

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Óxido de Ferro para aplicação em Grão Propelente Sólido.

Bolsista: Paula Cristina Gomes Fernandes

Orientador(a): Hervé Layet Riette

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2017 a Julho de 2018

### Resumo

O emprego de micropartículas de óxido de ferro como catalisadores de queima é muito comum na área de propulsão aeroespacial. Porém, a sua substituição por nanopartículas se mostra muito mais promissora. Nesse contexto, este trabalho busca avaliar o processo de obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão, e comparar as características das partículas obtidas com as do óxido de ferro comercial. As caracterizações se referem à composição química por FT-IR, cristalinidade por DRX e morfologia e tamanho das partículas por MEV-FEG. Os resultados indicam que a técnica avaliada é promissora, e as nanopartículas obtidas apresentam a mesma composição e cristalinidade similar ao do óxido de ferro comercial.

### 1. Introdução

A indústria aeroespacial investe em pesquisa e desenvolvimento de novas formulações que melhorem o desempenho dos grãos propelentes utilizados em motores-foguetes. Um dos importantes estudos a cerca desse contexto, é a atividade catalítica de óxidos metálicos no aumento da taxa de queima do motor [1-3] e na degradação do oxidante perclorato de amônio (AP) [1-4]. A eficácia do óxido de ferro como catalisador e seu baixo custo tem sido os principais motivos para o seu largo emprego em propelentes [5-6] e a eficiência de combustão do motor. A comparação das nanopartículas de óxido de ferro com as micropartículas correspondentes, tem apresentado vantagens, tal como a maior área superficial e, conseqüentemente, maior interação entre as superfícies [7].

Materiais em escala nanométrica podem ser aplicados em diversas áreas, tais como: biomedicina, pigmentos para tinta, dispositivos de armazenamento de dados, vedações e ferrofluidos etc [8]. A obtenção do material pode ser feita por diversos métodos, tais como: moagem, spray-chilling, fase gasosa, sonoquímico e sol-gel [8]. Entre elas se destacam ainda: o método por precipitação, devido à sua simplicidade e produtividade [9,10], e por microemulsão, devido à possibilidade de controle da morfologia e tamanho das partículas [1,11].

Uma microemulsão, do tipo água em óleo (A/O), baseia-se na dispersão de uma fase aquosa em um solvente orgânico, auxiliada por um tensoativo responsável por diminuir a tensão interfacial entre as fases. O tensoativo é um composto químico formado por uma parte apolar composta por uma cadeia carbônica – denominada calda, e uma parte polar – denominada cabeça. Nessa estrutura, a calda apresenta um perfil hidrofóbico tendendo a se voltar para a fase orgânica, enquanto que a cabeça, hidrofílica, tende a se voltar para a fase aquosa. Normalmente, utiliza-se também um co-tensoativo, geralmente um álcool de cadeia curta, para auxiliar na redução da tensão interfacial [12]. Dessa forma, considerando a microemulsão do tipo A/O, apresentada neste trabalho, o tensoativo é responsável por se organizar no sistema de modo a formar micelas intumescidas com uma solução aquosa (gotículas), como apresentado na Figura 1, no interior das quais ocorrem as reações quando duas gotículas de natureza distintas coalescem na microemulsão:

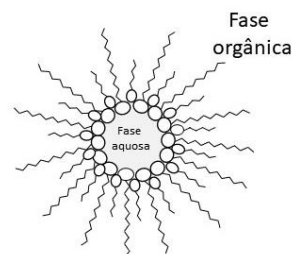


Figura 1. Representação da gotícula formada na Microemulsão.

