UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUÍS GUSTAVO FERRONI PEREIRA

Efeito da estrutura de espinélios mistos de cobalto e manganês na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio para aplicação em propulsores de satélites

Lorena

2017

LUÍS GUSTAVO FERRONI PEREIRA

Efeito da estrutura de espinélios mistos de cobalto e manganês na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio para aplicação em propulsores de satélites

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados

Orientador: Dr. Ricardo Vieira

Versão Corrigida

Lorena

2017

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)

Pereira, Luís Gustavo Ferroni

Efeito da estrutura de espinélios mistos de cobalto e manganês na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio para aplicação em propulsores de satélites / Luís Gustavo Ferroni Pereira; orientador Ricardo Vieira - Versão Corrigida. - Lorena, 2018.

137 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. 2018

1. Catalisadores. 2. Espinélios. 3. Cinética química. 4. Peróxido de hidrogênio. 5. Propulsão. I. Título. II. Vieira, Ricardo, orient.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus, minha fortaleza e meu guia. A Ele, agradeço por mais essa experiência de vida, pelos amigos que colocou em meu caminho, por me iluminar, por todas as bênçãos que tem derramado sobre mim e, acima de tudo, por me dar perseverança para seguir com meus objetivos e não desanimar nos momentos de dificuldade.

Aos meus pais, Maria Vera e Luís Ricardo, agradeço pelo amor, pelo carinho e pelo apoio incondicional que sempre me dedicaram. A eles devo não só minha vida, mas meu caráter, minha educação, minha vontade de vencer. São eles os exemplos de humildade, dedicação e honestidade nos quais sempre procurei me espelhar. Minha vida acadêmica me afastou do convívio diário com meus pais, mas as suas orações, seus ensinamentos e o seu amor estão comigo diariamente. Espero que algum dia eu possa ser, para meus filhos, o modelo de honra, caráter e retidão que eles sempre foram para mim.

À minha irmã, Simone, agradeço pelo amor, pelo carinho e pela amizade que sempre teve comigo e por poder estar com meus pais, dando todo o suporte necessário, nos momentos em que não me é possível.

Aos meus amigos, Leandro, Leonardo, André, Rafael, William, Marcio e Sayuri, agradeço não só pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho, mas também pela amizade e pela companhia que tornaram a rotina e o ambiente de trabalho muito mais agradáveis.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP e ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), por fornecer as condições necessárias à realização deste trabalho e aos colegas do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (Isaías, Adriana, Sabrina, Larissa e Pedro) pela amizade e solicitude.

À empresa Peróxidos do Brasil Ltda. agradeço por fornecer o peróxido de hidrogênio utilizado neste trabalho.

À FAPESP, agradeço por todo o financiamento do projeto e pela bolsa concedida (Processo nº 2014/22027-0). Ao longo da vida acadêmica enfrentamos muitas dificuldades, especialmente financeiras. Estar amparado pela FAPESP foi fundamental para que o presente trabalho pudesse ser desenvolvido.

Aos professores Dr. Turíbio Gomes Soares Neto, Dr. Fernando de Souza Costa e Dr. Paulo Atsushi Suzuki agradeço por me auxiliarem no desenvolvimento do trabalho, seja tirando dúvidas e dando sugestões como também emprestando equipamentos e materiais de laboratório.

Agradeço a todos os professores que passaram em minha vida. À cada um deles devo parte da minha formação e, inspirado por muitos (inclusive por minha mãe), escolhi a carreira docente como profissão. Peço a Deus para que eu possa ser, para muitos alunos, a inspiração e o exemplo que muitos de meus professores foram para mim.

Por fim, gostaria de agradecer ao meu orientador, Dr. Ricardo Vieira, não só por me acolher como aluno, mas por me receber como amigo. Em todos esses oito anos de convivência, sempre contei com sua confiança, paciência, compreensão e comprometimento. Agradeço a Deus por colocá-lo em minha vida. Muitos de seus conselhos foram de grande importância para meu crescimento pessoal e profissional. Pretendo poder continuar desfrutando de sua amizade, sua sapiência e seus conselhos, mesmo que minha vida profissional me conduza a rumos distantes.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Meu agradecimento mais profundo não poderia ser dedicado à outra pessoa que não fosse a minha esposa, Cláudia. É ela a minha melhor amiga, meu porto seguro, minha companheira. Nos momentos de desânimo, conto com seu incentivo. Nos momentos de felicidade, conto com sua alegria. Nos momentos de dúvida, conto com sua fé. Nos momentos de tristeza, de abatimento, conto com seu carinho, com seu pensamento sempre positivo. Seu amor incondicional me dá forças para enfrentar, com perseverança, os desafios e as dificuldades que a vida me apresenta. Ela, presente que Deus me deu, é um dos motivos pelos quais procuro me tornar hoje, uma pessoa melhor do que fui ontem. Sou grato por sua compreensão nos momentos difíceis, pela sua paciência, pela sua dedicação, pelo seu carinho, por cada sorriso e por cada momento ao seu lado.

RESUMO

PEREIRA, L. G. F. Efeito da estrutura de espinélios mistos de cobalto e manganês na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio para aplicação em propulsores de satélites. 2017. 137 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de materiais catalíticos à base de espinélios de cobalto e manganês, para serem empregados como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 90%, em massa, proporcionando múltiplas partidas a frio em um micropropulsor de satélites a monopropelente. Os materiais foram avaliados, preliminarmente, na decomposição espontânea do H_2O_2 (teste da gota). Este teste permitiu selecionar os materiais que proporcionaram uma decomposição do H_2O_2 90% mais rápida e vigorosa, com um baixo tempo de indução. Os materiais catalíticos selecionados no teste da gota foram avaliados em um micro reator de leito fixo, que permitiu determinar a composição e a granulometria ideais para o catalisador. Em seguida, os materiais foram submetidos a testes cinéticos, onde foram determinadas a ordem, a constante e a energia de ativação da reação de decomposição do H_2O_2 . Por fim, o catalisador denominado $Co_{0,5}Mn_{2,5}-900$, por apresentar os melhores resultados nos ensaios cinéticos e no micro reator, foi testado em um micropropulsor de 2 N, onde apresentou um desempenho rápido e repetitivo, sendo capaz de decompor espontaneamente o H_2O_2 sem sofrer desativação ou fragmentação após os testes. Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de Espectrometria de Emissão Ótica por Fonte de Plasma (ICP-OES), Adsorção de Nitrogênio, Quimissorção de CO, Picnometria a Hélio, Difractometria de Raios X, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X e por análises de Resistência Mecânica a Compressão, visando estabelecer uma correlação entre as propriedades físico-químicas e a atividade catalítica de cada material na decomposição H_2O_2 concentrado.

Palavras-chave: Catalisadores. Espinélios. Cinética química. Peróxido de hidrogênio. Propulsão.

ABSTRACT

PEREIRA, L. G. F. **Effect of cobalt and manganese mixed spinel structure on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide for application in satellite propellers.** 2017. 137 p. Thesis (Doctor of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

This work aimed to develop catalytic materials based on cobalt and manganese spinels to be used as catalysts in the decomposition of 90% (mass) hydrogen peroxide, allowing multiple starts in a microthruster of monopropellant satellites. The catalysts were preliminarily evaluated in the spontaneous decomposition of H_2O_2 (drop test). This test allowed to select the materials that provide spontaneous and vigorous decomposition of H_2O_2 , with a low induction time. Then, the best performing catalysts were evaluated in a fixed bed micro reactor, which allowed to determine the best composition and granulometry for the catalyst. After this, the materials were submitted to kinetic tests, where the order, the constant and the activation energy of the H_2O_2 decomposition reaction were determined. Finally, the catalyst called $Co_{0,5}Mn_{2,5}$ -900, due its best performance, was tested in a 2 N microthruster, where it presented a fast and repetitive performance, being able to spontaneously decompose the H_2O_2 without suffer deactivation or fragmentation after the testes. All catalysts were characterized by Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), Nitrogen Adsorption, CO Chemimetry, Helium Picnometry, X-ray Diffractometry, X-ray Photoelectron Spectroscopy and Mechanical Compression Resistance analysis aiming to correlate their physicochemical properties with their activity in the catalytic decomposition of concentrated hydrogen peroxide.

Keywords: Catalysts. Spinel. Chemical kinetics. Hydrogen peroxide. Propulsion.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades físico químicas dos monopropelentes	26
Tabela 2- Desempenho teórico dos monopropelentes, calculado pelo CEA NASA 2004 ..	32
Tabela 3- Testes para avaliação do efeito de cátions na decomposição do H ₂ O ₂ 90%	44
Tabela 4- Coeficientes da Equação 11 para temperaturas entre 0 e 96°C	48
Tabela 5 - densidade da solução em função da concentração de H ₂ O ₂ e da temperatura de medição	49
Tabela 6 - Diâmetros médios dos catalisadores testados no micro reator e suas respectivas faixas granulométricas	53
Tabela 7 – Catalisadores suportados preparados	76
Tabela 8 – Resultados obtidos no estudo da proporção Co/Mn	79
Tabela 9 – Resultados obtidos no estudo do teor de fase ativa.....	80
Tabela 10- Resultados obtidos no teste de composição efetuado no micro reator de leito fixo	82
Tabela 11 - Resultados obtidos nos testes de granulometria efetuados no micro reator de leito fixo	84
Tabela 12 – Concentração inicial, modelos matemáticos obtidos e massas de catalisador utilizadas em cada teste.....	87
Tabela 13 - Valores de entrada para a regressão linear segundo a Equação 28	88
Tabela 14 - Valores de entrada da regressão linear segundo a Equação 30	91
Tabela 15 - Parâmetros cinéticos para cada catalisador testado	92
Tabela 16 - Constante e velocidade inicial de reação para os diferentes catalisadores testados (T = 25 °C e CA0 = 0,1 mol/L).....	94
Tabela 17 - Teor de cobalto nas amostras analisadas por ICP-OES.....	103
Tabela 18 - Teor de manganês nas amostras analisadas por ICP-OES	103
Tabela 20 - Concentração atômica das espécies de Co e Mn na superfície dos materiais	116
Tabela 21 - Valores obtidos da massa inicial, força aplicada, massa de finos e porcentagem de finos em cada operação de compressão.	118

Tabela 22- Médias dos valores da porcentagem de finos, das forças e tensões das triplicatas realizadas.....	119
---	-----

Tabela 23 - Propriedades do catalisador antes e após os testes propulsivos.....	121
---	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema típico de um sistema propulsivo a bipropelente com alimentação do tipo turbo-bomba.....	19
Figura 2- Esquema simplificado de um sistema propulsivo a monopropelente	21
Figura 3 - Gráficos de energia de ativação com e sem catalisador	33
Figura 4 - Possíveis elementos para catalise da decomposição do H_2O_2	36
Figura 5 - Representação da estrutura do tipo espinélio normal (AB_2O_4).....	39
Figura 6 - Fotografia do novo concentrador de H_2O_2 (A) e da antiga unidade de concentração (B)	46
Figura 7 - Fotografia do sistema de agitação empregado na etapa de impregnação do suporte	51
Figura 8 - Diagrama simplificado do sistema de testes no micro reator.....	55
Figura 9 - Design do micro reator utilizado nos testes catalíticos	56
Figura 10 - Temperatura de decomposição adiabática do H_2O_2 90% em função da pressão e da fração de H_2O_2 decomposto	57
Figura 11 - Diagrama simplificado do sistema de testes catalíticos antes (A) e após (B) o início da reação de decomposição do H_2O_2	59
Figura 12 - Módulos e componentes do propulsor de 2 N.....	66
Figura 13 - Diagrama simplificado da bancada de testes	68
Figura 14 - Fotografia da bancada de testes para propulsores	68
Figura 15 – Catalisadores suportados calcinados a 900°C	77
Figura 16 – Curvas de Temperatura versus Tempo em função da composição dos catalisadores.....	81
Figura 17 - Curvas de Temperatura versus Tempo em função da granulometria dos catalisadores.....	83
Figura 18 - Curvas de concentração de H_2O_2 em função da concentração inicial de H_2O_2 .	86
Figura 19 - Regressão linear para a determinação da ordem de reação (n)	89
Figura 20 - Curvas de concentração de H_2O_2 em função da temperatura do meio reacional	90

Figura 21 - Regressão linear para a determinação de k_0 e E_a	92
Figura 22 - Curva de empuxo do catalisador obtida no teste contínuo de 30 segundos	96
Figura 23 - Curva de pressão do catalisador obtida no teste contínuo de 30 segundos	97
Figura 24 - Curvas de temperatura obtidas no teste contínuo de 30 segundos	98
Figura 25 - Curva de impulso específico obtida no teste contínuo de 30 segundos	99
Figura 26 - Perfil de escoamento de gases em uma tubeira cônica.....	100
Figura 27 - Curva de velocidade característica obtida no teste contínuo de 30 segundos .	100
Figura 28 - Teste contínuo de 60 segundos (A) e teste pulsado (B)	101
Figura 29 - Teores de cobalto e manganês em função do número de impregnações adotado na síntese dos materiais.....	104
Figura 30 - Área superficial específica dos catalisadores suportados em função da composição e da temperatura de calcinação	105
Figura 31 - Área superficial específica dos catalisadores suportados em função do número de impregnações adotado na síntese	106
Figura 32 - Curvas de distribuição do volume de poros em função do número de impregnações	107
Figura 33 - Resultados de quimissorção de CO em função do número de impregnações adotado na síntese dos materiais	108
Figura 34 - Resultados obtidos na análise de picnometria a Hélio	109
Figura 35 - Difrátogramas dos catalisadores analisados	110
Figura 36 - Espectro XPS em alta resolução na região do Mn_{2p}	114
Figura 37 - Espectros XPS em alta resolução na região do Co_{2p}	115
Figura 38 - Gráfico da variação de tensão de compressão em função da porcentagem de finos gerados	120

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	Considerações iniciais.....	13
1.2	Justificativa	14
1.3	Objetivos.....	14
1.3.1	Objetivos específicos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Sistemas Propulsivos	17
2.1.1	Sistemas propulsivos a bipropelente.....	18
2.1.2	Sistemas propulsivos a monopropelente	20
2.2	Peróxido de hidrogênio	22
2.2.1	Histórico do peróxido de hidrogênio no setor aeroespacial	24
2.2.2	Comparativo entre o peróxido de hidrogênio e outros monopropelentes	25
2.3	Materiais Catalíticos.....	33
2.3.1	Catalisadores para fins propulsivos	34
2.3.2	Catalisadores para decomposição de peróxido.....	35
3	METODOLOGIA.....	45
3.1	Concentração do peróxido de hidrogênio.....	45
3.1.1	Determinação da concentração do peróxido de hidrogênio	47
3.2	Preparação dos catalisadores	49
3.3	Testes catalíticos	54
3.3.1	Teste da gota (<i>droptest</i>)	54

3.3.2	Testes no micro reator	55
3.3.3	Testes cinéticos.....	58
3.3.4	Testes no micropropulsor de 2 N	66
3.4	Caracterização dos catalisadores	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
4.1	Preparação dos Catalisadores.....	74
4.2	Testes Catalíticos.....	77
4.2.1	Teste da gota (<i>drop test</i>).....	77
4.2.2	Teste no micro reator de leito fixo	81
4.2.3	Testes cinéticos.....	85
4.2.4	Testes no micropropulsor de 2 N	96
4.3	Caracterização dos Catalisadores	102
4.3.1	Análises por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma (ICP-OES)	102
4.3.2	Análises por Adsorção de Nitrogênio	104
4.3.3	Análises por Quimissorção de CO	108
4.3.4	Análises por Picnometria a Hélio.....	109
4.3.5	Análises por Difratometria de Raios X.....	110
4.3.6	Análises por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X.....	113
4.3.7	Análises de Resistência Mecânica à Compressão	118
4.3.8	Caracterização do catalisador após os testes propulsivos	121
5	CONCLUSÕES	124
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Satélites artificiais são veículos espaciais, tripulados ou não, que são colocados na órbita de um planeta (normalmente a Terra) ou de um satélite natural. Por estarem localizados a elevadas altitudes, estes veículos apresentam um elevado campo de visão, sendo capazes de cobrir extensas áreas da superfície terrestre. Esta característica confere aos satélites artificiais uma vasta gama de aplicações, tais como: localização e posicionamento global, sensoriamento remoto, telecomunicações, previsões meteorológicas, previsões de safras, detecção de incêndio e explosões nucleares, dentre outras (EPIPHANIO, 2002).

