o equipamento utilizado.

Figura 3.2 - Termobalança da marca Netzsch modelo STA 449F3 Júpiter utilizado



Fonte: Autor

3.4.2 Fissorção de nitrogênio

A fissorção de nitrogênio mede a área superficial específica relacionando volume da adsorção física do nitrogênio no material analisado pela pressão relativa em uma isotermia (TEIXEIRA, COUTINHO & GOMES, 2001). Isso demonstrou qual material possui maior mesoporosidade para posterior impregnação. A Figura 3.3 apresenta o equipamento utilizado.

Figura 3.3 – Analisador de área específica da marca Micromeritics ASAP 2020 utilizado análise de adsorção e de dessorção



Fonte: Autor

3.4.3 Difratometria de raios X

A identificação das fases cristalinas dos sólidos obtidos foi realizada pelos métodos de difratometria de raios X dos pós. Seu processo compara o ângulo de incidência e a intensidade de feixes difratados (CULLITY, 1978) e, fazendo uso das fichas da biblioteca ICDD, foi possível identificar os materiais obtidos. A Figura 3.4 apresenta o equipamento utilizado.

Figura 3.4 – Difratômetro de raios X da marca Panalytical modelo X’Pert 3 Powder utilizado para estudo cristalográfico utilizado para estudo cristalográfico



Fonte: Autor

3.4.4 Moldagem

O sólido selecionado granulotricamente foi peletizado em formato cilíndrico com o uso de água destilada na proporção de 4:3 de pó do produto reacional para água e de uma extrusora manual com orifício medindo 3 mm de diâmetro. Os extrudados cilíndricos foram secos em estufa 120°C/24h após o qual, foram cortados em cilindros equidistantes e calcinados. Esta operação de moldagem só foi executada para o composto GBa.

3.4.5 Calcinação

A calcinação é definida pelo aquecimento gradual da temperatura do material no forno mufla a fim de que seja realizada a eliminação dos componentes voláteis em determinadas faixas de temperatura e para que proporcione a reestruturação do cristal e obtenção do material desejado.

No estudo realizado, a calcinação foi efetuada com alíquotas de 2,00g de GBa, QBa e NBa com o propósito descrito acima e para dar energia suficiente para mudança de fase cristalina. A Figura 3.5 apresenta o equipamento utilizado.

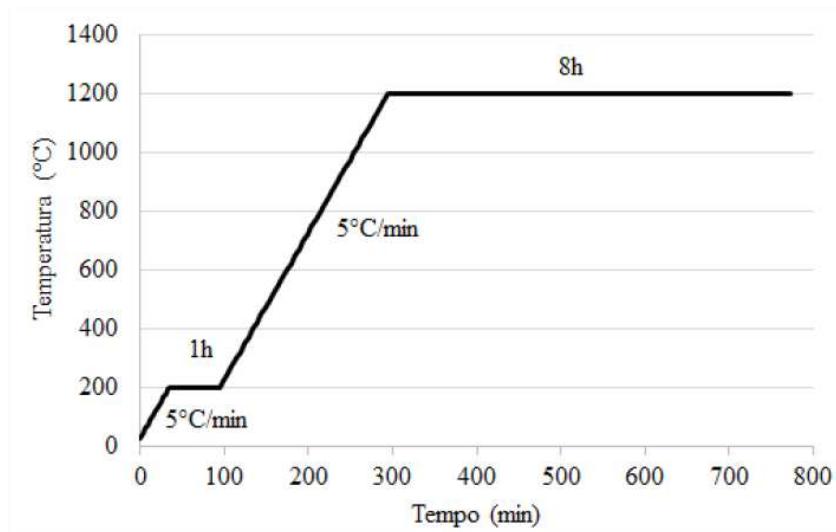
Figura 3.5 – Forno mufla tipo elevador da Fortlab com controlador da marca Flyever modelo Fe50RPN utilizado na calcinação



Fonte: Autor

O programa de aquecimento do forno definido para realização da calcinação consistiu em duas etapas. Primeira etapa tratou (Figura 3.6) de elevar da temperatura ambiente até 200°C com taxa de aquecimento de 5°C/min e patamar de 1h nesta temperatura. A segunda etapa realizou o aumento da temperatura de 200°C até 1200°C à taxa de 5°C/min, permanecendo por oito horas no patamar de 1200°C.

Figura 3.6 - Esquema da calcinação utilizada



Fonte: Autor

4. RESULTADOS

A Tabela 4.1 apresenta as massas dos compostos secos, os pHs finais obtidos, dos materiais envasilhados e pesados das sínteses realizadas.

Tabela 4.1 - Massa do produto seco, o pH final reacional e solução de síntese do precursor

Amostras	Massa de produto (g)	pH da reação final	Soluções de síntese
GBa	38,120	10 -11	Carbonatos e nitratos
QBa	18,708	7 - 6,5	Hidróxidos e nitratos
NBa	27,638	10 - 11	Carbonatos e nitratos

Fonte: Autor

É possível avaliar que há diferença no pH da solução de síntese e na massa do produto seco obtido na amostra QBa que utilizou hidróxido de amônio ao invés de carbonato de amônio em sua solução de síntese. Isso pode ter causado alguma alteração na solução precursora que diminuiu a capacidade de coprecipitação e, por consequência, da massa de produto seco coletado.

A calcinação atuou 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 4.2.

Similarmente ao discutido, a amostra QBa apresentou particularidade de gerar uma variação menor em comparação as outras amostras realizadas e destaca-se por ter utilizado outro composto em sua síntese.

Tabela 4.2 - Variação das massas gerada pela calcinação à 1200°C

Amostras	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Variação (%)
GBa	2,0010	0,9838	50,8346
QBa	2,0040	1,4642	26,9360
NBa	2,0010	1,1873	40,6647

Fonte: Autor

4.1 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 de N₂ e O₂, respectivamente, 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).