Microemulsões são sistemas coloidais termodinamicamente estáveis, no qual os reagentes, devido as suas estruturas moleculares, se organizam espontaneamente. O que pode ser representado pela variação negativa da energia livre de Gibbs (G) expressa pela Equação 1, definida por Silva e colaboradores [13]. Nessa equação, as variáveis correspondem a: tensão superficial na interface água-óleo ( $\gamma$ ), área superficial (A), temperatura (T) e entropia (S):

$$\Delta G = \gamma \Delta A - T \Delta S$$

Equação 1

A variação da energia livre de Gibbs é sempre negativa em processos de formação de microemulsões devido ao grande aumento de entropia que acompanha esse processo. Por outro lado, há ainda um aumento da área superficial nesse processo, o que torna a tensão interfacial um importante fator na orientação da termodinâmica da microemulsão. No entanto, a influência desse fator é reduzida por meio do emprego de tensoativos e co-tensoativos [13].

O objetivo deste trabalho é a avaliação do método de obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão, a partir da comparação de certas características dessas partículas, tais como a composição química, estrutura cristalina, morfologia e tamanho das partículas, com as do óxido de ferro comercial.

## 2. Materiais e Métodos

Dois métodos foram avaliados preliminarmente a fim de se definir o método mais adequado para ser empregado para a obtenção das nanopartículas de óxido de ferro. Um dos métodos consiste na técnica de microemulsão, descrito por Maria Tereza e colaboradores [11], e o outro método consiste na precipitação, descrito por Priscila e Colaboradores [9]. As amostras obtidas pelos dois métodos foram caracterizadas a partir da sua estrutura química, cristalinidade e morfologia das partículas. Por meio dos resultados dessas análises, conclui-se que a técnica mais adequada é o da microemulsão, visto que os resultados parciais obtidos com as amostras por precipitação apresentavam baixa cristalinidade e morfologia indefinida. Dessa forma, para a preparação das microemulsões foram utilizados os materiais descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Reagentes utilizados para microemulsão.

Microemulsão	Reagente	Concentração (%massa)	Marca
ME1	TRITON X-100	23,7	(>98%, Vetec)
	Hexanol	7,3	(P.A., Dinâmica)
	Ciclohexano	56,1	(P.A., Vetec)
	TEOS	0,4	(P.A., Aldrich)
	Solução Fe <sup>3+</sup>	12,5	*

ME2	TRITON X-100	24,1	(>98%, Vetec)
	Hexanol	7,5	(P.A., Dinâmica)
	Ciclohexano	56,8	(P.A., Vetec)
	Solução de NH <sub>4</sub> OH	11,6	**

\* Cloreto de Ferro III hexahidratado (>99%, Merck), solução 0,20 mol/L

\*\* Hidróxido de Amônio (P.A., Synth) NH<sub>4</sub>OH a 25% (m/m)

A síntese foi realizada a partir de duas microemulsões denominadas ME1 e ME2, preparadas separadamente, acrescentando em um béquer um reagente por vez, e submetendo à agitação magnética por 15 minutos cada. Após a preparação das duas microemulsões, ME2 foi gotejada em ME1, sob agitação, com o auxílio de uma bomba dosadora da marca Syrris modelo ASP-020, com vazão de 800  $\mu$ L/min, conforme esquematizado na Figura 2:

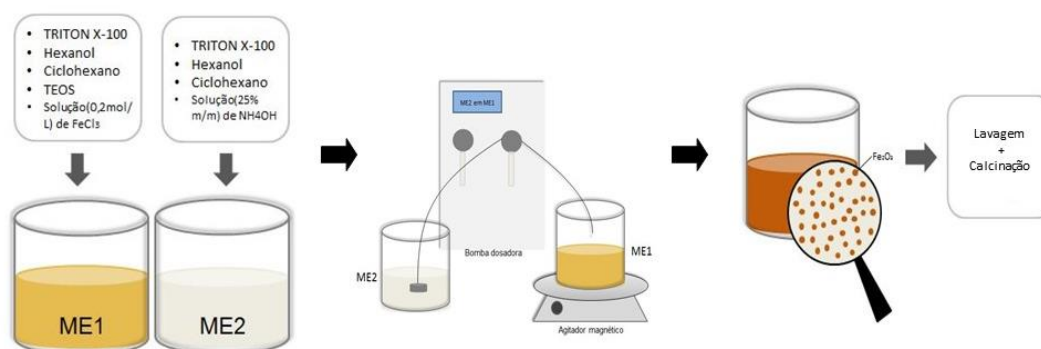


Figura 2. Esquematização da formação de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão.