Embora estejam submetidos a forças em equilíbrio, alguns fatores podem promover alterações indesejadas na rota dos satélites. Conferir e controlar a atitude destes veículos é, portanto, uma tarefa de fundamental importância para garantir a sua utilização nas suas mais diversas aplicações, além de viabilizar a exploração de todo o seu potencial.

Para compensar eventuais desvios de órbita, os satélites artificiais são equipados com um sistema propulsivo. Este sistema pode empregar diferentes fontes de energia para a obtenção do empuxo necessário ao deslocamento do satélite (SUTTON; BIBLARZ, 2001). Dentre os sistemas propulsivos mais utilizados, os sistemas químicos são aqueles que merecem maior destaque, estando presentes na maior parte dos satélites atualmente em órbita. Estes sistemas utilizam a energia liberada na reação ou decomposição de propelentes líquidos para a obtenção do empuxo requerido.

O sistema químico mais empregado é o a monopropelente, no qual o empuxo é obtido pela decomposição catalítica e/ou térmica de um único propelente embarcado (PLUMLEE; STECIAK, 2004). Atualmente, a maior parte dos satélites em operação utiliza a hidrazina (N_2H_4) como monopropelente. Trata-se de um composto altamente estável, que garante boa confiabilidade e excelente desempenho ao sistema propulsivo. Em contrapartida, a hidrazina apresenta alguns inconvenientes, uma vez que apresenta um elevado custo e, principalmente, por ser considerada um propelente altamente tóxico. Este fator tem particularmente motivado a busca por propelentes alternativos, que conciliem um alto desempenho com um baixo potencial degenerativo. O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tem sido apontado como um dos mais promissores candidatos para suprir esta demanda.

1.2 Justificativa

O H_2O_2 é um poderoso agente oxidante que possui uma longa história no setor aeroespacial. Este produto foi utilizado, por muitos anos, como propelente em sistemas propulsivos alemães, britânicos e americanos. O desenvolvimento do catalisador *Shell 405*, no entanto, fez com que o H_2O_2 fosse gradualmente substituído pela hidrazina, devido ao seu melhor desempenho e estabilidade (JOFRE *et al.*, 2013; WUCHERER *et al.*, 2003).

A crescente busca por propelentes líquidos estocáveis e não tóxicos tem colocado o H_2O_2 novamente em evidência. Isso se deve ao fato de o H_2O_2 ser considerado um propelente barato, não tóxico e que apresenta uma boa estabilidade, consequentemente, uma elevada capacidade de armazenamento (WERNIMONT *et al.*, 2006).

O principal desafio a ser enfrentado para a retomada do H_2O_2 como monopropelente é o desenvolvimento de um catalisador que promova uma decomposição rápida e eficiente deste composto. Além disso, o catalisador deve apresentar alta resistência mecânica e elevada vida útil, sendo resistente ao envenenamento provocado por eventuais impurezas contidas no propelente. Deve ainda ser capaz de sustentar um grande número de ciclos térmicos impostos pelos perfis típicos das missões espaciais e, se possível, oferecer uma partida espontânea da reação, sem a necessidade de pré-aquecimento do leito catalítico (CERVONE *et al.*, 2006).

1.3 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de um catalisador à base de espinelos de Co e Mn para emprego em um propulsor de satélites com empuxo teórico de 2 N, operando com H_2O_2 90%.

1.3.1 Objetivos específicos

Visando alcançar o objetivo geral deste trabalho, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- ✓ Preparar e caracterizar catalisadores à base de óxidos de cobalto e manganês, do tipo $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 3$), que sejam ativos na decomposição catalítica do H_2O_2 e que apresentem superfície específica e resistência mecânica maximizadas;
- ✓ Realizar estudos cinéticos para determinação da taxa de decomposição catalítica do H_2O_2 sobre os catalisadores preparados, bem como a velocidade de reação e a taxa de desativação dos catalisadores;
- ✓ Avaliar o desempenho dos catalisadores preparados, empregando um micropropulsor de 2 N, monitorando o empuxo, a pressão e a temperatura da câmara, visando determinar a velocidade característica do sistema e, conseqüentemente, o grau de decomposição do H_2O_2 promovido por cada catalisador;
- ✓ Caracterizar os catalisadores após os testes no propulsor e correlacionar suas propriedades físico-químicas com suas respectivas atividades catalíticas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Satélites artificiais, como já mencionados, são veículos espaciais colocados na órbita de um planeta e que apresentam uma vasta gama de aplicações.

O primeiro satélite artificial colocado, com sucesso, na órbita da Terra foi o Sputnik. Este veículo foi lançado pela União Soviética em 1957, pesando 83 kg e alcançando altitudes que variavam de 225 a 960 km. Após o Sputnik, mais de 4800 outros satélites já foram lançados da Terra. Dentre eles, cerca de 3000 ainda estão em funcionamento, enquanto que os demais foram desativados e/ou destruídos.

Embora os satélites artificiais demandem elevados investimentos, tanto na etapa de fabricação quanto na etapa de lançamento, estes, normalmente, podem operar por vários anos com um baixo consumo de energia. Isto se deve ao fato de que, nas elevadas altitudes em que são mantidos, a pequena força gravitacional exercida pela Terra é parcialmente equilibrada pela força centrífuga gerada pelo movimento orbital do satélite. Além disso, estes veículos não enfrentam a resistência do ar, devido à ausência de atmosfera nestas altitudes.

Alguns fatores podem, no entanto, promover pequenas alterações na rota dos satélites. A não homogeneidade do campo gravitacional terrestre, por exemplo, pode fazer com que o satélite fique sujeito a um gradiente de força ao longo de sua trajetória orbital. Isto pode promover um deslocamento de rota de até um grau de longitude a cada mês. A atração gravitacional exercida pela Lua, a radiação solar e os ventos solares são também outros exemplos de fatores que podem alterar o posicionamento de satélites (EPIPHANIO, 2002).

Visando compensar os desvios de rota, os satélites artificiais são munidos de um sistema de controle de atitude, também chamado de sistema propulsivo, o qual é acionado sempre que necessário. Este sistema é composto, basicamente, de sensores que definem a atitude real do satélite, de propulsores que fornecem o empuxo exigido para reorientar o veículo e de um algoritmo que atua como uma interface entre a correção necessária e o acionamento dos propulsores (PLUMLEE; STECIAK, 2004; SANSCRAINTE, 1961). Além do controle de atitude para estabilização e manutenção de órbita, os sistemas propulsivos podem ser empregados, ainda, no alinhamento para acendimento de retro-foguetes, no controle das fases iniciais de reentrada, na mudança de órbita, na orientação para o acendimento de estágios de propulsão superiores, dentre outras aplicações.

2.1 Sistemas Propulsivos

De maneira bastante ampla, o termo propulsão é usado para designar o ato de mudar o movimento de um corpo. Os mecanismos de propulsão fornecem o empuxo necessário para movimentar corpos inicialmente em repouso, promovendo mudanças de velocidade ou superando forças de resistência, quando o satélite é propelido através de um meio (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

Os sistemas propulsivos têm, como princípio fundamental de operação, a lei da conservação de movimento. Estes sistemas podem fazer uso de diferentes fontes de energia para a geração de empuxo e, conseqüentemente, para a obtenção do deslocamento desejado. De acordo com o tipo de energia utilizada, os sistemas propulsivos podem ser classificados como sistemas com fonte de energia própria, como é o caso da propulsão química, ou sistemas com fonte de energia separada, como é o caso da propulsão elétrica, nuclear e solar (BLANC, 1961; BUSSARD; DE LAUER, 1965),

Atualmente, a maior parte dos satélites em operação emprega propulsores químicos para o controle de atitude. Estes sistemas fazem uso da energia das ligações químicas, liberada na combustão ou decomposição de propelentes líquidos e, eventualmente, gasosos para a produção do empuxo.

Propelente químico pode ser considerado como qualquer composto que, ao ser decomposto, libera grande quantidade de energia, através de reações altamente exotérmicas. O calor liberado nestas reações converte os propelentes em produtos gasosos a altas temperaturas que, ao serem termodinamicamente expandidos em uma tubeira (bocal convergente/divergente) produzem o empuxo necessário para reorientar o satélite (BARRÈRE, 1960; BATONNEAU *et al.*, 2014).

De acordo com o estado físico dos propelentes empregados, a propulsão química pode ser classificada, ainda, como propulsão sólida ou propulsão líquida. Na propulsão sólida o propelente, também chamado de grão, é constituído de uma mistura de compostos combustíveis e oxidantes que, quando ignitado, queima uniformemente, produzindo os gases responsáveis por gerar o empuxo. Na propulsão líquida, os gases responsáveis pelo empuxo são oriundos de transformações químicas e termodinâmicas que ocorrem quando um ou mais reagentes líquidos são injetados na câmara do propulsor (SUTTON; BIBLARZ, 2001)

Uma das maiores vantagens dos sistemas propulsivos líquidos é permitir uma operação repetitiva, podendo ser ligados e desligados quantas vezes forem necessárias, o que não é

possível na propulsão sólida. Além disso, estes sistemas podem também ser operados, ininterruptamente, por longos períodos, desde que a câmara de combustão possua um eficiente sistema de arrefecimento e que o suprimento de propelente seja suficiente. Os sistemas propulsivos líquidos exigem, no entanto, uma série de válvulas de precisão e um complexo sistema de alimentação, que pode incluir bombas, turbinas ou dispositivos de pressurização do propelente (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

Teoricamente, qualquer líquido ou par de líquidos que possa dar origem a uma reação exotérmica pode ser utilizado como propelente. De acordo com o número de diferentes propelentes utilizados em um mesmo sistema propulsivo, a propulsão líquida pode ser classificada, ainda, como propulsão a bipropelente ou a monopropelente.

2.1.1 Sistemas propulsivos a bipropelente

Os propulsores a bipropelente empregam dois propelentes líquidos distintos, um oxidante e outro combustível, que são armazenados separadamente. Estes reagentes, ao serem injetados simultaneamente na câmara de combustão, reagem entre si gerando produtos gasosos a altas temperaturas (BATONNEAU *et al.*, 2014).

Diversas combinações entre combustíveis e oxidantes podem ser empregadas em sistemas propulsivos a bipropelente. Dentre os oxidantes mais empregados, destacam-se o ácido nítrico, o peróxido de hidrogênio, o tetróxido de nitrogênio (NTO) e o oxigênio líquido. Os combustíveis mais comuns, por sua vez, são o hidrogênio, metanol, querosene, hidrazina, monometil-hidrazina (MMH) e a dimetil-hidrazina assimétrica (UDMH) (BATONNEAU *et al.*, 2014).

Quanto ao modo de ignição, o par combustível/oxidante, utilizado em sistemas a bipropelente, pode ser classificado como hipergólico ou não-hipergólico. Nos casos em que o combustível e o oxidante entram em combustão espontânea quando colocados em contato mútuo, o par é chamado de hipergólico. Este tipo de propelente, embora facilite bastante o sistema de partida, está mais suscetível a riscos de explosão e, por este motivo, requer maiores cuidados. Os bipropelentes não-hipergólicos, por sua vez, necessitam de dispositivos adicionais para dar início à reação. Neste caso, podem ser utilizadas velas de centelha elétrica ou ignitores pirotécnicos. Outra solução é o emprego de sistemas geradores

de gases quentes que, ao serem injetados dentro da câmara, juntamente com o bipropelente, dão início à combustão (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

A Figura 1 apresenta um esquema típico de um sistema propulsivo a bipropelente, utilizando uma turbo-bomba para alimentação dos propelentes. Neste tipo de sistema, pequenas quantidades do combustível e do oxidante são injetadas em uma câmara de geração de gases. O contato entre estes propelentes resulta na formação de produtos gasosos, a elevadas temperaturas, que movimentam as pás da turbina fornecendo potência às bombas. As bombas, por sua vez, pressurizam os propelentes que, quando injetados na câmara de combustão, na proporção correta, reagem entre si fornecendo empuxo ao sistema (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

Os motores a bipropelente são empregados em sistemas que exigem empuxos mais elevados, como é o caso de motores de apogeu de satélites e motores *upper stage* de veículos lançadores. Por apresentarem uma estrutura relativamente complexa, estes motores, normalmente, elevam o peso total do sistema e, por este motivo, não são muito indicados em missões que demandam menores empuxos. Nestes últimos casos, tem-se observado uma preferência pela utilização de motores a monopropelente (BATONNEAU *et al.*, 2014).

Figura 1- Esquema típico de um sistema propulsivo a bipropelente com alimentação do tipo turbo-bomba

Fonte: Adaptado de Sutton e Biblarz (2001).