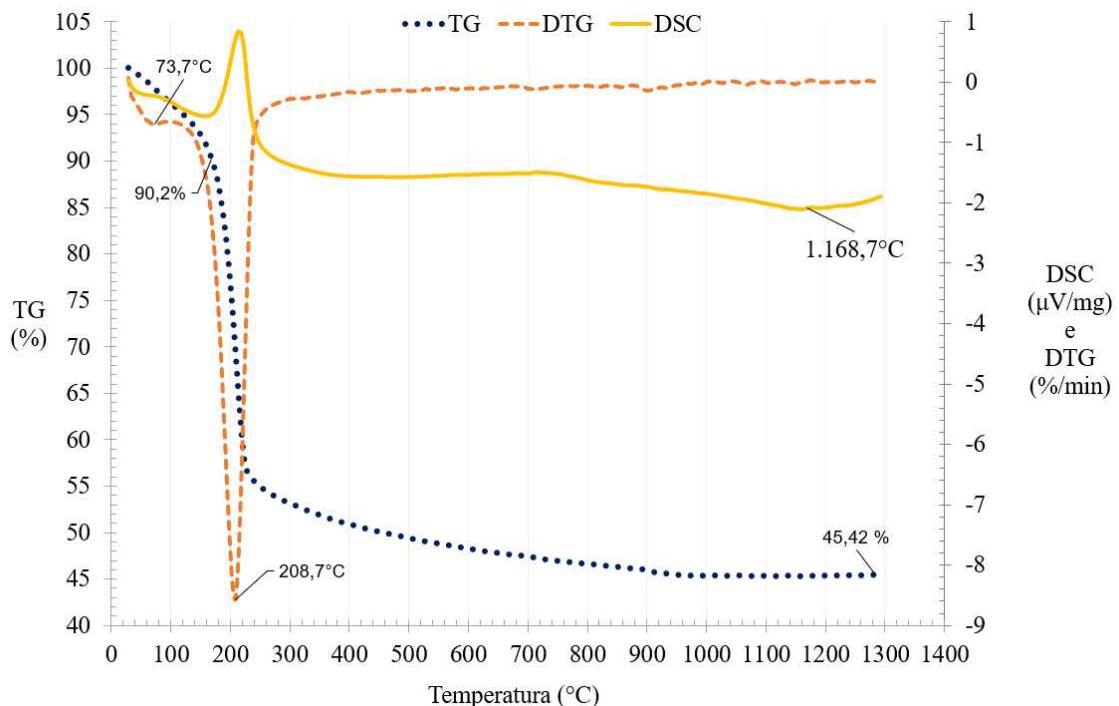
As curvas de comportamento das amostras, GBa, QBa e NBa mostraram diferenças entre eles, conforme Figuras 4.1, 4.2 e 4.3. As análises da curva de TG definem que todos os materiais perderam massa.

Na amostra GBa, Figura 4.1, há pequena variação de massa, em torno de aproximadamente 9% , na faixa de temperatura de 100-200°C, pela temperatura de ocorrência indica a perda de água adsorvida na superfície do material. Na faixa de 200-300°C há perda de 30% de massa caracterizando a decomposição dos carbonatos presentes na amostra na forma de gás CO₂, na faixa de 250-950°C ocorre breve variação de massa podendo indicar a perda de água estrutural.

Na curva do DSC, linha contínua amarela, há um sinal endotérmico na temperatura próxima de 200°C que exibe alteração de energia bem próxima ao sinal apresentado pela curva do DTG (laranja tracejada). Sinais endotérmicos, de acordo com (IONASHIRO, 2005), podem indicar certos tipos de reações de decomposições, transições de fase, desidratações e reduções e sinais exotérmicos indicam algumas reações de decomposição, cristalizações e oxidações.

Isso significa que a perda do carbonato promove a formação de um outro produto distinto, provavelmente, a estrutura do material é 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 ao analisarmos a curva de TG, contudo, apresentando modificações energéticas exotérmicas pela curva DSC que tendem alterar a estrutura cristalina (início de mudança de fase para hexaaluminato) a qual não se finalizou devido ao curto tempo de permanência nesta elevada temperatura.