Após a síntese, as amostras foram deixadas abertas para evaporação parcial dos reagentes e, em seguida, lavadas três vezes com acetona em ciclos de agitação magnética e centrifugação a 4000 rpm por 10 minutos em uma centrífuga Jouan modelo C3i. O excesso de sobrenadante foi removido e as amostras permaneceram em frasco aberto para que a acetona evaporasse com o restante dos solventes. Em seguida, as amostras foram mantidas em uma estufa MKOD EL 402/8 da marca ELETROLAB a 90°C para secagem. A calcinação das partículas foi realizada com uma elevação da temperatura em rampa, a fim de que a eliminação dos componentes orgânicos da amostra não ocorresse de forma brusca, ou seja: 30 minutos a 400°C e 1 hora a 500°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em uma mufla EDG

modelo EDGCON 3P. As partículas foram maceradas em almofariz de ágata para caracterizações.

## 2.1 Caracterização

A avaliação da composição química das amostras foi feita por Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), conduzida por meio de um Espectrômetro FT-IR PerkinElmer Spectrum One na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . A técnica de transmissão por pastilha de KBr a 25 °C, com 48 % de umidade e com 20 varreduras foi empregada para cada amostra com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

A caracterização da fase cristalina das amostras foi feita por análise de DRX com o equipamento PANalytical Empyrean (40 kV e 40 mA), utilizando uma fonte pontual de raios ( $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ).

Para morfologia e o tamanho de partículas foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento LEO 435 VPi, e Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (MEV-FEG) no microscópio TESCAN modelo Mira 3.

Para estudo comparativo, partículas de óxido de ferro comercial, sintetizado no LASI, foram caracterizadas nas mesmas condições.

## 3. Resultados

A composição química da amostra de nanopartículas sintetizada por microemulsão bem como do óxido de ferro comercial foi analisada por FT-IR e os espectros são apresentados na Figura 2. É possível observar, em ambos os espectros, as bandas nas regiões de 3440  $\text{cm}^{-1}$  e 1630  $\text{cm}^{-1}$  referentes à absorção de OH proveniente da umidade atribuída à pastilha de KBr utilizada na preparação da amostra. Segundo Campos e colaboradores [1], a região espectral característica da absorção dos óxidos metálicos é em torno de 684 a 462  $\text{cm}^{-1}$ , apresentada em destaque na Figura 3, tornando as bandas em torno de 540  $\text{cm}^{-1}$  e 460  $\text{cm}^{-1}$  características dos materiais analisados.

A banda na região de 1087  $\text{cm}^{-1}$  da amostra de nanopartículas preparada por microemulsão é característica do estiramento de grupos Si-O-Si, devido ao encapsulamento das partículas

com TEOS. O agente encapsulante (TEOS) é utilizado a fim de diminuir a interação na superfície das partículas, auxiliando na redução de aglomerados.