2.1.2 Sistemas propulsivos a monopropelente

Monopropelentes são substâncias homogêneas que se decompõem quando aquecidas ou mediante contato com a superfície de um catalisador, gerando grande quantidade de gases a altas temperaturas. Estes gases, ao serem expelidos pela tubeira do propulsor, geram o empuxo necessário para movimentar o satélite (BATONNEAU *et al.*, 2014; SUTTON; BIBLARZ, 2001; BARRÈRE, 1960)

Para o emprego em sistemas propulsivos, os monopropelentes devem apresentar características relevantes, tais como: boa compatibilidade com os materiais empregados na confecção do sistema, baixa toxicidade, disponibilidade comercial a custos aceitáveis e, acima de tudo, alta estabilidade durante operações de manuseio e armazenamento (BATONNEAU *et al.*, 2014). Além disso, os monopropelentes devem apresentar propriedades físicas adequadas a este tipo de aplicação. Compostos que requerem controle de temperatura, por exemplo, tornam-se inviáveis, uma vez que todo o sistema se encontra submetido às condições adversas do espaço.

Existem dois tipos distintos de monopropelentes: aqueles que se decompõem segundo uma reação altamente exotérmica, como é o caso da hidrazina (N_2H_4) e do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), e aqueles que possuem átomos combustíveis e oxidantes ligados entre si, formando uma única molécula, como é o caso do nitrato de isopropila. Neste último caso, o propelente, ao ser ignitado, sofre combustão, liberando grande quantidade de energia (BARRÈRE, 1960).

Muitos satélites em operação utilizam motores a monopropelente para manutenção de órbita e controle de atitude. As vantagens deste tipo de motor estão relacionadas, principalmente, à sua elevada confiabilidade, configuração relativamente simples e facilidade de operação, o que se traduz em uma considerável redução de custos operacionais e de fabricação (TORRE *et al.*, 2009; PLUMLEE; STECIAK, 2004).

A Figura 2 apresenta o esquema simplificado de um sistema propulsivo a monopropelente com decomposição catalítica. Basicamente, estes sistemas são constituídos de um tanque, contendo um único propelente, pressurizado por um gás inerte (hélio ou nitrogênio), de uma válvula de controle, que atua restringindo ou liberando o fluxo do propelente; e de um propulsor, onde ocorre a decomposição do monopropelente e geração do empuxo. Este propulsor, por sua vez, é constituído de três partes principais: o injetor, por onde o propelente é introduzido de forma atomizada; a câmara, que contém o leito catalítico,

cuja função é promover a decomposição do propelente; e a tubeira, por onde são expelidos os gases oriundos da decomposição. Como a reação de decomposição do monopropelente é altamente exotérmica, normalmente são utilizadas ligas de nióbio ou titânio (Ti_6Al_4V), resistentes a altas temperaturas, na confecção da câmara e da tubeira. Em muitos casos, é conveniente utilizar, ainda, um sistema de arrefecimento, que emprega o próprio monopropelente para promover a refrigeração da ambas. Esta troca de calor promove um pré-aquecimento do monopropelente antes que este seja injetado no leito catalítico, o que aumenta tanto a eficiência do processo de decomposição quanto à durabilidade do catalisador (BARRÈRE, 1960; SUTTON; BIBLARZ, 2001; BATONNEAU *et al.*, 2014).

Figura 2- Esquema simplificado de um sistema propulsivo a monopropelente

Fonte: Próprio do autor.

A maioria dos sistemas propulsivos empregados em correção de órbita e controle de atitude tem utilizado a hidrazina como monopropelente. Esta preferência se deve não somente à sua excelente estabilidade química, mas também ao alto desempenho engendrado por esta substância em motores à decomposição catalítica. O emprego da hidrazina como monopropelente implica, no entanto, em alguns inconvenientes, por se tratar de um composto extremamente caro e altamente tóxico (carcinogênico) (MAIA *et al.*, 2014; TORRE *et al.*, 2009; VENTURA *et al.*, 2007; VIEIRA *et al.*, 2005)

A toxicidade e o potencial poluente dos propelentes passaram a ser uma preocupação frequente, principalmente após o lançamento do primeiro ônibus espacial, no ano de 1972, cuja base situava-se a beira de uma reserva ambiental. Este fato despertou uma forte

preocupação dos pesquisadores da National Aeronautics and Space Administration (NASA), empresa responsável pelo projeto, que temiam que a intensa rotina de testes da nave pudesse prejudicar o ecossistema local. Desde então, questões ambientais têm sido relevantes no desenvolvimento, produção e manutenção de sistemas de propulsão de foguetes, com especial atenção aos gases de exaustão (BONIFACIO, 2006).

Nos últimos anos, em função da crescente preocupação quanto à segurança ambiental, tem se observado um grande interesse por propelentes líquidos estocáveis e não tóxicos, conhecidos como *green propellants*. Estes propelentes tendem a reduzir drasticamente os custos relacionados à operação, armazenamento e manuseio, uma vez que permitem a simplificação dos procedimentos de segurança requeridos (BONIFACIO, 2006; PASINI *et al.*, 2007). Para que possam ser empregados, os *green propellants* devem, no entanto, proporcionar um desempenho semelhante ou melhor do que aquele conferido pelos monopropelentes tradicionais. Além disso, os custos relacionados à adaptação dos sistemas propulsivos a estes novos compostos não devem inviabilizar seu emprego.

O H_2O_2 tem sido apontado como um dos mais promissores candidatos para aplicações em sistemas propulsivos limpos e de baixo custo, pois trata-se de um propelente barato, não tóxico, com boa estabilidade e elevada capacidade de armazenamento (WERNIMONT *et al.*, 2006).

2.2 Peróxido de hidrogênio

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um poderoso agente oxidante que, quando decomposto, gera unicamente vapor d'água e gás oxigênio (Equação 1) a altas temperaturas, não implicando em qualquer impacto ambiental negativo.

A reação de decomposição catalítica do H_2O_2 , para fins propulsivos, é extremamente rápida, ocorrendo na fase vapor, onde o tempo de indução do propulsor é muito dependente do número de sítios ativos expostos para a reação. Esta reação envolve um mecanismo de oxirredução (Equações 2 a 6). As moléculas de H_2O_2 , ao adsorverem quimicamente sobre

os sítios ativos do catalisador (C), causam a oxidação temporária do mesmo e a formação de íons H^+ e radicais OH^* e HO_2^* , devido à ruptura das ligações $HO-OH$ e $HOO-H$. Em seguida, através de reações em cadeia, os radicais formados reagem entre si e com novas moléculas de H_2O_2 , levando à formação de H_2O e O_2 com a consequente regeneração do catalisador (HABER; WEISS, 1934). Como esta reação é extremamente exotérmica, poucos segundos após sua ignição, o leito catalítico pode atingir uma temperatura suficientemente alta para que a reação deixe de ser catalítica e passe a ser térmica.

Uma das propriedades que mais fomenta a utilização de H_2O_2 concentrado em sistemas propulsivos é sua elevada temperatura adiabática de decomposição. Trata-se de uma característica bastante vantajosa, uma vez que, em muitos casos, simplifica consideravelmente o projeto do equipamento, eliminando a necessidade da inclusão de mecanismos de ignição ou de aquecimento do propelente. Estes dispositivos, além de aumentarem os custos de fabricação do sistema propulsivo, elevam substancialmente o peso total do sistema, inviabilizando, muitas vezes, a sua utilização (GOUVÊA, 2016).

Em concentrações acima de 85% (em massa), a decomposição do H_2O_2 libera energia suficiente para que o mesmo possa ser empregado como monopropelente em sistemas propulsivos. O vapor d'água e o gás oxigênio, produzidos nesta decomposição, são acelerados e, ao serem expandidos na tubeira do propulsor, produzem o empuxo requerido pelo sistema (VENTURA *et al.*, 2007). Vale ainda lembrar que o H_2O_2 concentrado pode ser igualmente empregado como gerador de gás para acionamento de turbo-bombas para alimentação de propelentes.

2.2.1 Histórico do peróxido de hidrogênio no setor aeroespacial

O emprego do H_2O_2 como propelente não é nenhuma novidade. Sua primeira aplicação em sistemas propulsivos remete a 1935, quando o alemão Hellmuth Walter equipou a aeronave Heinkel He 176 com um sistema de partida que empregava H_2O_2 80% em massa (BONIFACIO, 2006).

Em 1941, o Messerschmidt 163, primeiro avião movido por um motor-foguete, alçou seu primeiro voo. Esta era uma aeronave militar alemã que empregava H_2O_2 80% como oxidante e, como combustível, uma mistura contendo 30% de hidrazina, 57% de metanol e 13% de água. O Messerschmidt 163 era capaz de alcançar velocidades superiores a 1000 km/h, enquanto que os jatos militares mais avançados da época eram limitados a 600-700 km/h (PASINI *et al.*, 2007; BONIFACIO, 2006).

A Alemanha utilizou maciçamente o H_2O_2 durante a Segunda Guerra Mundial. Além das aplicações acima citadas, o H_2O_2 foi também utilizado em sistemas de propulsão de submarinos (U-boats) e de mísseis (V-2). A elevada eficiência conferida pelo peróxido nestes sistemas proporcionou uma grande vantagem bélica à Alemanha (BONIFACIO, 2006).

Após a Segunda Guerra Mundial, tanto os Estados Unidos quanto o Reino Unido passaram a dedicar grandes esforços para desenvolver os seus próprios sistemas propulsivos à base de H_2O_2 . O primeiro avião supersônico (*Bell X-1*, 1945) e o primeiro avião hipersônico (*North American X-15*, 1962), ambos americanos, empregavam H_2O_2 90% como propelente. Ainda na década de 60, uma quantidade significativa de trabalhos abordando a decomposição e o emprego de H_2O_2 como monopropelente foi publicada pela NASA. Posteriormente, por volta de 1965, o H_2O_2 85%, juntamente com querosene, foi utilizado nos motores-foguetes da série *Gamma*, que impulsionavam o veículo britânico *Black Knight*. Em 1971, o Reino Unido finalmente desenvolveu o lançador de satélites *Black Arrow*, o primeiro e, até o momento, o único veículo espacial a utilizar o sistema bipropelente H_2O_2 /querosene (PASINI *et al.*, 2007; BONIFACIO, 2006; SANSCRAINTE, 1961).

Atualmente, o H_2O_2 continua sendo empregado no veículo lançador de satélites *Soyuz*, de fabricação russa. Este veículo, em atividade a mais de 40 anos, utiliza o H_2O_2 nos propulsores empregados em operações de controle de atitude e em seu gerador de gases, que promove o acionamento da turbo-bomba principal (PASINI *et al.*, 2007; CERVONE *et al.*, 2006).

Pode-se observar, portanto, que o H_2O_2 possui um vasto histórico na atividade aeroespacial. Porém, o desenvolvimento do *Shell 405*, eficiente catalisador usado para a decomposição de hidrazina, impulsionou um expressivo avanço tecnológico, especialmente dos sistemas a monopropelente. Este catalisador estimulou a utilização maciça da hidrazina em detrimento ao do H_2O_2 . Entretanto, conforme ressaltado anteriormente, as crescentes preocupações relacionadas à redução de custos e de impactos ambientais têm fomentado a busca pelos *green propellants* e, por este motivo, as pesquisas com o H_2O_2 têm sido retomadas (JOFRE *et al.*, 2013; PASINI *et al.*, 2007; WUCHERER *et al.*, 2003).

2.2.2 Comparativo entre o peróxido de hidrogênio e outros monopropelentes

Alguns parâmetros possuem fundamental importância na seleção do monopropelente a ser utilizado em sistemas propulsivos. Fatores econômicos, o potencial corrosivo, riscos de explosão ou de inflamabilidade, grau de toxidez, capacidade de armazenamento, desempenho propulsivo, dentre outros, são exemplos de indicadores empregados para nortear a escolha do monopropelente mais indicado para cada situação.

A seguir, será efetuado um comparativo entre a hidrazina, monopropelente mais utilizado em sistemas de correção de órbita e controle de atitude (TORRE *et al.*, 2009); o H_2O_2 , monopropelente alvo deste estudo; e o hidroxí-nitrato de amônia (HAN), outro promissor *green propellant* (OOMMEN *et al.*, 2011).

✓ *Propriedades físico-químicas*

O H_2O_2 é um líquido viscoso, não tóxico, incolor, miscível em água em todas as proporções e, a temperatura ambiente, é considerado estável, desde que devidamente armazenado. Apresenta elevada densidade e um baixo ponto de fusão, o que evita problemas de congelamento do propelente em eventuais missões espaciais (AMRI *et al.*, 2013).

A hidrazina é um líquido tóxico, inflamável, incolor, higroscópico, fumegante, altamente polar e miscível com água em todas as proporções. É insensível ao choque e quimicamente estável, embora seja altamente reativo com oxigênio, cloro e outros elementos eletronegativos presentes em compostos orgânicos. Os riscos de incêndio, explosão e os

riscos de saúde, resultantes da exposição direta à hidrazina ou aos seus vapores, são os principais perigos apresentados por este propelente.

O hidroxí-nitrato de amônia (HAN), também chamado de nitrato básico de amônia, é um composto inorgânico de fórmula química $\text{NH}_3(\text{OH})\text{NO}_3$. Como monopropelente, normalmente é utilizado em solução aquosa 74% (m/m). Esta solução é incolor, inodora, corrosiva e moderadamente tóxica. Sua viscosidade, bem como seu ponto de fusão e de ebulição, variam de acordo com o teor de água na solução (OOMMEN *et al.*, 2011). Mesmo quando armazenado de forma correta, o hidroxí-nitrato de amônia tende a se decompor lentamente, o que dificulta sua aplicação em missões que demandam longos períodos de tempo (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas, a 25°C, do peróxido de hidrogênio 90%, da hidrazina 100% e do hidroxí-nitrato de amônia 74%.

Tabela 1- Propriedades físico químicas dos monopropelentes

Propriedade	H ₂ O ₂ (90%)	N ₂ H ₄ (100%)	HAN (74%)
Aparência	Líquido incolor	Líquido incolor	Líquido incolor
Odor	Nenhum	Amônia	Nenhum
Ponto de Fusão (°C)	-11,1	1,1	-32,0
Ponto de Ebulição (°C)	140,0	112,8	130,0
Massa Específica (g/cm ³)	1,39	1,01	1,42
Limite de Inflamabilidade (% no ar)	Nenhum	Acima de 4,7	Nenhum

Fonte: (WERNIMONT, 2006; KOUNALAKIS; FAETH, 1988; SUTTON; BIBLARZ, 2001; SANSCRAINTE, 1961)

✓ Fatores econômicos

A disponibilidade comercial, a logística de produção e de fornecimento, bem como o custo de cada composto são considerações muito importantes no processo de seleção de um monopropelente. Sob essa ótica, o H₂O₂ tem se mostrado bastante vantajoso, uma vez que é muito mais barato do que os outros propelentes. Segundo dados de junho de 2013, da Aerospace Energy Standard o preço do H₂O₂ 90% era de USD 0.65/lb, enquanto que o da N₂H₄ era de USD 184,69/lb e do HAN, USD 196,89/lb (AGENCY, 2013).