Figura 4.1 - Análise Termogravimétrica de GBa



Fonte: Autor

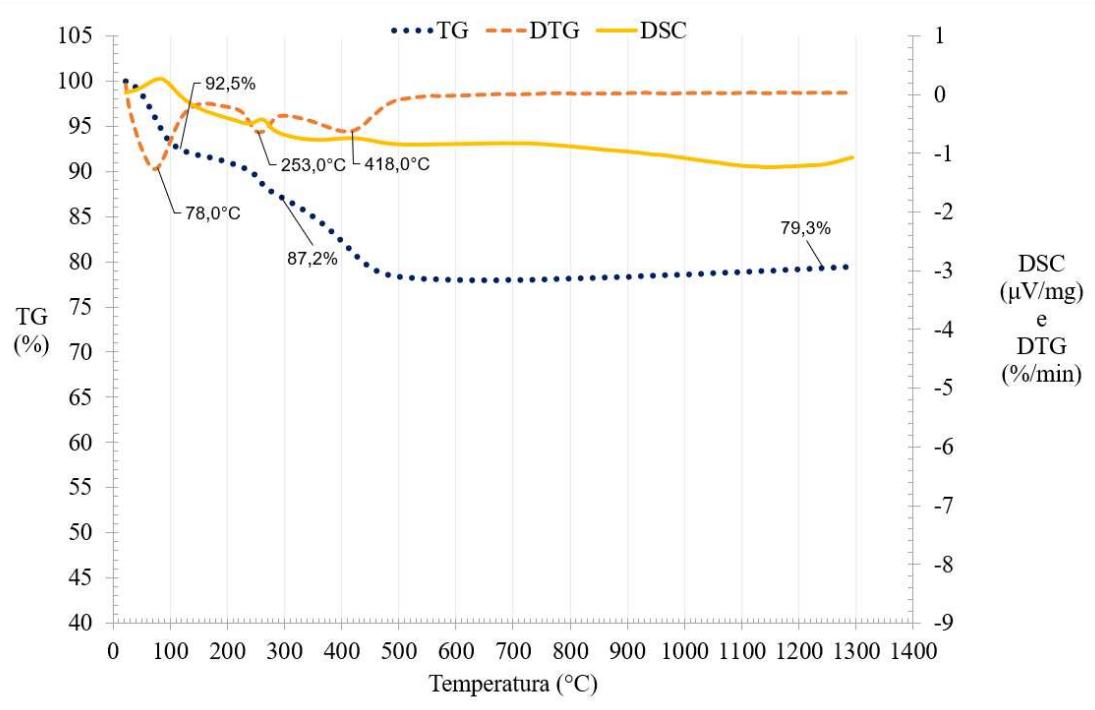
A curva de TG do QBa, Figura 4.2, apresenta faixas de variação de massa que estão em quatro zonas de temperaturas distintas. Na faixa de 80-100°C, apresenta pico de DSC endotérmico e há perda de massa em torno de 7,5% que condiz com a perda de água adsorvida na superfície do material. De 180-260°C e de 280-480°C, apresenta vales de DSC exotérmicos e há perda de massa de 14% indicando a perda de água que se encontra na estrutura do material na forma de hidróxidos.

Ainda na curva de TG, observa-se um pequeno aumento de massa que se inicia em 600°C e que se prolonga até o fim da análise. Confrontando com o resultado do DSC, verifica-se que nesta mesma temperatura ocorre uma queda na curva a partir de 700°C e que se estende até 1100°C quando volta a aumentar. Isto pode ser explicado devido a diversas fases de transição da alumina que vão se transformando até a formação da fase estável, alumina alfa.

A alumina alfa, cuja temperatura de formação está entre 1100°C e 1200°C (MACKENZIE et al., 2000), é a fase mais estável da alumina apresentando áreas específicas muito baixas e picos de difração bem definidos devido a sua alta

cristalinidade. Esses dados são confirmados pelos resultados apresentados pelas análises de fisissorção de nitrogênio e difratograma de raios X.

Figura 4.2 - Análise Termogravimétrica de QBa

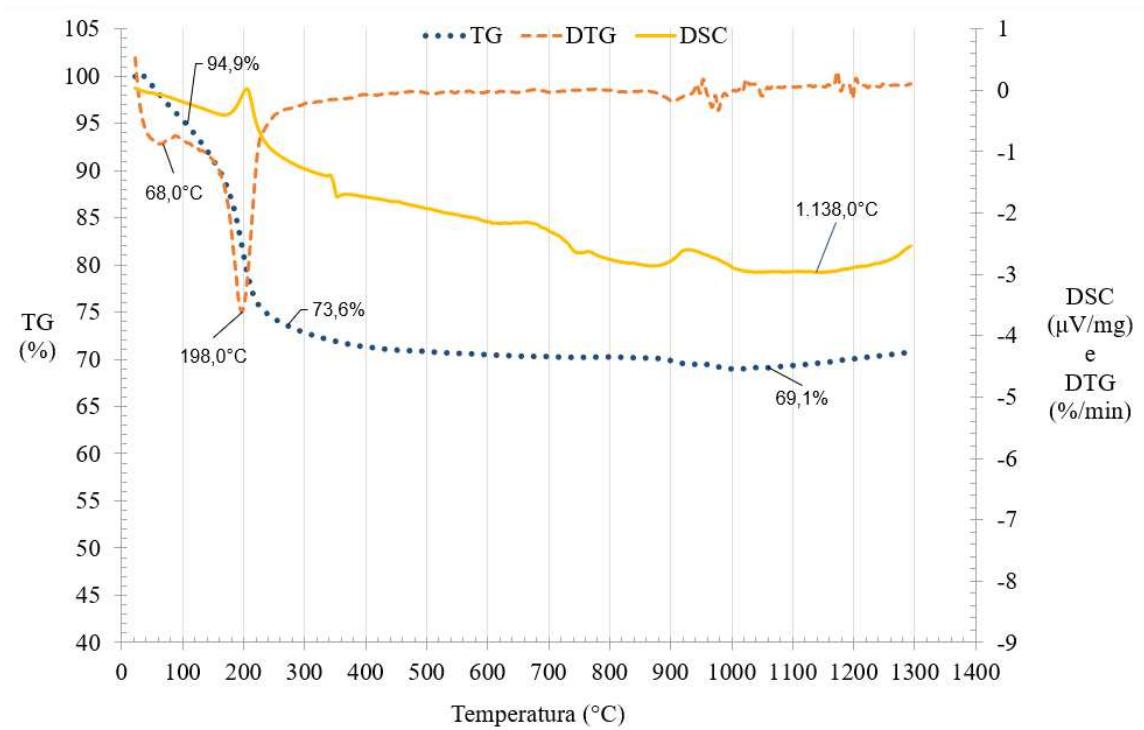


Fonte: Autor

Na curva de TG de NBa, Figura 4.3, há perda de massa até a temperatura de 300°C aproximadamente. Observa-se a eliminação de água na temperatura próxima de 100°C e perda de CO₂ na faixa de 250°C com mudança de cerca de 31% da massa no composto.