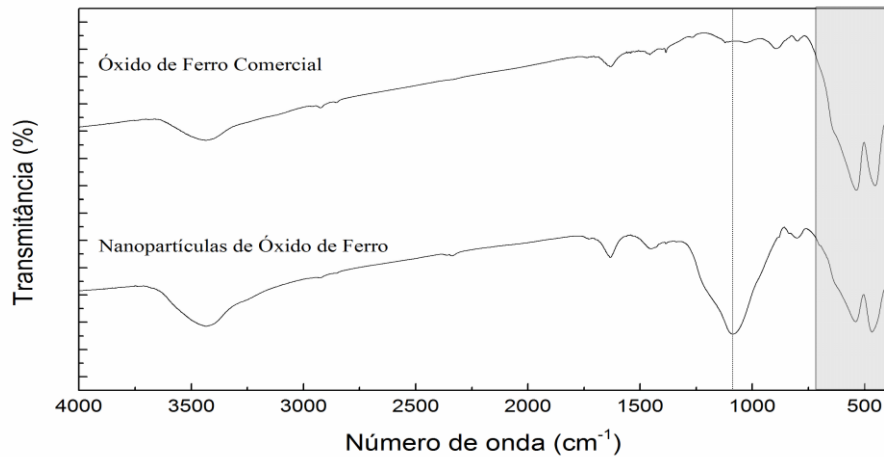


Figura 3. Espectros de FT-IR comparativo entre as amostras de Óxido de Ferro Comercial e Nanopartículas de Óxido de Ferro.

Na Figura 4, são apresentados os difratogramas das amostras de óxido de ferro. A amostra de nanopartícula de óxido de ferro não apresentou picos intensos, no entanto, Maria Tereza e colaboradores sugerem que o tamanho reduzido das partículas, associada à baixa cristalinidade do material, dificultam a observação dos picos cristalográficos [11]. Os dois picos principais, destacados pelas linhas pontilhadas, que coincidem entre as amostras: em 33,22°, característico da fase cristalina hematita e em 35,75°, característico da magemita, relacionados à cristalização do material após o tratamento térmico, estão definidos na Figura 4:

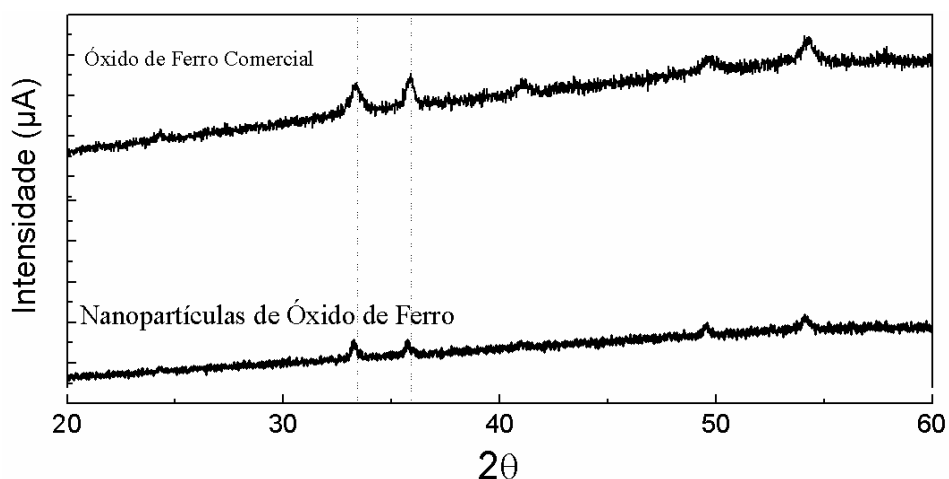


Figura 4. Difratomogramas comparativo entre amostras de óxido de ferro comercial e nanopartículas de óxido de ferro.

Os picos cristalográficos e as bandas de FT-IR estão descritos na Tabela 2 juntamente com as respectivas fases cristalográficas, com base nos estudos de Maria Tereza e colaboradores [11]:

Tabela 2. Relação entre picos cristalográficos de DRX e bandas de absorção de FT-IR

Posições dos Picos ( $2\theta$ )	Banda de FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fase Cristalográficas
33,22°	540	Hematita
35,75°	460	Magemita

Na Figura 5, são apresentadas as micrografias do óxido de ferro comercial e das nanopartículas de óxido de ferro, realizadas por MEV-FEG:

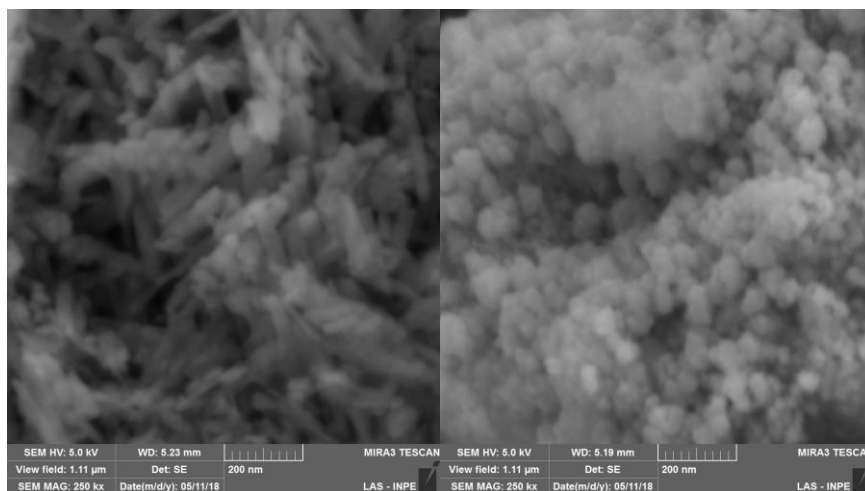


Figura 5. Micrografias MEV-FEG com aumento de 250K x das amostras de óxido de ferro comercial (esquerda) e nanopartículas de óxido de ferro (direita).

De acordo com as micrografias obtidas, observa-se que as partículas de óxido de ferro comercial apresentam morfologia irregular majoritariamente no formato de agulhas, já as partículas sintetizadas por microemulsão apresentam morfologia arredondada e distribuição de tamanhos em aproximadamente 50 nm de diâmetro. As partículas sintetizadas apresentam tamanhos e morfologias adequadas, no entanto elas também apresentam aglomeração que

pode ser mais bem evidenciado na Figura 6, em uma imagem de MEV com aumento de 25K x.

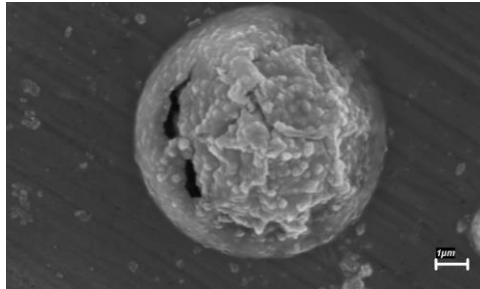


Figura 6. Micrografia de MEV com aumento de 25K x das partículas de óxido de ferro obtidas por microemulsão.

Materiais particulados em escala nanométrica têm forte tendência à aglomeração devido às forças intermoleculares (van der Waals) que atuam entre essas partículas. Por outro lado, o movimento browniano aumenta com a diminuição do tamanho dessas partículas, tendendo a intensificar as forças atrativas e, conseqüentemente, a aglomeração do material. Para se reduzir significativamente essa tendência, é preciso gerar barreiras potenciais no sistema [14]. A utilização do TEOS na técnica de microemulsão tem como objetivo minimizar a atração estérica entre as partículas. [14]

Estudos mais aprofundados devem ser realizados para diminuir a aglomeração das partículas quando utilizadas em formulação de propelentes.

#### **4. Próximas Etapas**

A partir dos resultados obtidos, os próximos estudos serão voltados para a otimização do processo de síntese por microemulsão, a sua lavagem e o estudo da aglomeração e dispersão das partículas. Além disso, a utilização dessas partículas em amostras de propelentes sólidos produzidos no IAE, a fim de se verificar o desempenho desse tipo de catalisador em escala nanométrica.

#### **5. Conclusões**



Na busca por melhor desempenho catalítico na taxa de queima de propelentes, nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas por microemulsão, visando conferir características mais favoráveis em relação ao óxido de ferro comercial. As caracterizações mostraram que as partículas sintetizadas apresentaram todas as bandas de absorção características do material. Observou-se, também, uma perda na cristalinidade do material quando comparado ao óxido de ferro comercial. Os resultados mostraram que as partículas estão dentro da escala de tamanho desejada, além de possuírem uma morfologia arredondada, o que contribui para a fluidez do propelente tanto na preparação quanto no carregamento no motor foguete. No entanto, as caracterizações mostraram que o material apresenta aglomerações indesejadas, que são comuns em materiais em escala nano, mas que necessitam ser eliminadas a fim de aumentar a sua eficácia como catalisador.