Cumpra ainda destacar que, dentre os propelentes citados, o H₂O₂ é o único produzido no território brasileiro.

✓ *Potencial corrosivo*

O potencial corrosivo dos compostos é outra preocupação constante e afeta tanto a escolha do monopropelente quanto a seleção dos materiais a serem empregados na confecção dos tanques de armazenamento, tubulações, válvulas e demais peças do sistema propulsivo.

Monopropelentes com alto potencial corrosivo exigem uma série de cuidados para evitar a deterioração dos equipamentos. Isso pode elevar consideravelmente o custo de confecção, operação e manutenção do sistema propulsivo, inviabilizando, em muitos casos, a sua utilização. Além disso, caso o monopropelente seja contaminado com produtos de corrosão, este pode ter suas propriedades físicas e químicas alteradas e, conseqüentemente, tornar-se inadequado para aplicações propulsivas.

Tanto o H_2O_2 quando o HAN, por serem poderosos agentes oxidantes, possuem um elevado potencial corrosivo e requerem o emprego de tanques e tubulações resistentes a este tipo de deterioração. O material empregado deve não só resistir à corrosão promovida pelo propelente, mas também apresentar características compatíveis com aplicações espaciais. Para este fim, normalmente são utilizados aços inoxidáveis de alta performance e certas ligas de alumínio (OOMMEN *et al.*, 2011; SUTTON; BIBLARZ, 2001). Vale destacar que no caso do H_2O_2 , deve-se tomar muito cuidado para empregar materiais compatíveis com o propelente, que não causem a sua decomposição. Existem relatos de sérios acidentes por este motivo.

A hidrazina também reage com uma série de materiais que podem promover sua decomposição de forma bastante violenta, ocasionando sérios acidentes. Tanques, tubulações e válvulas, neste caso, devem ser confeccionados em aço inoxidável (303, 304L, 321 ou 347), níquel ou alumínio das séries 1100 e 3003. Ferro, zinco, magnésio, cobre e suas ligas são altamente susceptíveis a corrosão mediante contato com hidrazina e devem ser evitados (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

Além da corrosão promovida pelo monopropelente líquido, deve-se também levar em consideração àquela causada pelos produtos gasosos, resultantes das reações de decomposição. Neste quesito, o H_2O_2 apresenta grande vantagem, uma vez que o gás oxigênio e vapor d'água, mesmo a altas temperaturas, apresentam baixo potencial corrosivo. O mesmo não se pode dizer da amônia, que é produzida em uma das rotas de decomposição da hidrazina (Equações 7 e 8).

✓ *Riscos de explosão e inflamabilidade*

O risco de explosão e inflamabilidade são outros fatores muito considerados, tanto na escolha do monopropelente quanto na elaboração do projeto do sistema propulsivo. Por se tratar de compostos com alto potencial energético, qualquer descuido, por menor que seja, pode desencadear reações altamente exotérmicas, que se propagam em altas velocidades, ocasionando graves acidentes.

Alguns monopropelentes são instáveis e tendem a detonar em certas condições, como: na presença de impurezas, de fagulhas, quando sujeitos a altas temperaturas ou quando submetidos a choques (impactos). O emprego de propelentes com estas características requer, portanto, uma série de cuidados que visam evitar a ocorrência de vazamentos, de centelhas, o acúmulo de propelente em tubulações sem sistema de alívio, dentre outros.

Embora não seja inflamável, o H_2O_2 pode causar uma combustão quando em contato com madeira, óleo, papel e muitos outros compostos orgânicos. O mesmo pode ocorrer com o HAN, quando em contato com materiais alcalinos. Na ausência destes compostos e, a temperatura ambiente, tanto o H_2O_2 quanto o HAN são considerados bastante estáveis e não requerem muitos cuidados (WERNIMONT, 2006; KOUNALAKIS; FAETH, 1988).

A hidrazina anidra, por sua vez, é um líquido estável, especialmente a temperaturas abaixo de 250°C . Na presença de impurezas ou em altas temperaturas, no entanto, este composto pode se decompor rapidamente, provocando violentas explosões e causando sérios acidentes. Além disso, a hidrazina, na fase vapor, pode formar uma mistura bastante explosiva com o ar e, por este motivo, normalmente é armazenada em tanques de aço inoxidável, sob uma atmosfera de nitrogênio (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

✓ *Grau de toxidez*

Muitos propelentes são bastante tóxicos e demandam cuidados especiais para proteção pessoal e do meio ambiente. Por este motivo, a produção, o armazenamento e o

manuseio deste tipo de propelente requerem procedimentos de segurança mais rigorosos, a fim de garantir a integridade dos operadores e do ecossistema local.

A inalação de propelentes vaporizados ou de gases tóxicos oriundos da sua decomposição tem sido a forma mais comum de contaminação. Este contato direto pode causar severos danos à saúde, principalmente quando a exposição ocorrer por longos períodos de exposição ou quando a concentração de tóxicos voláteis exceder aos limites máximos estabelecidos para cada propelente (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

O grau de toxidez é, portanto, um dos fatores mais relevantes na seleção de propelentes. A escolha por propelentes com baixo nível de toxidez, além de garantir uma maior segurança ambiental, acarreta em uma considerável redução de custos, pois permite a simplificação de procedimentos necessários à saúde e segurança dos operadores (PASINI *et al.*, 2007; BONIFACIO, 2006; WERNIMONT, 2006).

Esta é uma das principais vantagens do H_2O_2 , por ser considerado um propelente não tóxico. Trata-se de um composto não mutagênico, cujo contato direto com o ser humano deve ser evitado apenas para prevenir irritações. Além disso, os gases oriundos de sua decomposição (oxigênio e água) não apresentam qualquer risco à saúde humana ou ao meio ambiente (WERNIMONT, 2006).

A hidrazina, por outro lado, é um conhecido agente cancerígeno e, portanto, altamente tóxico. Sua absorção corporal é indesejada, pois pode acarretar uma série de problemas graves de saúde. Este fato tem fomentado a busca por monopropelentes de alto desempenho que possam substituir a hidrazina, aumentando a segurança das operações de produção, armazenamento e manuseio de propelentes (OOMMEN *et al.*, 2011; WERNIMONT, 2006).

O HAN, por sua vez, é moderadamente tóxico. Este composto, ao ser absorvido mediante ingestão, inalação ou contato com a pele, pode causar dificuldades respiratória ou o desenvolvimento de um quadro de anemia hemolítica. Suspeita-se, ainda, que o HAN possa induzir alterações genéticas nas células da medula óssea e até mesmo alterar a morfologia de espermatozoides, podendo, em alguns casos, levar à esterilidade nos homens (HUI *et al.*, 2008).

✓ *Capacidade de armazenamento*

A vida útil média de um satélite gira em torno de 15 anos. É de se esperar, portanto, que o monopropelente a ser utilizado possua uma capacidade de armazenamento superior a este período, não sofrendo mudanças químicas ou físicas significativas enquanto o satélite estiver em operação (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

É imprescindível que um monopropelente a ser utilizado em missões espaciais de longa duração apresente boa estabilidade química, não sofrendo decomposição, mesmo a temperaturas relativamente altas. Além disso, este composto deve ser resistente à absorção de umidade e ao efeito de pequenas quantidades de impurezas que, por ventura, possam estar presentes no sistema. O monopropelente não deve promover a deterioração dos materiais empregados na confecção de tubulações, tanques e válvulas, nem formar incrustações sobre as superfícies submetidas a altas temperaturas. Em muitos casos, estas incrustações podem causar redução de fluxo, ineficiência de troca térmica, aumento pontual de temperatura, enfraquecimento estrutural e falhas, comprometendo o bom funcionamento de todo o sistema (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

A hidrazina anidra é um composto quimicamente estável, insensível ao choque, à fricção e a descargas elétricas. Desde que armazenada da forma correta, pode ser estocada por longos períodos sem sofrer decomposição significativa e sem promover danos aos materiais utilizados na confecção do sistema (WERNIMONT, 2006).

Antes do carregamento dos tanques de satélites com hidrazina, torna-se necessária a realização de uma limpeza prévia e bastante rigorosa de todo o sistema. Este procedimento visa evitar a ocorrência de reações indesejadas que possam abreviar a capacidade de armazenamento deste composto. Além disso, o interior do tanque de estocagem deve ser mantido sob atmosfera de nitrogênio, a fim de impedir a reação com o oxigênio ou com o dióxido de carbono presentes no ar. Estas medidas garantem a estabilidade deste propelente por vários anos, viabilizando, assim, sua utilização em missões espaciais de longa duração (CALEGÃO; FERREIRA; FERREIRA, 1995).

Por muitos anos o H_2O_2 foi considerado um produto instável, com uma capacidade de armazenamento muito inferior àquela requerida em aplicações espaciais. Este foi um dos principais fatores que fizeram o H_2O_2 perder espaço para a hidrazina em sistemas propulsivos a monopropelente. Porém, estudos recentes revelam que avanços significativos relacionados ao aumento da pureza do propelente, a utilização de novos compostos estabilizantes e à composição dos materiais utilizados nos tanques de estocagem, têm

garantido ao H_2O_2 uma capacidade de armazenamento superior a 17 anos (BONIFACIO, 2006; WERNIMONT, 2006).

O HAN, por outro lado, mesmo quando utilizado em sistemas confeccionados com materiais altamente compatíveis, tende a decompor-se, ainda que lentamente. Esta característica tem limitado sua aplicação como monopropelente em missões que demandam longos períodos de estocagem. Alguns trabalhos, no entanto, têm sido direcionados ao desenvolvimento de um estabilizante eficiente, capaz de promover uma redução na taxa de decomposição deste composto e, conseqüentemente, aumentar sua capacidade de estocagem (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

✓ *Desempenho propulsivo*

Os principais parâmetros empregados na avaliação do desempenho de monopropelentes em um propulsor são o impulso específico (I_{sp}), a velocidade característica (c^*) e a densidade de impulso (ρI_{sp}).

O impulso específico é definido como sendo a quantidade total de movimento alcançada pelo propulsor por unidade de peso do propelente. Desta forma, quanto maior o valor do impulso específico alcançado por um propelente, menor será o seu consumo. Em outras palavras, sistemas propulsivos com maiores I_{sp} possuem, conseqüentemente, uma maior autonomia, sendo capazes de cumprir maiores tempos de operação para um mesmo peso de propelente embarcado. Sabendo-se da necessidade de se minimizar a carga útil de um satélite, o embarque de menores quantidades de propelente certamente contribuirá para a redução dos custos de lançamento (LI, 2010).

A velocidade característica é uma função apenas da temperatura e das propriedades do gás no leito catalítico. Trata-se de um parâmetro fundamental, que evidencia a energia disponível fornecida pela decomposição do propelente e pode ser usada para comparar diferentes reações de decomposição, independentemente da pressão na câmara (SUTTON; BIBLARZ, 2001; BARRÈRE *et al.*, 1960).

A densidade de impulso é obtida pelo produto entre o impulso específico e a densidade do monopropelente. Em termos práticos, ρI_{sp} pode ser entendida como sendo o impulso total alcançado pelo propulsor por unidade de volume de monopropelente embarcado. Este parâmetro é de suma importância em sistemas que possam apresentar significativas perdas ocasionadas por arrasto aerodinâmico ou que possuam volume restrito, como é o caso da maioria dos satélites pequenos. (LI, 2010; SUTTON; BIBLARZ, 2001).

A Tabela 2 apresenta o desempenho hipotético dos três monopropelentes em questão. Para tanto, foram efetuados cálculos teóricos do impulso específico, da velocidade característica e da densidade de impulso, empregando o programa computacional CEA NASA 2004. Para tanto, foi considerando um propulsor com 5 bar de pressão de câmara e uma razão de expansão da tubeira (ε) de 1,45.

Tabela 2- Desempenho teórico dos monopropelentes, calculado pelo CEA NASA 2004

Monopropelente	I_{sp} (s)	c^* (m/s)	ρI_{sp} (g.s/cm³)
H ₂ O ₂ (90%)	106	940	147
Hidrazina (100%)	137	1209	139
HAN (74%)	66	588	94

Fonte: Próprio do autor.

Embora o impulso específico da hidrazina seja cerca de 30% maior do que aquele alcançado pelo H₂O₂ 90%, este apresenta uma maior densidade de impulso. Esta característica, como dito anteriormente, é especialmente vantajosa para sistemas com volume restrito ou que estejam submetidos a significativas perdas por arraste aerodinâmico. Além disso, por apresentar uma temperatura de decomposição menor do que a da hidrazina, o uso do H₂O₂ como monopropelente implica em uma considerável economia no que diz respeito à materiais e processos de manufatura empregados na confecção da câmara de empuxo (SUTTON; BIBLARZ, 2001). Em comparação com o HAN, observa-se que o H₂O₂ apresenta um desempenho consideravelmente melhor, sendo, portanto, mais indicado a ser utilizado como monopropelente em sistemas propulsivos.

Convém, portanto, pôr em relevo que o H₂O₂ é um monopropelente barato, não tóxico, com baixo potencial corrosivo, que apresenta boa estabilidade e elevada capacidade de armazenamento. Além disso, possui impulso específico e velocidade característica bastante satisfatórios, aliados a uma elevada densidade de impulso. Estas características tornam o H₂O₂ uma alternativa viável para aplicação em sistemas de correção de órbita e controle de atitude de satélites. Todavia, seu emprego ainda esbarra no desenvolvimento de um catalisador que possua elevada atividade catalítica, combinada a uma alta resistência mecânica, capaz de resistir ao arraste provocado pela grande difusão de calor e massa dos produtos da sua decomposição.

2.3 Materiais Catalíticos

Catalisador é toda substância que, quando inserida em um meio reacional, promove um aumento da velocidade da reação através da mudança de seu mecanismo, sem alterar a constante de equilíbrio da reação e sem ser consumida neste processo. Este aumento de velocidade ocorre porque o catalisador promove um caminho reacional diferente, com uma menor energia de ativação, conforme pode ser observado na Figura 3 (SOARES NETO, 2001; ATKINS, 2008).