Após essas variações de massa, ocorrem 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. Desse modo, pelas análises de termogravimetria realizadas para este material, foi difícil identificar a formação do hexaaluminato. Esta incerteza é sanada pelas demais caracterizações que foram realizadas por outras técnicas utilizadas neste trabalho.

Figura 4.3 - Análise Termogravimétrica de NBa



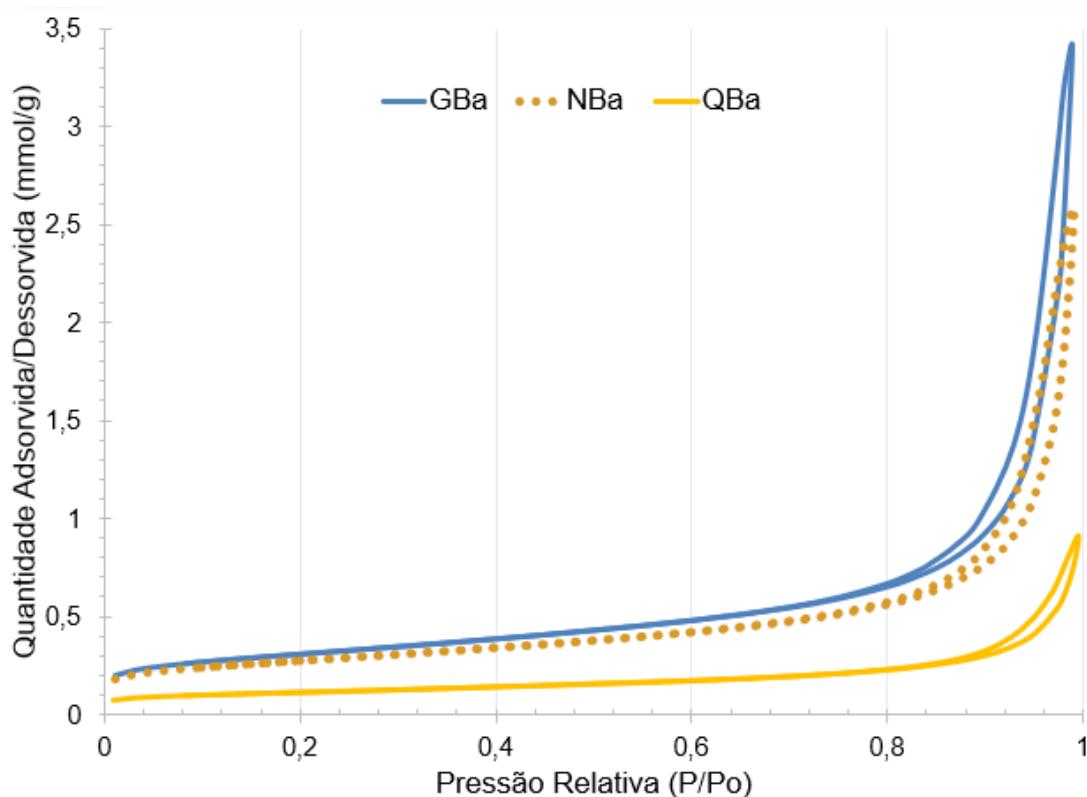
Fonte: Autor

A análise de perda de massa durante todo processo de termogravimetria para cada um dos compostos foi em torno de 54% para GBa, de 24% para QBa e de 31% para NBa. 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 a apresentada por GROPPY et al. (1993), JANA et al. (2014) e ZHANG et al. (2014) em que a obtenção do hexaaluminato está na faixa de 1200°C. As análises de fissão de nitrogênio e difratograma de raios X apresentadas a seguir descrevem resultados que corroboram com a discussão demonstrada pelas curvas de termogravimetria.

4.2 Fissiorção de Nitrogênio

As análises de fissiorção 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 4.4 e 4.5.

Figura 4.4 - Isotermas obtidas na análise por fissiorção de nitrogênio nas amostras GBa, NBa e QBa.



Fonte: Autor

As isotermas das amostras apresentadas na Figura 4.4 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 foi confirmada pelos valores de área específica obtidos. Enquanto o GBa tem área específica de 24,36 m²/g, o NBa tem área de 20,87 m²/g e o QBa tem 8,44 m²/g. Isso foi 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.

Analizando a curva de distribuição de tamanho de poros da Figura 4.5, verifica-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 trabalho.

Percebe-se que pelo comportamento das curvas das análises o GBa e o NBa indicam ser um material de pouca mesoporosidade, conforme indicado na tabela 4.3, devido a intensidade no eixo $dV/d\log(D)$, com diâmetro de poros que se encontram 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.