## 6. Divulgação dos Resultados

Os resultados preliminares desta pesquisa foram apresentados e publicados nos anais do V SiCEMat (Simpósio de Ciência e Engenharia de Materiais) em um trabalho intitulado “Síntese e Caracterização de nanopartículas de óxido de ferro para aplicação em grão propelente sólido” escrito por Paula Cristina Gomes Fernandes, Kamila Pereira Cardoso, Elizabete Yoshie Kawachi, Márcio Yuji Nagamachi e Hervé Layet Riette.

## 7. Referências

- [1] CAMPOS, E. A.; CORTEZ, T.; KAWACHI, Y. Chemical and Textural Characterization of Iron Oxide Nanoparticles and Their Effect on the Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate. p. 860–866, 2015.
- [2] MA, Z.; LI, F.; BAI, H. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AP composite particles on thermal decomposition of AP and on burning rate of the composite propellant. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, v. 31, n. 6, p. 447–451, 2006.
- [3] KOROBENICHEV O. P., KOVALENKO K. K., LESNIKOVICH A. I. Investigation of Effect of Oxide and Organometallic Catalysts on Thermal Decomposition and Combustion of a Model Ammonium Perchlorate – Polymer System. *Combustion, Explosion, Shock Waves*, v. 13, p. 468-474, 1977.
- [4] JOSHI, S. S.; PATIL, P. R.; KRISHNAMURTHY, V. N. Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate in the Presence of Nanosized Ferric Oxide. *Defence Science Journal*, v. 58, n. 6, p. 721-727, 2008.
- [5] OEHLSCHLAEGER, M. A. et al. Iron Nanoparticle Additives as Burning Rate Enhancers in AP / HTPB Composite Propellants. *Propellants Explos. Pyrotech.* n. 40, 253-259, 2015.



- [6] BAKHMAN N. N., NIKIFOROV, V. S., AVDVUNIN, V. L., FOGELZANG, A. E. and KICHIN, Yu. S. Catalytic Effect of Ferrous Oxide on Burning Rate of Condensed Mixtures. *Combustion and Flame*, v. 22, p. 77-87, 1974.
- [7] FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. DO C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.
- [8] MOHAPATRA, M. and ANAND, S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides - a review. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, v. 2, n. 8, p. 127-146, 2010.
- [9] BERGMANN, C. P. Obtention by Coprecipitation and Magnetic Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Coated with Surfactants Abstract Synthesis and Characterization. p. 1–4, 2015
- [10] CRUZ, L.S., SCIENA, C.R., CORREA, D. S., e PARIS, E. C. Síntese por coprecipitação de nanopartículas de hidroapatita e óxido cúprico para aplicação no agronegócio. *Siagro-2014*, p. 439-442, 2014.
- [11] FERNANDES, M. T. C. e KAWACHI, E.Y. Influência da Quantidade de Amônio na Síntese de Nanopartículas de Óxido de Ferro por Microemulsão. *Quim. Nova*, vol. 33, n. 6, p. 1242-1246, 2010.
- [12] ROSSI, C. G. F. T. et al. Micruemulsões: Uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial., *as. Rev. Univ. Rural.*, v. 26, p. 45–66, 2007.
- [13] SILVA, J. D. F.; SILVA, Y. P.; PIATNICKI, C. M. S.; BÖCKEL, W. J.; MENDONÇA, C. R. B. Microemulsões: Componentes, características, potencialidades em química de alimentos e outras aplicações. *Quím. Nova*, v. 38, n. 9, p. 1196-1206, 2015.
- [14] KAMIYA, H. and IJIMA, M. Surface modification and characterization for dispersion stability of inorganic nanometer-scaled particles in liquid media. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 11, 2010.