Figura 3 - Gráficos de energia de ativação com e sem catalisador

Fonte: Adaptado de Atkins (2008).

É importante salientar que, na definição de catalisador, somente são levados em consideração os materiais que influenciam a velocidade de reação. Desta maneira, calor, luz, eletricidade ou energia, obtidos por desintegração ou fissão nuclear, não entram nesta definição (CIOLA, 1981).

De acordo com o número de fases do sistema reacional, as reações catalíticas podem ser classificadas como homogêneas ou heterogêneas. Nas reações homogêneas, o catalisador se dissolve no meio reacional sem que ocorra mudança de fase, formando com os reagentes um sistema monofásico. Nas reações heterogêneas, por outro lado, o catalisador e o substrato permanecem em fases distintas, formando um sistema polifásico. Neste último caso, a recuperação e a regeneração do catalisador são menos complicadas, o que aumenta a viabilidade econômica do sistema. Em contrapartida, a catálise heterogênea possui uma cinética mais complexa e está mais susceptível à influência de fenômenos de transporte de massa e de calor (SCHMAL, 2011).

O mecanismo pelo qual se processam as reações catalíticas heterogêneas envolve cinco etapas principais. Primeiramente, ocorre a difusão dos reagentes através dos poros do catalisador. Em seguida, as moléculas dos reagentes adsorvem-se sobre os sítios ativos do mesmo. Esta é uma etapa fundamental em qualquer processo catalítico, uma vez que, sem espécies reagentes adsorvidas, não há como ocorrer a reação sobre a superfície do catalisador. Após a adsorção, acontece então a reação química em fase adsorvida. Para tanto, é necessário que as moléculas reagentes estejam próximas entre si na superfície do catalisador (exceto nos casos onde a reação envolvida é uma decomposição). A próxima etapa é a dessorção do produto. Normalmente, em uma reação catalítica, a força de adsorção dos produtos é fraca, o que facilita este processo. Por fim, sucede a difusão dos produtos para fora do catalisador, liberando o acesso para novas moléculas reagentes aos sítios ativos desocupados. Percebe-se, portanto, que a capacidade de difusão dos reagentes e dos produtos através dos poros do catalisador, bem como a capacidade do catalisador em adsorver os reagentes, têm fundamental importância na eficiência do processo catalítico (SOARES NETO, 2001; LE PAGE, 1978).

2.3.1 Catalisadores para fins propulsivos

Os catalisadores heterogêneos empregados em sistemas propulsivos devem apresentar elevada atividade catalítica e alta resistência mecânica, pois, frequentemente, são submetidos a vigorosas condições de pressão e temperatura no interior da câmara do propulsor. Além disso, estes materiais devem possuir uma alta condutividade térmica, a fim de evitar a formação de pontos superaquecidos na superfície do catalisador e, conseqüentemente, a sinterização do mesmo. Os materiais catalíticos devem, ainda, apresentar uma extensa vida útil, proporcionar um desempenho rápido e repetitivo e, resistir ao envenenamento provocado por impurezas contidas no propelente (MAIA, 2012).

Grande parte dos sistemas propulsivos a monopropelente emprega catalisadores na forma de *pellets* ou grãos esféricos, formando um leito catalítico de dimensões bem definidas. Estas dimensões influenciam fortemente no desempenho do propulsor e, portanto, um rigoroso trabalho de otimização normalmente é realizado para otimizar, não só o tamanho dos grãos do catalisador, como também o diâmetro e o comprimento do leito catalítico. Uma vez definidas estas dimensões, o leito catalítico deve ser capaz de iniciar a

decomposição mesmo a temperatura ambiente, dispensando a necessidade de pré-aquecimento do propulsor. Além disso, deve fornecer baixos tempos de indução (10 – 20 ms) e ser capaz de suportar severas condições de pressão e temperatura por longos períodos, sem que ocorram prejuízos significativos a estrutura e, conseqüentemente, ao seu desempenho. Os grãos devem ainda suportar os picos de sobrepressão que são gerados no interior dos poros do catalisador, quando o propelente líquido é convertido em gases quentes (BATONNEAU *et al.*, 2014).

Os materiais catalíticos utilizados para promover a decomposição do monopropelente H_2O_2 , além de apresentarem todas as características anteriormente citadas, devem resistir à hidratação provocada pelo vapor d'água gerado pela decomposição do H_2O_2 . Alguns materiais, embora bastante ativos nesta reação, podem sofrer transformações químico-estruturais devido à ação do vapor (MAIA, 2012). Além disso, antes de serem utilizados, os catalisadores devem ser submetidos a tratamentos térmicos em temperaturas acima da temperatura adiabática de decomposição do peróxido (756°C para o H_2O_2 90%). Caso contrário, ao serem expostos a uma temperatura superior àquela do tratamento térmico, podem ter suas propriedades alteradas pela mudança de fase cristalina e, assim, perder sua eficiência.

2.3.2 Catalisadores para decomposição de peróxido

De acordo com Schumb *et al.* (1955), alguns metais puros e diversos compostos inorgânicos podem ser empregados para promover a decomposição do H_2O_2 . No caso de compostos inorgânicos, o cátion, geralmente um metal de transição, é o principal agente catalisador da reação. A Figura 4 apresenta a tabela periódica dos elementos, na qual cada espécie está destacada de acordo com o seu potencial catalítico.

Figura 4 - Possíveis elementos para catalise da decomposição do H_2O_2

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

*

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

**

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

	Catalítico
	Catálise duvidosa
	Não catalítico ou não investigado

Fonte: Adaptado de Schumb (1955).

Os primeiros catalisadores empregados na decomposição do H_2O_2 em sistemas propulsivos eram constituídos de finas telas de prata metálica sobrepostas, formando o leito catalítico. Esta configuração foi muito utilizada, como por exemplo, nas missões *Mercury*, no início da década de 60 (PASINI *et al.*, 2007). O uso deste tipo de catalisador enfrenta, no entanto, algumas limitações. O ponto de fusão da prata (962°C) é muito próximo da temperatura adiabática de decomposição do peróxido concentrado (632°C para 85%; 756°C para 90%; 953°C para 98%). O emprego de soluções mais concentradas de H_2O_2 pode, portanto, promover a fusão das telas (PASINI *et al.*, 2011; KAPPENSTEIN *et al.*, 2002). Além disso, o meio altamente oxidante conduz à formação do óxido de prata, o qual é menos ativo nesta reação do que a prata metálica, inviabilizando seu uso prolongado. Outros inconvenientes enfrentados no emprego de telas de prata como catalisador são: a sua baixa superfície específica, o que reduz o contato do propelente com os sítios ativos, e a sua alta densidade, que resulta em um aumento no peso do sistema propulsivo e, como resultado, uma redução na eficiência do mesmo (LEE; LEE, 2009).

Nos últimos anos, em virtude da demanda por catalisadores que apresentem, concomitantemente, uma elevada atividade na decomposição do H_2O_2 e propriedades físico-químicas apropriadas a aplicações propulsivas, tem-se observado um crescente interesse por materiais cerâmicos que, potencialmente, possam apresentar estas características. Estes

materiais têm sido amplamente testados em sistemas propulsivos e/ou de geração de gases, que empregam H_2O_2 como monopropelente (PASINI *et al.*, 2011).

Estudos cinéticos da reação de decomposição do H_2O_2 têm demonstrado que alguns óxidos de metais de transição têm se mostrado bastante ativos nesta reação. Estes estudos apontam, ainda, que cátions com estado de oxidação mais elevados tendem a ser mais ativos que seus homólogos mais baixos (GOLDSTEIN; TSEUNG, 1974). Também foi reportado que a etapa determinante da reação é a retirada de elétrons do cátion e que a superfície específica do catalisador tem pouca influência na velocidade da reação, uma vez que o O_2 gerado impede a difusão dos reagentes para interior dos poros do material (FAHIM; ZAKI; GABR, 1981).

Um dos óxidos mais estudados na decomposição do H_2O_2 é o dióxido de manganês (MnO_2). Trata-se de um óxido simples, que tem como cátion um metal de transição potencialmente ativo nesta reação (Figura 4). Hasan *et al.* (1999) publicaram que durante a decomposição do H_2O_2 , o cátion Mn^{+4} tende a reduzir-se para Mn^{+3} , formando a fase Mn_2O_3 . Esta fase mostrou-se menos ativa que o MnO_2 , corroborando com a teoria proposta por Goldstein e Tseung (1974), a qual supõe que cátions com maior número de oxidação tendem a ser mais ativos que seus homólogos mais baixos. Ainda, segundo Hasan *et al.* (1999), temperaturas mais elevadas conduzem a formação da fase Mn_3O_4 , tão ativa quanto o MnO_2 . O mesmo foi observado com o óxido intermediário Mn_5O_8 . Estes resultados têm sido atribuídos aos pares redox $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ e $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$, encontrados, respectivamente, no Mn_3O_4 e no Mn_5O_8 . De acordo com os autores, átomos de manganês com diferentes estados de oxidação, presentes na mesma rede, trocam elétrons, proporcionando a mobilidade necessária para a atividade de superfície redox.

Assim como o manganês, os cátions de cobalto também podem atingir diferentes estados de oxidação em uma mesma rede cristalina. Wilczkowska *et al.* (2010), por exemplo, empregaram o Co_3O_4 como catalisador na decomposição do N_2O que, assim como a decomposição do H_2O_2 , também é uma reação redox. Os autores observaram que um aumento dos ânions de oxigênio na rede do material pode promover uma transferência de elétrons de Co^{2+} para o oxigênio, incrementando a incidência de cátions Co^{3+} . Eles constataram, ainda, que cátions Co^{2+} , posicionados em sítios octaédricos, apresentaram maior atividade do que aqueles alocados em sítios tetraédricos. Por outro lado, essa atividade mostrou-se menor do que aquela obtida por cátions Co^{3+} situados em posições octaédricas. Com isso, os autores concluíram que a atividade catalítica do Co_3O_4 nesta reação é

influenciada não só pelo estado de oxidação do cobalto, mas também pelo número de coordenação dos cátions.

Além de óxidos simples como o MnO_2 e o Co_3O_4 , muitos trabalhos têm empregado óxidos mistos como catalisadores em diferentes reações químicas, especialmente nas reações do tipo redox. Estes óxidos apresentam, em uma mesma estrutura, cátions de diferentes elementos e podem ser obtidos pela decomposição térmica de precursores, tais como: hidróxidos, carbonatos, nitratos, permanganatos, oxalatos e, frequentemente, hidrotalcitas (KONSOLAKIS *et al.*, 2015; OBALOVÁ *et al.*, 2006).

As hidrotalcitas, também conhecidas como hidróxidos duplos lamelares, apresentam fórmula geral $[\text{M}^{2+}_{1-x} \text{M}^{3+}_x (\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions de metais divalentes e trivalentes, A^{n-} é um ânion n valente e x geralmente tem valores entre 0,25 e 0,33. O emprego de hidrotalcitas como precursor de óxidos mistos traz, como grande vantagem, a formação de pares redox na estrutura dos materiais. Quando submetidas a tratamentos térmicos a altas temperaturas, estes compostos tendem a gerar espinélios com elevada área superficial e boa estabilidade térmica (STANIMIROVA; VERGILOV; KIROV, 1999).

Espinélios normais são óxidos, mistos ou não, que apresentam uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) do tipo AB_2O_4 , onde A é um cátion divalente, localizado em um sítio tetraédrico e B é um cátion trivalente, situado em um sítio octaédrico. Além deste tipo de estrutura, existem ainda os chamados espinélios invertidos. Neste caso, os cátions divalentes ocupam os sítios octaédricos, enquanto que os cátions trivalentes são distribuídos entre os sítios tetraédricos e octaédricos (MAHMOUD *et al.*, 2011; GOMES, 2002; CHINNASAMY *et al.*, 2001). A Figura 5 apresenta uma representação da estrutura do tipo espinélio normal (AB_2O_4), ilustrando a coordenação tetraédrica de íons A e a coordenação octaédrica de íons B.

Figura 5 - Representação da estrutura do tipo espinélio normal (AB_2O_4)

Fonte: Adaptado de Gomes (2002).

A presença de pares redox na estrutura de espinélios tem incentivado o uso destes compostos como catalisadores em reações redox. Por apresentarem valência mista, os espinélios exibem uma atividade catalítica intrínseca, favorecendo a transferência de elétrons e, conseqüentemente, facilitando a ocorrência de reações de oxirredução. Como os cátions de cobalto e manganês podem atingir estados de oxidação variáveis, estes podem ser empregados na síntese de espinélios com finalidades catalíticas, especialmente na decomposição do H_2O_2 .

A distribuição dos estados de oxidação dos cátions nos sítios cristalográficos dos espinélios depende, intimamente, do método e das condições empregadas na sua preparação, tais como temperatura e tempo de reação e de recozimento, natureza e pressão da atmosfera de calcinação e, condições de resfriamento (RUSSO *et al.*, 2007). Quando o objetivo é a obtenção de espinélios a serem empregados como materiais catalíticos em reações do tipo redox, a síntese no estado sólido e a síntese por coprecipitação em solução aquosa são as metodologias que mais se destacam.

A síntese no estado sólido é a técnica mais empregada na preparação de espinélios como fase única. Esta metodologia utiliza, normalmente, nitratos ou carbonatos como

precursores metálicos que, após calcinação a altas temperaturas (normalmente acima de 400°C) sob uma atmosfera de ar, sofrem decomposição. Esta decomposição gera óxidos que, dependendo da natureza dos cátions empregados, podem apresentar estrutura do tipo espinélio (VIZCAÍNO *et al.*, 2012; RIOS *et al.*, 1998).

A metodologia de síntese por coprecipitação em solução aquosa é outra técnica muito empregada na produção de catalisadores à base de óxidos mistos. Trata-se de um procedimento amplamente divulgado, relativamente simples e que emprega reagentes de baixo custo. Geralmente são utilizados nitratos como precursores metálicos e a precipitação ocorre na presença de bases de metais alcalinos. Esta metodologia é capaz de introduzir diferentes cátions na estrutura dos óxidos mistos preparados, modificando, assim, as propriedades catalíticas, a morfologia das partículas e/ou o estado de oxidação dos cátions no catalisador final (KOVANDA *et al.*, 2006; PEREIRA, 2014).