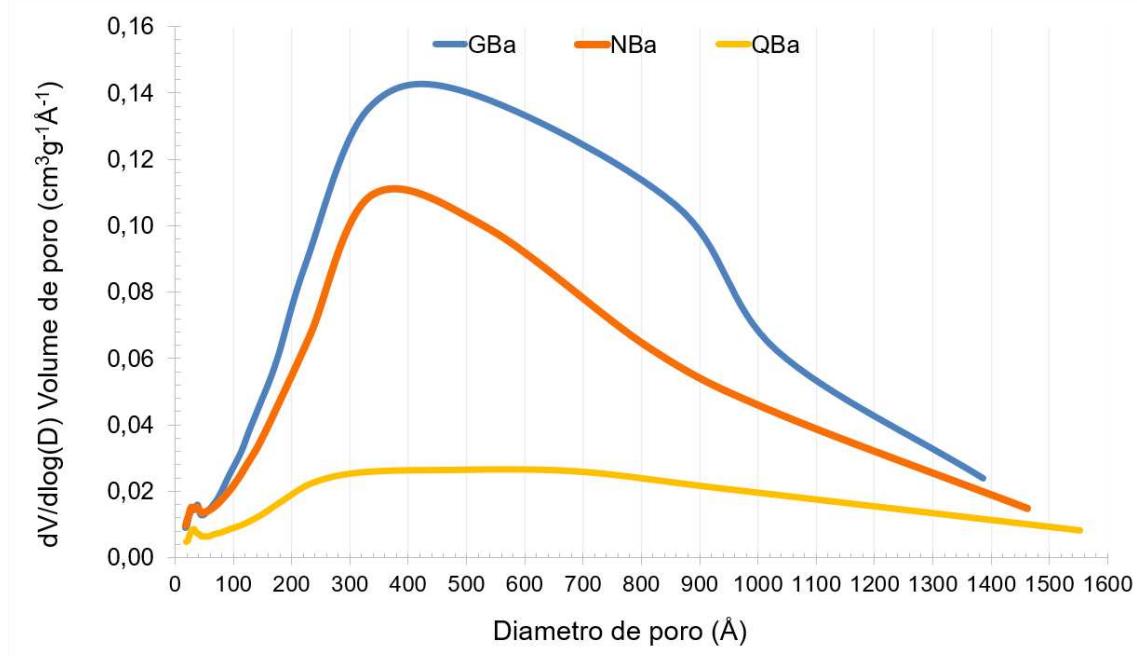
As análises de área específica e volumetria obtidas das amostras GBa, QBa e NBa foram realizadas com poros de diâmetro entre 17 Å e 3000 Å e são representadas na tabela 4.3 a seguir.

Tabela 4.3 – Área específica e volume de poros por amostra

Amostras	Área específica (m^2g^{-1})	Volume de poros (cm^3g^{-1})
GBa	24,36	0,118847
QBa	20,87	0,032131
NBa	8,44	0,090247

Fonte: Autor

Figura 4.5 - Curva de distribuição do tamanho de poros das amostras GBa, NBa e QBa calcinados a 1200°C obtida pela fisssorção de nitrogênio.



Fonte: Autor

Pela curva da Figura 4.5, observa-se que, dentre os compostos avaliados, o produto de síntese com o volume de poros maior foi do material GBa. Portanto, a metodologia de síntese usada para obter o GBa foi a que forneceu melhores resultados para área específica e volume de poros. A análise por difratometria de raios X confirmou a formação do hexaaluminato de bário para o caso GBa.

4.3 Difratometria de raios X

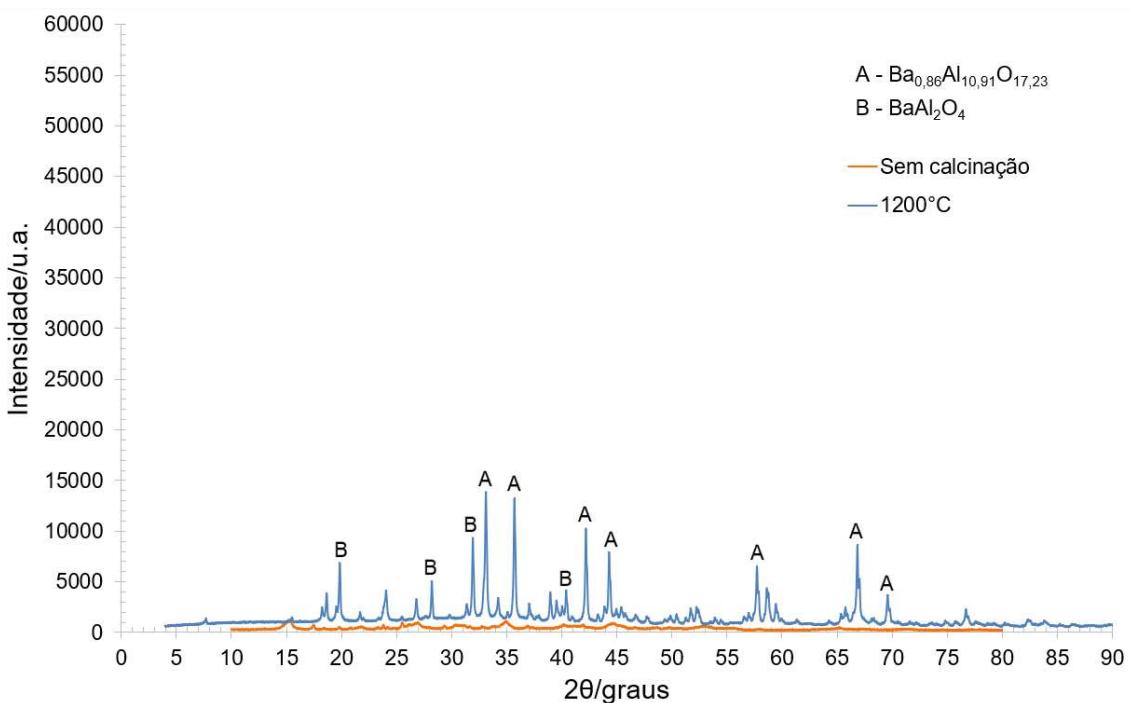
Os difratogramas de raios X foram obtidos para os compostos GBa, NBa e QBa a 1200°C e seus precursores sem calcinação. Conforme apresentado nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8.

As intensidades da Figura 4.6 do composto GBa são atribuídas a ficha ICDD 01-083-0272 mostrando a formação de A como hexaaluminato de bário (composto de maior relevância) e de B como aluminato de bário (em menor proporções) da ficha ICDD 01-073-0202. Isso indica que o método de síntese utilizado por Gao et al. (2012), apesar de promover a formação do hexaaluminato, não incorpora completamente a quantidade de bário inserida no procedimento de síntese, pois,

houve a segregação de bário observado pela formação de aluminato de bário como um subproduto desta reação.