Para aplicações em sistemas propulsivos a monopropelente, é necessário que o catalisador esteja conformado de maneira a permitir o empacotamento de um leito catalítico, denso e resistente, dentro da câmara do propulsor. Podem ser empregados *pellets* ou grãos esféricos de catalisadores mássicos para este fim. Quando, no entanto, a estrutura do óxido cataliticamente ativo não gerar materiais com resistência mecânica suficiente para suportar o manuseio, o empacotamento e as condições de reação no leito catalítico, este pode ser depositado sobre a superfície de um suporte catalítico que possua tal característica.

✓ *Catalisadores suportados*

Na maior parte dos catalisadores, o material cataliticamente ativo é constituído por metais que, de maneira geral, apresentam porosidade insignificante e, conseqüentemente, uma baixa área superficial específica. Estas características normalmente inviabilizam a utilização de corpos metálicos como catalisadores. Nestes casos, é necessário buscar alternativas para que o catalisador apresente uma grande quantidade de átomos metálicos expostos, constituindo os sítios ativos para a reação, e uma porosidade suficientemente alta para promover a difusão de reagentes e produtos.

Uma alternativa amplamente utilizada para obtenção de catalisadores metálicos de elevada resistência mecânica, aliada a uma alta área superficial específica, é o emprego de suportes catalíticos. Os suportes, geralmente óxidos, são materiais sobre os quais a fase ativa é depositada e dispersada, incrementando assim a área de contato entre o reagente e os sítios ativos. Embora constitua a maior parte do catalisador, este material apresenta pequena ou

nenhuma atividade em relação à reação considerada. Os catalisadores obtidos por esta técnica são classificados como suportados (NETO 2011).

Para aplicações em propulsão, o suporte catalítico deve combinar uma elevada microporosidade, que proporcionará uma maior área superficial, com certa mesoporosidade, permitindo uma alta difusão dos reagentes e dos produtos formados. Também é desejada uma alta resistência mecânica, grande estabilidade química e uma forte aderência do metal ativo ao suporte, evitando assim a perda da fase ativa durante a reação. O suporte deve, ainda, apresentar condutividade térmica suficientemente alta, para evitar a formação de pontos superaquecidos na superfície do catalisador e, conseqüentemente, a coalescência da fase ativa (AN *et al.*, 2010; VIEIRA *et al.*, 2005).

Um dos suportes mais utilizados em catalisadores para fins propulsivos é a alumina. Trata-se do óxido de alumínio anidro (Al_2O_3), que pode formar diferentes fases cristalinas, dependendo das condições empregadas em sua preparação. A fase *gama* ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), por exemplo, pode ser obtida pela desidratação, a baixas temperaturas ($\sim 450^\circ\text{C}$), de óxidos de alumínio hidratados. Esta fase normalmente apresenta altos volumes porosos e elevadas áreas superficiais específicas, estimulando seu uso como suporte de catalisadores metálicos. A fase *alfa* ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), por sua vez, pode ser preparada pelo aquecimento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ou de qualquer outro óxido hidratado, em temperaturas acima de 1000°C . Embora seja bastante dura e resistente ao ataque de ácidos, apresenta porosidade e área superficial específica muito baixas. Esta característica muitas vezes inviabiliza o uso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como suporte de catalisadores metálicos (SOARES NETO, 2011).

Existem diversas técnicas de incorporação do catalisador ao suporte. Dentre estas, a metodologia de impregnação incipiente é aquela que mais se destaca. Esta técnica consiste na adição ao suporte, gota a gota, do volume de solução precursora exatamente necessário para saturação dos poros. Em seguida, efetua-se a secagem do material e, posteriormente, a sua calcinação, promovendo a decomposição do sal precursor. Nos casos onde a fase ativa é um metal, deve-se realizar, ainda, a redução do óxido resultante. Desta forma, a fase ativa é depositada sobre toda a superfície interna e externa do suporte (CIOLA, 1981).

Embora bastante vantajosa, uma vez que permite a introdução de um percentual pré-estabelecido de metal ao suporte, a impregnação incipiente tende a produzir materiais não uniformes, com uma baixa distribuição da fase ativa. Este inconveniente pode ser causado pela migração do material precursor para fora dos poros, durante a etapa de secagem. Para evitar este fenômeno, a secagem normalmente é feita a baixas temperaturas ($60\text{-}80^\circ\text{C}$). Além disso, devem-se utilizar soluções de impregnação mais concentradas, estimulando a

cristalização do sal precursor já no início da evaporação do solvente, antes que muitos poros do suporte já estejam vazios devido à secagem (SOARES NETO, 2011).

Recentemente, alguns autores propuseram o uso de catalisadores de platina suportada em *pellets* de alumina, na reação de decomposição do H_2O_2 em sistemas propulsivos. Embora apresente atividade acentuada, o principal problema apresentado por este catalisador foi a sua baixa resistência mecânica. Durante ensaios no micropropulsor, observou-se a fragmentação dos grãos do suporte, causando perda da fase ativa que foi ejetada pela tubeira (AN; KWON, 2009; TORRE *et al.*, 2009). Este inconveniente, além de reduzir a atividade do catalisador, pode gerar vazios no leito catalítico, formando um caminho preferencial para a passagem do monopropelente. Os vazios podem, ainda, acelerar o processo de quebra e produzir instabilidade no funcionamento do motor (PASINI *et al.*, 2008).

Tian *et al.* (2001) estudaram o comportamento do irídio suportado em alumina na decomposição do H_2O_2 . Trata-se do mesmo catalisador tradicionalmente empregado na decomposição da hidrazina em sistemas a monopropelente. Em seus testes, os autores observaram uma forte desativação do catalisador em função do tempo. Esta desativação pode ter sido provocada pela oxidação do metal ou pela adsorção de estabilizantes presentes no H_2O_2 sobre a superfície do catalisador, reduzindo, assim, a vida útil do material.

Além de metais, alguns óxidos, sejam eles simples ou mistos, também podem ser depositados sobre a superfície de suportes apropriados. Pietrogiacomì *et al.* (2016), por exemplo, empregaram a técnica de impregnação incipiente para preparar catalisadores a base de óxidos simples de MeO_x suportados em zircônia, onde $\text{Me} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}$ e Mn . Os autores avaliaram o desempenho dos catalisadores preparados na reação de decomposição do N_2O e, assim como Hasan *et al.* (1999), verificaram que a presença de pares redox $\text{Me}^{n+}/\text{Me}^{(n+1)}$, na superfície dos materiais, promove um aumento na atividade catalítica dos mesmos.

Em alguns casos, no entanto, a deposição de óxidos sobre a superfície de um suporte pode resultar em uma série de inconvenientes. Um deles é a baixa interação precursor/suporte, que pode engendrar em uma fraca ancoragem da fase ativa. Nestes casos, o material cataliticamente ativo pode ser parcialmente arrastado durante os primeiros ensaios no propulsor. Outro inconveniente é observado quando, devido às altas temperaturas a que o material é submetido durante os tratamentos térmicos, ocorre uma difusão de átomos da fase ativa para o suporte e do suporte para a fase ativa. Esta difusão pode gerar novas fases cristalinas que apresentam baixas ou nenhuma atividade na reação em questão. Para evitar esses tipos de problemas, uma boa alternativa é o emprego de um catalisador do tipo mássico.

✓ *Catalisadores mássicos*

Catalisadores mássicos são materiais constituídos exclusivamente da fase cataliticamente ativa. Desta maneira, toda a superfície exposta do material apresenta atividade catalítica, enquanto que os átomos localizados no interior das partículas são responsáveis apenas por conferir propriedades estruturais ao catalisador. Estes átomos, no entanto, apresentam atividade catalítica inerente e, caso sejam expostos, seja pelo desgaste da superfície ou pela quebra dos grãos, passam a exercer um papel ativo na reação catalítica.

Raramente catalisadores mássicos na forma metálica são empregados. Como exemplos, podemos citar as telas de platina empregadas como catalisador industrial na reação de oxidação da amônia para fabricação de ácido nítrico e também as telas de prata, que tradicionalmente eram empregadas na decomposição do H_2O_2 . Todavia, a maioria dos catalisadores mássicos é constituída por óxidos, cujos sítios ativos são formados por cátions. A alumina pura, usada em processos de desidratação, e o óxido de cobre, empregado na desidrogenação industrial, são exemplos de materiais utilizados como catalisadores mássicos (CIOLA, 1981).

Óxidos mistos contendo cátions de metais de transição frequentemente são utilizados como catalisadores mássicos em diferentes reações químicas. Kannan e Swamy (1999), por exemplo, testaram hidrotalcitas de Co e Al como catalisadores na decomposição do N_2O . Os autores investigaram, principalmente, o efeito da proporção Co/Al nesta reação e constataram que a elevação no teor de cobalto promovia um aumento na atividade do catalisador. Kovanda *et al.* (2006), por sua vez, prepararam óxidos mistos a base de Co-Mn-Al, em diferentes razões molares, que foram testados na oxidação do etanol e também na decomposição do N_2O . Os autores observaram que, na oxidação do etanol, a atividade do catalisador era intensificada com a elevação dos teores de Co e Mn no óxido. Estes resultados não tiveram correlação com o desempenho dos óxidos na reação de decomposição do N_2O . Neste caso, o catalisador com proporção molar Co:Mn:Al de 4:1:1 foi aquele que apresentou o melhor resultado.

Maia (2012) investigou o desempenho de óxidos mistos a base de Co, Mn e um terceiro cátion (Al^{3+} , Mg^{2+} ou Ag^{1+}) na decomposição do H_2O_2 90% para fins propulsivos. Neste trabalho, o desempenho dos catalisadores preparados foi avaliado pelo teste da gota e por ensaios em um micropropulsor com 2 N de empuxo teórico. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos em ambos os testes.

Tabela 3- Testes para avaliação do efeito de cátions na decomposição do H₂O₂ 90%

Material	Teste de gota			Teste no propulsor	
	Indução	Eficiência	Resistência Mecânica	Empuxo	Estabilidade
2CoMn	Moderada	Alta	Baixa	Moderado	Alta
4CoMnAl	Moderada	Alta	Moderada	Alto	Alta
4CoMnMg	Rápida	Alta	Muito Baixa	Alto	Baixa
4CoMnAg	Baixa	Baixa	Alta	Moderado	Moderada

Fonte: Adaptado de Maia (2012)

Pela Tabela 3, pode-se perceber que o trio Co-Mn-Al apresentou os melhores desempenhos. Este resultado pode ter sido provocado pela presença do íon alumínio, que conferiu uma maior resistência ao material e possibilitou a formação dos espinélio CoAl₂O₄ e MnAl₂O₄, incrementando a atividade catalítica do material (PEREIRA, 2014).

Em estudos preliminares, foram sintetizados catalisadores à base de óxidos de Co-Mn-Al nas proporções molares 4:1:1, 2:1:1, 1:1:1, 2:2:1, 1:2:1, 1:4:1, 2:1:0, 1:2:0, 1:0:2 e 0:1:2. Estes materiais foram previamente caracterizados, sendo aqueles que apresentaram as melhores características texturais, foram submetidos a ensaios em um micropropulsor com 2 N de empuxo teórico, operando com H₂O₂ 90%. Nestes testes, o catalisador com composição Co₄MnAl proporcionou um empuxo médio e constante de 1,9 N. Além disso, foi obtida uma eficiência da velocidade característica de 87% neste sistema propulsivo. Segundo Sutton e Biblarz (2001), o valor da velocidade característica experimental deve estar entre 92 e 99,5% do valor teórico. Sendo assim, esse resultado sugere que a decomposição do monopropelente tenha sido quase completa. Confrontando o desempenho obtido pelos catalisadores testados com o resultado das análises de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), observou-se que a presença de pares redox no material desempenha um papel fundamental na atividade catalítica do mesmo (PEREIRA, 2014).

Desta forma, com base na literatura e em estudos preliminares, o presente trabalho visou principalmente a preparação de catalisadores suportados à base de óxidos com estrutura do tipo espinélio (Co_{3-x}Mn_xO₄), em diferentes proporções ($0 \leq x \leq 3$), buscando sempre favorecer a ocorrência dos pares redox Mn⁴⁺/Mn³⁺ e Co³⁺/Co²⁺, para serem testados na decomposição do H₂O₂ 90%.

3 METODOLOGIA

A primeira etapa do trabalho consistiu em executar ajustes e criar procedimentos para a operacionalização da nova unidade de concentração de H_2O_2 , recentemente montada no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE, em Cachoeira Paulista. Vale lembrar que o LCP é o único laboratório no Brasil a concentrar H_2O_2 para uso em propulsão aeroespacial. Paralelamente a esta etapa, foram sintetizados catalisadores suportados à base de alumina impregnada com íons de cobalto e manganês, para serem testados na decomposição do H_2O_2 concentrado, buscando sempre a obtenção de materiais com elevada atividade catalítica nesta reação e resistência mecânica satisfatória à aplicação a que se destina. Os catalisadores produzidos foram previamente classificados, a partir dos resultados obtidos no teste da gota. Este teste permitiu estimar os materiais com maiores atividades na decomposição do H_2O_2 . Os catalisadores que apresentaram melhores desempenhos foram, então, testados em um micro reator de leito fixo, onde foi avaliado, de forma dinâmica, o tempo consumido por cada catalisador para promover a decomposição completa de um fluxo de 2 g/s de H_2O_2 90%. Os materiais preparados foram, subsequentemente, submetidos a ensaios cinéticos e a testes em um micropropulsor com 2 N de empuxo teórico. Finalmente, os catalisadores foram caracterizados por Adsorção de Nitrogênio, Quimissorção de CO, Picnometria a Hélio, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X e por Difractometria de Raios-X, visando obter uma correlação entre as propriedades físico-químicas e a atividade catalítica de cada catalisador na decomposição do H_2O_2 concentrado.

3.1 Concentração do peróxido de hidrogênio

Esta etapa consistiu em concentrar o H_2O_2 70% para cerca de 90%, através da secagem do produto mediante contato, em contracorrente, com um fluxo de ar seco e quente. Para tanto, foram inicialmente realizados testes e ajustes, visando à obtenção de um procedimento que permitisse o funcionamento otimizado do novo concentrador de H_2O_2 do LCP (Figura 6 - A), substituindo a antiga unidade de concentração até então utilizada (Figura 6 - B).

Figura 6 - Fotografia do novo concentrador de H_2O_2 (A) e da antiga unidade de concentração (B)

Fonte: Próprio do autor.

É importante destacar que o antigo concentrador não comportava mais a demanda de H_2O_2 do LCP, uma vez que outros trabalhos vêm sendo realizados concomitantemente, tais como: desenvolvimento de foguetes híbridos H_2O_2 /parafina, de motores a bipropelente H_2O_2 /etanol e de geradores de vapor a partir da decomposição do H_2O_2 . Esta alta demanda por H_2O_2 concentrado conduziu ao projeto de uma nova unidade de concentração com maior capacidade de produção.

Esta nova unidade de concentração de H_2O_2 (Figura 6 – A) foi fabricada a partir de três tubos de secagem (tubos de Ladden), fabricados em aço inoxidável 316L e passivados, dispostos em série. Esta unidade possui ainda um banho-maria aquecido por resistências elétricas, sopradores controlados por inversores de frequência, filtros de ar, e uma bomba peristáltica de quatro canais. Foi também incrementada a instrumentação da unidade de concentração, permitindo um maior controle das variáveis significativas do processo e proporcionando, assim, ajustes operacionais mais precisos. Isso permitiu minimizar efeitos nefastos causados por variações climáticas (umidade) que possam ocorrer durante o processo e causar alterações na concentração produto.

Atualmente, todo o H_2O_2 70% utilizado no LCP tem sido doado pela empresa Peróxidos do Brasil Ltda. As condições de ajuste do sistema (vazão de entrada de H_2O_2 ,

fluxo de ar em contracorrente e temperatura do banho) já estão dominadas, permitindo uma produção diária de cerca de 10 kg de H₂O₂ 90-95%.

3.1.1 Determinação da concentração do peróxido de hidrogênio

Um dos métodos mais empregados na determinação da concentração de soluções de H₂O₂ é a permanganatometria. Trata-se de uma análise por titulação, onde uma solução padrão 0,1 mol/L de permanganato de potássio (KMnO₄) é utilizada como titulante e a solução a ser quantificada, após a devida diluição, é utilizada como titulado. Este procedimento baseia-se na reação de oxirredução que ocorre quando o H₂O₂ é colocado em contato com o KMnO₄ em meio ácido (Equação 9).

Durante a titulação, o cátion Mn⁷⁺, presente no KMnO₄, é reduzido a Mn²⁺. Este método dispensa o uso de indicadores já que o íon MnO₄⁻ possui coloração violeta intensa, enquanto que o Mn²⁺ é incolor. Qualquer excesso de KMnO₄ resulta, portanto, em uma mudança na coloração da solução titulada, indicando o ponto final da titulação.

Após definido o ponto final da titulação, a concentração do H₂O₂, pode ser obtida a partir da Equação 10 (SKOOG, 2013; VOGEL; AFONSO, 2000; BACCAN *et al.*, 1979).

$$C(\%) = \frac{V \cdot N \cdot f \cdot 17,01 \cdot 100}{M \cdot 1000} \quad (10)$$

Onde:

V = volume da solução de KMnO₄ gasto na titulação da amostra, em mL;

N = normalidade da solução de KMnO₄ (0,5 N);

f = fator de correção da solução padrão de KMnO₄;

M = massa de H₂O₂, em g;

17,01 = equivalente do H₂O₂.

Outra metodologia que permite a determinação da concentração mássica de H_2O_2 em soluções aquosas baseia-se nas medidas das densidades das soluções. Schumb *et al.* (1995), após a compilação de diferentes trabalhos e metodologias, estabeleceram uma correlação entre a concentração mássica de H_2O_2 e a densidade da solução a uma dada temperatura. Esta correlação é expressa pela Equação (11), cujos coeficientes são apresentados na Tabela 4.

$$\rho = a + b[\text{H}_2\text{O}_2] + c[\text{H}_2\text{O}_2]^2 + d[\text{H}_2\text{O}_2]^3 \quad (11)$$

Onde:

a = densidade da água (g/cm^3) na temperatura de medição;

$$b = J_b + K_b T + L_b T^2 + M_b T^3 \quad (12)$$

$$c = J_c + K_c T + L_c T^2 + M_c T^3 \quad (13)$$

$$d = J_d + K_d T + L_d T^2 + M_d T^3 \quad (14)$$

Tabela 4- Coeficientes da Equação 11 para temperaturas entre 0 e 96°C

Coeficientes	J	K.10 ³	L.10 ³	M.10 ³
b	0,39763	-2,8732	3,2488	-1,6363
c	0,02206	3,5357	-6,0947	3,6165
d	0,05157	-1,9414	3,9061	-2,5500

Fonte: (GOUVÊA, 2016; SCHUMB, 1995).

A determinação da concentração de H_2O_2 , pelo método de Schumb, pode ser efetuada facilmente através da medida da densidade da solução com o auxílio de um densímetro calibrado. Correlacionando este valor com a temperatura da solução, pode-se obter a concentração do H_2O_2 analisado a Equação (11). A Tabela 5 fornece a densidade de solução, em g/cm^3 , para diferentes concentrações de H_2O_2 em função da temperatura.

Tabela 5 - densidade da solução em função da concentração de H_2O_2 e da temperatura de medição

Concentração	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
60%	1,24069	1,23645	1,23201	1,22757
65%	1,26429	1,25984	1,25527	1,25069
70%	1,28851	1,28388	1,27916	1,27444
75%	1,31337	1,30856	1,30371	1,29886
80%	1,33890	1,33392	1,32893	1,32395
85%	1,36512	1,35997	1,35486	1,34974
90%	1,39204	1,38674	1,38149	1,37625
95%	1,41969	1,41425	1,40887	1,40349
100%	1,44809	1,44252	1,43700	1,43149

Fonte: Próprio do autor.

Embora a permanganatometria seja uma técnica mais precisa e consolidada, o método de Schumb se mostrou muito mais prático e rápido. Os resultados obtidos por ambos os métodos ficaram muito próximos entre si. Por este motivo, o método de Schumb foi mais frequentemente utilizado ao longo do trabalho, principalmente durante os testes preliminares. Recorreu-se à permanganatometria somente para confirmar a concentração das soluções empregadas nos testes catalíticos que, por sistematização, exigem uma maior precisão das variáveis envolvidas no processo.

3.2 Preparação dos catalisadores

Concomitantemente à etapa de concentração do H_2O_2 , foram preparados os materiais à base de óxidos de cobalto e manganês, cataliticamente ativos na decomposição do H_2O_2 . A escolha pela utilização destes elementos se deve ao fato de que ambos podem apresentar estados de oxidação variáveis. Esta característica permite a troca de elétrons entre os cátions presentes em uma mesma rede cristalina, proporcionando a mobilidade necessária para a atividade de superfície redox. Por este motivo o Co e o Mn são frequentemente utilizados na composição de catalisadores empregados em reações de oxirredução (KOVANDA *et al.*, 2006).

Em função da nossa experiência pregressa na preparação de catalisadores mássicos à base de íons de Co e Mn para a decomposição do H_2O_2 , decidimos concentrar nossos esforços apenas na preparação de catalisadores suportados. Os catalisadores mássicos, embora sejam altamente ativos nesta reação, exibiram baixa resistência mecânica, dissuadindo a continuação dos trabalhos com este tipo de material.

Os catalisadores suportados preparados foram empregados em três estudos distintos. O primeiro visou avaliar o efeito da composição da fase ativa na eficiência do catalisador. O segundo buscou investigar a influência do teor de fase ativa no desempenho catalítico. O terceiro, por sua vez, teve como objetivo analisar o impacto da granulometria do suporte na atividade do catalisador final. Em todos os casos, foram preparados catalisadores à base de óxidos de cobalto e manganês suportados em grãos esféricos de γ -alumina (marca Axens). A incorporação da fase ativa ao suporte foi realizada através da metodologia de impregnação incipiente, semelhante àquela descrita por Garcia - Vargas *et al.* (2014).

Primeiramente, foram preparadas soluções de nitratos de Co e Mn, da marca Sigma-Aldrich, em proporções Co/Mn pré-definidas, mantendo sempre uma concentração de 2 mol/L dos cátions metálicos (Co^{2+} e Mn^{2+}). Paralelamente a esta etapa, o suporte catalítico foi mantido em estufa a 120°C por 24 h, para a remoção de traços de umidade. Em seguida, o material foi resfriado até a temperatura ambiente em um dessecador mantido em vácuo. As soluções preparadas foram então impregnadas ao suporte, gota a gota, em constante agitação, até a obtenção do chamado ponto úmido. Uma fotografia do sistema de agitação utilizado durante a etapa de impregnação é apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Fotografia do sistema de agitação empregado na etapa de impregnação do suporte

Fonte: Próprio do autor.

Após a impregnação, o material resultante foi secado em estufa a 120°C por 24 h e, posteriormente, calcinado a 400°C por mais 2 h, visando à conversão dos nitratos em óxidos insolúveis. O processo de impregnação foi repetido, sucessivamente, até a obtenção do teor de fase ativa desejado. Finalmente, os materiais foram calcinados em atmosfera de ar por 2 h.

O número de impregnações, a temperatura de calcinação e a composição da solução precursora variaram em função do tipo de estudo a que os catalisadores foram submetidos na sequência.

✓ *Estudo do efeito da composição da fase ativa*

Neste caso, foram preparadas soluções de nitratos de Co e Mn segundo o arranjo $\text{Co}_3\text{-}_x\text{Mn}_x$, com x variando de 0 a 3. Essa solução foi incorporada nos grãos esféricos de γ -alumina com 2,6 mm de diâmetro médio. Na preparação destes primeiros catalisadores, foi adotado um número arbitrário de dez impregnações. Esta decisão não comprometeu o rigor científico

do trabalho, uma vez que o objetivo inicial deste estudo foi apenas o de avaliar o efeito da proporção molar Co/Mn na atividade dos catalisadores. Além disso, uma posterior investigação a respeito da influência do teor da fase ativa na eficiência dos materiais já havia sido programada. Finalmente, os materiais foram divididos em três porções iguais, que foram calcinadas, respectivamente, a 760, 900 e 1000°C, em atmosfera de ar por 2 h.

Os catalisadores preparados por este método foram submetidos ao teste da gota para investigar o efeito da proporção molar Co/Mn e da temperatura de calcinação na atividade catalítica. Após definidos os parâmetros ótimos, estes foram adotados na síntese dos catalisadores empregados no estudo da influência do teor de fase ativa em relação ao desempenho dos materiais na decomposição do H_2O_2 .

✓ *Estudo do efeito do teor de fase ativa*

Foram preparados catalisadores com diferentes teores de fase ativa, respeitando sempre a proporção molar Co/Mn e a temperatura de calcinação que conduziram aos melhores resultados no estudo anterior. Foram realizadas trinta impregnações sucessivas e, a cada etapa de impregnação, uma parte do material foi separada e calcinada a 900°C, resultando na obtenção de trinta amostras diferentes. A diferença entre cada amostra foi, portanto, o número de impregnações utilizadas em sua preparação, resultando em materiais com diferentes teores de fase ativa.

Os catalisadores preparados foram submetidos a um segundo teste da gota, que avaliou o efeito do teor de fase ativa no desempenho catalítico do material. Após definido o teor ótimo, procedeu-se o estudo para investigar a influência da granulometria do suporte na atividade do catalisador.

✓ *Estudo do efeito da granulometria do suporte*

Primeiramente, foram preparados lotes do suporte catalítico com diâmetros médios em torno de 2,6; 2,2; 1,7; 1,2; 0,8 e 0,5 mm. Para tanto, a alumina comercial, cujo diâmetro médio inicial era de 2,6 mm, foi submetida a um processo de cominuição em moinho de bolas, por tempo suficiente para que se obtivesse do diâmetro desejado. O material proveniente do moinho foi inserido em um esferoidizador, onde, por atrito entre as partículas, provocado pelo turbilhonamento resultante de um fluxo ascendente de ar, ocorre

à remoção de arestas presentes na superfície dos grãos. Este processo, além de arredondar as partículas do suporte, elimina grande parte dos pontos de fragilidade do material.

A granulometria dos suportes foi determinada empregando-se uma série de peneiras com base vibratória. Os diâmetros das partículas (D_p) foram calculados pela média aritmética entre a abertura da malha que reteve as partículas (D_1) e a malha imediatamente anterior (D_2) (Equação 15). A Tabela 6 apresenta as faixas granulométricas utilizadas e seus respectivos diâmetros médios.

Tabela 6 - Diâmetros médios dos catalisadores testados no micro reator e suas respectivas faixas granulométricas

Diâmetro médio	Abertura passante	Abertura retenção
2,6 mm	2,8 mm	2,4 mm
2,2 mm	2,4 mm	2,0 mm
1,7 mm	2,0 mm	1,4 mm
1,2 mm	1,4 mm	1,0 mm
0,8 mm	1,0 mm	0,6 mm
0,5 mm	0,6 mm	0,5 mm

Fonte: Próprio do autor.

$$D_p = \frac{D_1 + D_2}{2} \quad (15)$$

Onde:

D_p = diâmetro médio da partícula;

D_1 = abertura da malha que retém as partículas;

D_2 = abertura da malha imediatamente anterior à malha de retenção.

Após a obtenção de lotes do suporte com diferentes granulometrias, procedeu-se a impregnação da fase ativa. Para tanto, foram respeitados o número de impregnações, a proporção Co/Mn e a temperatura de calcinação que proporcionaram os melhores resultados nos estudos anteriores.

3.3 Testes catalíticos

A atividade catalítica dos catalisadores suportados foi inicialmente avaliada pelo teste da gota. Os materiais que apresentaram os melhores desempenhos neste ensaio foram, então, selecionados para testes em um micro reator de leito fixo, onde foi estimado o tempo necessário para cada catalisador promover a decomposição completa de um fluxo de 2 g/s de H₂O₂ 90% injetado no leito catalítico. Estes catalisadores foram, ainda, submetidos a estudos cinéticos, para determinação da ordem de reação, da constante de velocidade e da energia de ativação dos materiais na decomposição do H₂O₂. Finalmente, o catalisador que apresentou os melhores resultados, dentre todos os testados, foi conduzido ao teste no micropropulsor de 2 N. Neste ensaio, foram monitorados o empuxo, a pressão da câmara e a temperatura do leito catalítico. Com base nas respostas, foi possível avaliar o desempenho do catalisador, baseado sobretudo nos valores do impulso específico (I_{sp}) e da velocidade característica (c^*) obtidos experimentalmente.

3.3.1 Teste da gota (*droptest*)

Ao longo do trabalho, foram realizadas duas campanhas de testes da gota. A primeira, apenas em caráter exploratório, visou determinar as diferentes razões entre cobalto e manganês, que resultam na obtenção de materiais com maior atividade catalítica. Partindo-se da melhor proporção, estabelecida no teste exploratório, procedeu-se um segundo teste, cujo objetivo foi determinar o teor de fase ativa que leva a obtenção de materiais com a mais eficiente atividade catalítica. Em ambos os testes, o procedimento consistiu em gotejar H₂O₂ 70% sobre um único grão de cada um dos diferentes materiais preparados. Os testes foram monitorados por uma câmera fotográfica de alta velocidade, da marca FASTEC, modelo S100, com velocidade de 3000 quadros por segundo e resolução de 800 x 600 dpi.