Esta síntese permite obter um material com maior área específica, maior quantidade de hexaaluminato de bário formada pelas análises dos difratogramas de raios X cuja transformação de fase do óxido misto de metais para hexaaluminato de bário ocorre na temperatura próxima de 1200°C conforme demonstrada nas curvas de TG, DTG e DSC.

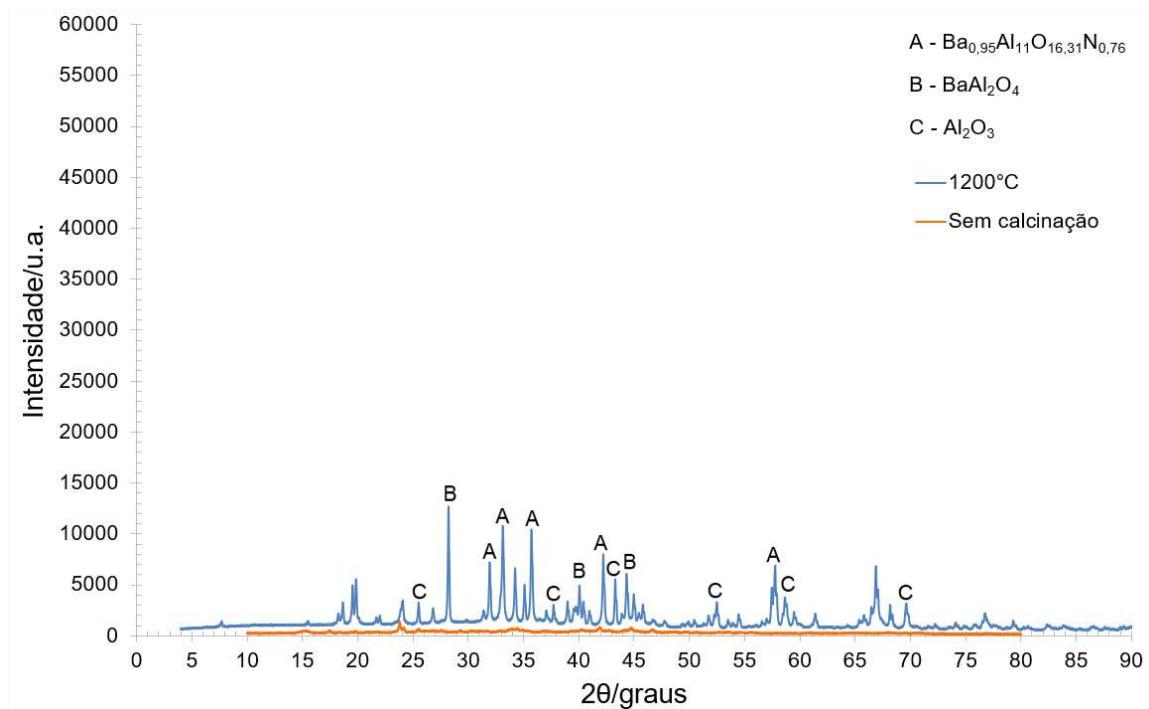
Figura 4.6 - Difratograma de raios X da amostra GBa: 1 – Calcinado a 1200°C e 2 – Sem calcinação.



Fonte: Autor

As intensidades da Figura 4.7 demonstram que na síntese obtida pelo método de Nair et al (2004) há formação de três compostos misturados com $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_{11}\text{O}_{16.31}\text{N}_{0.76}$ (A) de ficha ICDD 00-048-1820, aluminato de bário (B) com ficha de ICDD 01-073-0202 e óxido de alumínio (C) com ficha ICDD 01-075-0782. A presença de um composto nitrogenado na composição do hexaaluminato indica que o procedimento de lavagem não é eficiente para eliminar todo o nitrato proveniente do reagente de partida e não permite a obtenção do hexaaluminato de bário puro e, portanto, não atende aos objetivos almejados.

Figura 4.7 – Difratograma de raios X da amostra NBa: 1 – Calcinado a 1200°C e 2 – Sem calcinação.

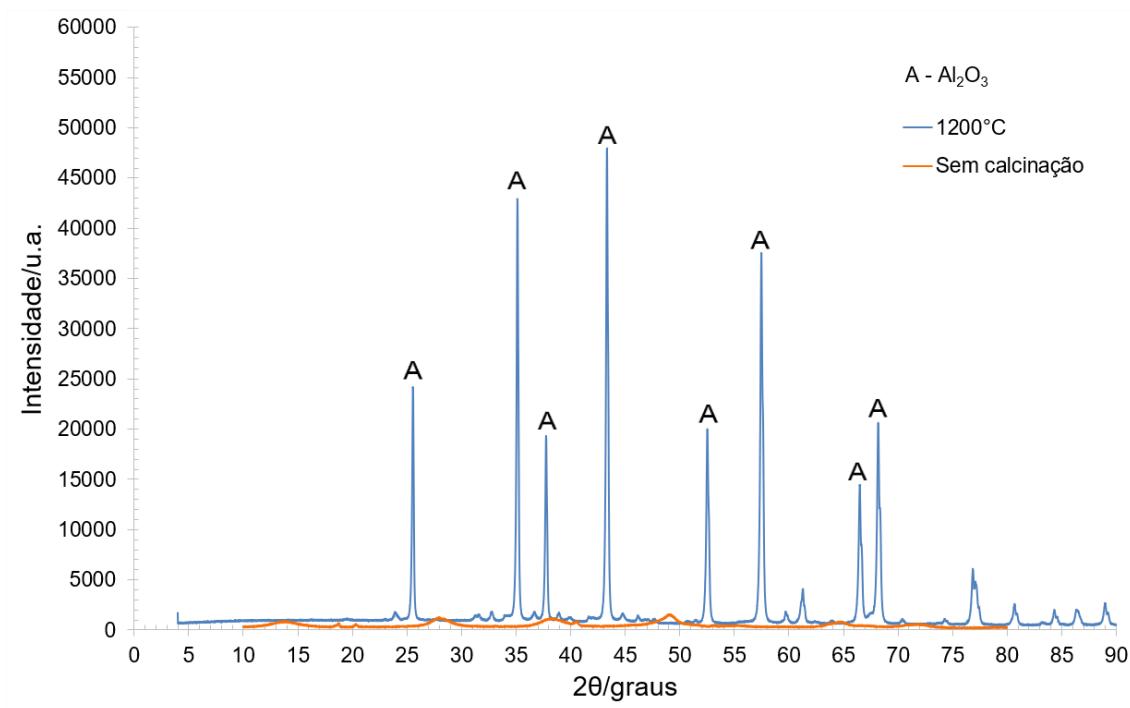


Fonte: Autor

As intensidades da Figura 4.8 são representadas pela ficha ICDD 01-075-0782 que corresponde ao óxido de alumínio (A). A difratometria de raios X mostra que o método de síntese descrito por Quitete não conduz a obtenção de um precursor que facilita a formação de hexaaluminato, mas, sim ao óxido de alumínio.

As intensidades bem definidas indicam que este material é altamente cristalino. Esse fato reforça os valores baixos obtidos na área específica e a baixa intensidade apresentada na curva da distribuição do tamanho de poros da Figura 4.5.

Figura 4.8 - Difratograma de raios X da amostra QBa: 1 – Calcinado a 1200°C e 2 – Sem calcinação.



Fonte: Autor

Nota-se que há formação apenas do óxido de alumínio, conhecido como alumina alfa, que é a fase mais estável. O que explica as variações nas energias observadas na curva do DSC da termogravimetria e elucida o baixo valor de área específica de $8,44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e o difratograma de raios X deste material. Isso condiz com os estudos apontados de JANG et al. (1999), o qual afirma que compostos sintetizados com solução de hidróxido de amônio apresentam menor área superficial.

Ao analisar os dados obtidos pelos difratogramas de raios X, da fisissorção por nitrogênio e das curvas de termogravimetria conclui que dentre os métodos de síntese testados, o descrito no trabalho de QUITETE; BITTENCOURT; SOUZA (2015) não se adequa para os objetivos do trabalho, tendo em vista que, não há a formação de hexaaluminato de bário após calcinação de 1200 °C e o material obtido é o que apresenta pior desempenho quanto a área específica e volume de poros.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que a técnica de síntese tanto de NAIR et al (2004) quanto de QUITETE; BITTENCOURT; SOUZA (2015) não permitem a formação do hexaaluminato de bário.

O método de síntese descrito por GAO et al. (2012) é a melhor metodologia para obtenção do hexaaluminato de bário. Esta síntese permite obter um material com maior área específica, maior quantidade de hexaaluminato de bário formada pelas análises dos difratogramas de raios X cuja transformação de fase do óxido misto de metais para hexaaluminato de bário ocorre na temperatura próxima de 1200°C conforme demonstrada nas curvas de TG, DTG e DSC. Sendo, portanto, o mais promissor para uso em catálise na área aeroespacial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMRI, R.; GIBBON, D.; REZOUCH, T. The design, development and test of one newton hydrogen peroxide monopropellant thruster. **Aerospace Science and Technology**, v. 25, n. 1, p. 266-272, 2013.

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, maio 1996.

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

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, abr. 2009.

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

CALLISTER, W. D., **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. John Wiley & Sons, Inc., 2011

CAI, G.; SUN, W.; FANG, J.; LI, M.; CONG, Y.; YANG, Z. Design and performance characterization of a sub-Newton N₂O monopropellant thruster. **Aerospace Science and Technology**, v. 23, n. 1, p. 439–451, dez. 2012.

CERVONE, A.; TORRE, L.; D'AGOSTINO, L.; MUSKER, A. J.; ROBERTS, G. T.; BRAMANTI, C.; SACCOCCIA, G. Development of Hydrogen Peroxide Monopropellant Rockets. In: 42nd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, Reston, Virigina. **Anais...** Reston, Virigina: American Institute of Aeronautics and Astronautics, jul. 2006.

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, set. 2015.

CIÊNCIA DOS MATERIAIS. Ciência dos Materiais - Capítulo 17 - Sinterização - Tópico 17.1. Introdução.

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, ago. 2012.
- 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, abr. 2007.
- 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, maio 2010.
- 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, nov. 2014.
- 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.
- GROPPY, 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, out. 1993.
- 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, set. 2010.
- 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, ago. 1984.
- 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, nov. 1989.
- JANA, P.; JAYAN, P. S.; MANDAL, S.; BISWAS, K. Effect of seeding on the formation of lanthanum hexaaluminates synthesized through advanced sol gel process. **Journal of Crystal Growth**, v. 408, p. 7–13, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024814006320>>.
- JANG, B. W. L.; NELSON, R. M.; SPIVEY, J. J.; OCAL, M.; OUKACI, R.; MARCELIN, G. Catalytic oxidation of methane over hexaaluminates and

hexaaluminate-supported Pd catalysts. **Catalysis Today**, v. 47, n. 1–4, p. 103–113, 1999.

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, mar. 2005.

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, ago. 2010.

KOUNALAKIS, M. E.; FAETH, G. M. Combustion of HAN-based liquid monopropellants near the thermodynamic critical point. **Combustion and Flame**, v. 74, n. 2, p. 179–192, nov. 1988.

LAASSIRI, S.; BION, N.; DUPREZ, D.; ALAMDARI, H.; ROYER, S. Role of Mn⁺ cations in the redox and oxygen transfer properties of BaM_xAl_{12-x}O_{19-δ} (M = Mn, Fe, Co) nanomaterials for high temperature methane oxidation. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 9, p. 2259, ago. 2013.

LIETTI, L.; CRISTIANI, C.; GROPPY, 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.

LIN, J.; LI, L.; PAN, X.; WANG, X.; CONG, Y.; ZHANG, T.; ZHU, S. Catalytic decomposition of propellant N₂O Over Ir/Al₂O₃ catalyst. **AIChE Journal**, v. 62, n. 11, p. 3973–3981, nov. 2016.

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

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, fev. 1987.

MACHIDA, M.; EGUCHI, K.; ARAI, H. Catalytic properties of BaMAl₁₁O_{19-α} (M = Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) for high-temperature catalytic combustion. **Journal of Catalysis**, v. 120, n. 2, p. 377–386, dez. 1989.

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, dez. 1995.

MACKENZIE, K. J. D.; TEMUUJIN, J.; SMITH, M. E.; ANGERER, P.; KAMESHIMA, Y. Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite (γ -AlOOH) and γ -Al₂O₃. **Thermochimica Acta**, v. 359, n. 1, p. 87–94, 2000.

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.

MENG, W.; Wei, L.; Tao, Y.; Feng, W. Synthesis of Li[Li_{0.13}Mn_{0.464}Ni_{0.203}Co_{0.203}]O₂ Cathode Material by Hydrothermal Treatment Method. **International Journal of Materials Science and Applications**, v. 5, n. 3, p. 136, 2016.

MCGUIRE, N. E.; SULLIVAN, N. P.; KEE, R. J.; ZHU, H.; NABILITY, J. A.; ENGEL, J. R.; WICKHAM, D. T.; KAUFMAN, M. Hexaaluminate catalysts for fuel reforming. In: Proceedings of the 6th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering, and Technology, **Anais**...American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 22 jun. 2008.

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, dez. 2004.

OKAMOTO, S. **DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATALÍTICOS PARA DECOMPOSIÇÃO DO N 2 O PARA APLICAÇÕES AEROESPACIAIS**. 2015. Instituto Nacional de Pesquisa Espacial, 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 2019

OMMEN, C.; RAJARAMAN, S.; CHANDRU, R. A.; RAJEEV, R. **Catalytic Decomposition of Hydroxylammonium Nitrate Monopropellant**. [s.l: s.n.].

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.

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**. 2018. Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

PÉREZ-RAMÍREZ, J.; SANTIAGO, M. Metal-substituted hexaaluminates for high-temperature N₂O abatement. **Chem. Commun.**, n. 6, p. 619–621, jan. 2007.

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**, [s.d.]

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.

ROTH, W. L.; REIDINGER, F.; LAPLACA, S. **Physics of Superionic Conductors**. [s.l]: s.n.]

SAHU, P. K.; KULKARNI, B. D.; KHOMANE, R. B.; PARDHY, S. A.; PHALGUNE, U. D.; RAJMOHANAN, P.; PASRICHA, R. Barium hexaaluminate nanowiskers synthesized by novel sol–gel process in reverse micellar media. **Chemical Communications**, v. 3, n. 15, p. 1876–1877, 2003.

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, jul. 2008.

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, jul. 2009.

SANTIAGO, M.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decomposition of N₂O over Hexaaluminate Catalysts. 2007.

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, jun. 2003.

SI, W.; SK, K.; JM, S. Effect of Water Content in the Precursor Solution on the Catalytic Property and Stability of Sr_{0.8}La_{0.2}MnAl₁₁O₁₉ High-Temperature Combustion Catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 18, n. 3–4, p. 317–324, 1998. Disponível em:
[<https://www.eric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=22320>](https://www.eric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=22320).

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.

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

TANIOU, P.; ZIAKA, Z.; VASILEIADIS, S. **Catalytic Decomposition of N₂O: Best Achievable Methods and Processes.** [s.l]: s.n.].

TENG, F.; MAN, Y.; LIANG, S.; BUERGEN, G.; ZHU, Y.; HAN, W.; XU, P.; XIONG, G.; TIAN, Z. Crystal structure stability and catalytic activity of magnetoplumbite (MP) catalyst doped with Mn and Mg. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 52–54, p. 4806–4812, 2007.

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, nov. 2009.

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, abr. 2016.

WANG, J. C. On the charge compensation mechanism in β-alumina. **The Journal of Chemical Physics**, v. 73, n. 11, p. 5786–5795, 1980.

WANG, W. L.; OH, B. Y.; PARK, J. Y.; KI, H.; JANG, J.; LEE, G. Y.; GU, H. B.; HAM, M. H. Solid-state synthesis of Ti₂Nb₁₀O₂₉/reduced graphene oxide composites with enhanced lithium storage capability. **Journal of Power Sources**, v. 300, p. 272–278, 30 dez. 2015.

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, jul. 2006.

WERNIMONT, E. J.; VENTURA, M. C.; GRUBELICH, M. C.; VAUGHN, M. R.; ESCAPULE, W. R. Low Temperature Operation of Hydrogen Peroxide Gas Generators: Verification Testing & Possible Applications. (The American Institute of Aeronautics and Astronautics, Ed.) In: Denver. **Anais...** Denver: 7th International Energy Conversion Engineering Conference, 2009.

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, out. 2007.

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, out. 2001.

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

ZAKIROV, V.; SWEETING, M.; LAWRENCE, T.; SELLERS, J. Nitrous oxide as a

rocket propellant. **Acta Astronautica**, v. 48, n. 5–12, p. 353–362, 1 mar. 2001.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0094576501000479>>. Acesso em: 16 maio. 2019.

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, jan. 2014.

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, abr. 2007.

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, dez. 2011.