Este procedimento permitiu avaliar o tempo necessário para o início da decomposição (tempo de indução) dispensado por cada catalisador. Além disso, também foram avaliadas, empiricamente, a eficiência de cada catalisador, de acordo com o vigor da reação e a quantidade de vapor produzida, e a resistência mecânica, a partir da integridade dos *pellets* após os testes. Os catalisadores que apresentaram uma reação mais espontânea e

vigorosa, com um baixo tempo de indução e sem a constatação de fraturas, foram selecionados para os testes catalíticos seguintes, empregando H_2O_2 90%.

3.3.2 Testes no micro reator

Este teste consistiu em carrear um fluxo constante de 2 g/s de H_2O_2 90% através de um leito catalítico acomodado no interior de um micro reator. Este aparato foi isolado termicamente com o auxílio de uma camada de lã de rocha, visando minimizar as perdas de calor para o ambiente. Os testes foram realizados a pressão atmosférica e tiveram duração de 20 segundos cada. A temperatura no interior do leito foi monitorada e, com base nos resultados alcançados, foi possível determinar o grau de decomposição produzido por cada um dos diferentes catalisadores testados.

A Figura 8 apresenta um diagrama simplificado do sistema de testes utilizado, onde: (1) tanque de pressurização, (2) regulador de pressão, (3) filtro, (4) válvula esfera de 3 vias, (5) tanque de H_2O_2 , (6) válvula esfera de 2 vias, (7) funil para alimentação de H_2O_2 , (8) válvula esfera de 3 vias, (9) medidor de vazão de H_2O_2 , (10) micro reator de leito fixo, (11) sistema de aquisição de dados de pressão e temperatura.

Figura 8 - Diagrama simplificado do sistema de testes no micro reator

Fonte: Próprio do autor.

A Figura 9 mostra o projeto do micro reator. Com base em testes preliminares, optou-se por utilizar um leito com 20 mm de diâmetro e 75 mm de comprimento. A quantidade de catalisador utilizada em cada teste foi suficiente para preencher todo o volume do leito, totalizando uma massa de cerca de 90 g.

Figura 9 - Design do micro reator utilizado nos testes catalíticos

Fonte: Próprio do autor.

A partir dos resultados de temperatura alcançados no interior do leito catalítico, foi possível determinar o grau de decomposição do H_2O_2 obtido por cada catalisador, empregando, para tanto, a correlação de Williams e Satterfield (1952). Estes autores propuseram um modelo que estabelece uma relação entre a temperatura de decomposição adiabática e a fração de H_2O_2 decomposta. Esta relação é função da pressão do sistema e da concentração do peróxido utilizado e pode ser empregada para estimar o grau de decomposição de um determinado fluxo de H_2O_2 passando através do leito catalítico.

A Figura 10 apresenta a compilação dos resultados obtidos por Williams e Satterfield (1952) mediante análise da variação da temperatura de decomposição adiabática em função do grau de H_2O_2 90% decomposto em diferentes pressões.

Figura 10 - Temperatura de decomposição adiabática do H_2O_2 90% em função da pressão e da fração de H_2O_2 decomposto

Fonte: (GOUVÊA, 2016).

Na Figura 10 observa-se que, no início, a temperatura sobe linearmente até atingir um certo patamar (Região I). Este patamar, bastante influenciado pela pressão do sistema, é característico da coexistência de H_2O_2 na fase líquida e na fase vapor. A temperatura volta a subir (Região II), somente após a vaporização total do H_2O_2 , alcançando uma temperatura final que depende da concentração do H_2O_2 decomposto.

A Equação 16, obtida a partir dos estudos de William e Saterfield (1952), estabelece o comportamento linear entre a temperatura de decomposição adiabática e a fração decomposta de H_2O_2 na Região II. Aplicando-se a temperatura final atingida nos testes, na Equação (16), pode-se estimar o grau de decomposição engendrado por cada catalisador, definindo-se, assim, a eficiência de cada material nesta reação.

$$T_f = -1984 + 490f + w(12+13f) \quad (16)$$

Onde:

T_f = temperatura adiabática de decomposição (°C);

f = fração de H_2O_2 decomposto;

w = concentração mássica inicial do H_2O_2 (% m/m).

3.3.3 Testes cinéticos

Foram realizados testes cinéticos com o objetivo de determinar a ordem de reação (n), a constante de velocidade pré-exponencial (k_0) e a energia de ativação (E_a) dos catalisadores na decomposição do H_2O_2 . Os testes foram fundamentados na metodologia utilizada por Páez *et al.* (2011) e consistiram em monitorar, ao longo do tempo, a pressão de $O_{2(g)}$ formada pela decomposição do $H_2O_{2(l)}$ em contato com uma suspensão do catalisador a ser testado. A partir do estabelecimento de uma relação entre o $O_{2(g)}$ produzido e o $H_2O_{2(l)}$ consumido ao longo do tempo, foi possível determinar os parâmetros cinéticos da reação.

Inicialmente, o catalisador a ser testado foi triturado até uma granulometria de 150 *mesh*. Em seguida, cerca de 200 mg do pó resultante foram adicionados à 200 mL de água deionizada formando, assim, uma suspensão do material catalítico. Esta suspensão foi introduzida em um reator (kitassato de 500 mL) e mantida sob constante agitação (1300 rpm) com auxílio de um agitador magnético. O bocal superior do kitassato foi vedado com uma rolha, onde foi fixado um termopar do tipo k, para monitorar a temperatura do meio reacional. Esta rolha contém um septo para a injeção de H_2O_2 a partir de uma seringa com capacidade nominal de 10 mL. A saída lateral do kitassato foi acoplada a uma mangueira flexível ligada a um conjunto de tubos graduados, contendo uma solução de NaCl (50 g/L) saturada com $O_{2(g)}$. O reator foi revestido com papel alumínio para evitar a fotodecomposição do H_2O_2 e mantido em um banho térmico, visando manter constante a temperatura do meio reacional. As Figuras 11A e 11B apresentam um esquema simplificado do sistema de testes catalíticos utilizado, onde: (1) kitassato de 500 mL (reator), (2) banho térmico, (3) placa de aquecimento e agitação, (4) termopar do tipo k acoplado a um indicador de temperatura, (5) seringa de injeção de H_2O_2 , (6) mangueiras flexíveis e (7) tubos graduados.

Figura 11 - Diagrama simplificado do sistema de testes catalíticos antes (A) e após (B) o início da reação de decomposição do H_2O_2

Fonte: Próprio do autor.

Antes de iniciar os testes, a posição do conjunto de tubos graduados foi ajustada de maneira que o nível da solução de NaCl coincidissem com o ponto zero de cada tubo (Figura 11A). Em seguida, uma determinada quantidade de H_2O_2 (70%) foi injetada no reator e, a partir deste instante, a diferença de altura (ΔH) entre os níveis da solução de NaCl nos dois tubos passou a ser monitorada em função do tempo (Figura 11B).

Os dados de ΔH foram aplicados na Equação (17) para determinar a pressão de $\text{O}_{2(g)}$ gerado na decomposição do $\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$.

$$p_{\text{O}_2} = \frac{(\rho \cdot g \cdot \Delta H)}{f} \quad (17)$$

Onde:

p_{O_2} = pressão de $\text{O}_{2(g)}$ gerado na decomposição do $\text{H}_2\text{O}_{2(l)}$ (atm);

ρ = massa específica da solução de NaCl a 25°C aferida em laboratório com o auxílio de um picnômetro ($1008,4 \text{ kg/m}^3$);

g = aceleração da gravidade (9,8065 m/s²);

ΔH = diferença de altura entre os níveis da solução de NaCl nos tubos graduados (metros).

f = fator de conversão de Pascal para atm (101325 Pa/atm)

Em um dado intervalo de tempo, a pressão total no interior do reator é dada pelo somatório entre a pressão ambiente e a pressão de O_{2(g)} resultante da decomposição do H₂O₂ (Equação 18).

$$p_t = p_{atm} + p_{O_2} \quad (18)$$

Onde:

p_t = pressão total no interior do kitassato;

p_{atm} = pressão ambiente aferida com o auxílio de um barômetro (0,938 atm);

p_{O_2} = pressão de O_{2(g)} gerado na decomposição do H₂O_{2(l)};

O número total de mols de gases no interior do reator, em um determinado intervalo de tempo, será dado, portanto, pelo somatório entre o número de mols de inertes presentes antes do início da reação e o número de mols de O_{2(g)} gerados na decomposição do H₂O₂ (Equação 19).

$$n_t = n_i + n_{O_2} \quad (19)$$

Onde:

n_t = número total de mols de gases no interior do kitassato em um dado intervalo de tempo;

n_i = número de mols de inertes antes do início da reação;

n_{O_2} = número de mols de O_{2(g)} gerados na decomposição do H₂O_{2(l)};

Isolando-se n_{O_2} na Equação (19) e empregando a Lei dos Gases Ideais, é possível determinar o número de mols de $O_{2(g)}$ gerados em um determinado intervalo de tempo (Equação 20).

$$n_{O_2} = \frac{p_t \cdot (V_0 + \Delta V)}{R \cdot T_{amb}} - \frac{p_{atm} \cdot V_0}{R \cdot T_{amb}} \quad (20)$$

Onde:

n_{O_2} = número de mols de $O_{2(g)}$ gerados na decomposição do $H_2O_{2(l)}$ em um dado intervalo de tempo;

p_t = pressão total no interior do kitassato;

p_{atm} = pressão ambiente aferida com o auxílio de um barômetro (0,938 atm);

V_0 = volume gasoso inicial aferido experimentalmente (0,37 L);

ΔV = variação de volume causada pelo deslocamento do nível da solução de NaCl;

R = constante universal dos gases ideais (0,082 atm.L/mol.K)

T_{amb} = temperatura ambiente em Kelvin.

Uma vez definida a quantidade de $O_{2(g)}$ gerada em função do tempo e conhecida a estequiometria da reação de decomposição do H_2O_2 (Equação 1), foi possível calcular o número de mols de $H_2O_{2(l)}$ remanescente em cada intervalo de tempo pré-estabelecido (Equação 21).

$$n_{H_2O_2} = n_{H_2O_{2(0)}} - 2n_{O_2} \quad (21)$$

Onde:

$n_{H_2O_2}$ = número de mols de $H_2O_{2(l)}$ em um dado intervalo de tempo;

$n_{H_2O_{2(0)}}$ = número de mols de $H_2O_{2(l)}$ injetado no reator;

n_{O_2} = número de mols de $O_{2(g)}$ gerado na decomposição do $H_2O_{2(l)}$.

Por fim, foi possível calcular a concentração de $H_2O_{2(l)}$ presente no meio reacional em função do tempo (Equação 22).

$$C_{H_2O_2} = \frac{n_{H_2O_2}}{V_{MR}} \quad (22)$$

Onde:

$C_{H_2O_2}$ = concentração de $H_2O_{2(l)}$ no meio reacional (mol/L);

$n_{H_2O_2}$ = número de mols de $H_2O_{2(l)}$;

V_{MR} = volume do meio reacional (L).

O método de cálculo utilizado para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação foi o “método da velocidade inicial”. Este método é muito utilizado em estudos comparativos, especialmente quando os materiais testados apresentam o mesmo suporte catalítico. No tempo reacional igual a zero, todos os sítios ativos do catalisador estão livres, seja de moléculas quimissorvidas ou mesmo de espécies que causem o envenenamento e desativação dos sítios. Sendo assim, é possível avaliar a atividade intrínseca do catalisador, ou seja, a afinidade entre os sítios ativos e as espécies químicas reagentes (PAÉZ *et al.*, 2011; DO *et al.*, 2009; SCHMAL, 2010).

O método da velocidade inicial consiste em modelar matematicamente a evolução do consumo de um dos reagentes da reação, neste caso, o consumo de H_2O_2 , em função da massa de catalisador utilizada e do tempo de reação. A equação matemática resultante (Equação 23), obtida pelo software Excel[®], apresenta, portanto, uma previsão da concentração do reagente a qualquer tempo.

$$\dot{C}_{H_2O_2} = a_0 + a_1.t + a_2.t^2 + a_3.t^3 + a_4.t^4 \quad (23)$$

Onde:

$\dot{C}_{H_2O_2}$ = concentração de $H_2O_{2(l)}$ no meio reacional em um tempo qualquer em função da massa de catalisador utilizado na reação (mol/L.g_{cat});

t = tempo (segundos);

a_0 , a_1 , a_2 , a_3 e a_4 = coeficientes da equação (determinados experimentalmente).

A velocidade da reação pode ser entendida como sendo a taxa de variação da concentração de H_2O_2 ao longo do tempo, ou seja, a derivada de $\dot{C}_{H_2O_2}$ em relação a t (Equação 24).

$$\frac{d\left[\dot{C}_{H_2O_2}\right]}{dt} = a_1 + 2.a_2.t + 3.a_3.t^2 + 4.a_4.t^3 \quad (24)$$

Ao se aplicar $t = 0$ na Equação (24), obtém-se, assim, a velocidade inicial da reação em função da massa de catalisador utilizada (Equação 25).

$$\frac{d\left[\dot{C}_{H_2O_2}\right]_{t=0}}{dt} = a_1 \quad (25)$$

Vale lembrar que toda esta sequência de cálculos foi empregada para determinar a ordem de reação, a constante de velocidade e a energia de ativação engendrada por cada catalisador na decomposição do H_2O_2 . Os procedimentos experimentais adotados na estimativa de cada um destes parâmetros foram, no entanto, ligeiramente distintos.

✓ *Cálculo da ordem de reação (n)*

Visando determinar a ordem da reação de decomposição do H_2O_2 , foram realizados testes, conforme descrito anteriormente, partindo-se de cinco diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mols/L). Todos estes testes foram realizados em triplicata e a temperatura constante de 25°C. Para cada condição experimental, foram traçadas curvas da concentração de H_2O_2 em função do tempo e da massa do catalisador. Estas curvas foram modeladas matematicamente e a equação resultante foi submetida a uma sequência de cálculos descritos no método da velocidade inicial. Foram obtidas, portanto, cinco diferentes velocidades iniciais correspondentes as cinco concentrações iniciais distintas.

Sabe-se que a velocidade de consumo de um determinado reagente em uma reação química genérica do tipo $A \rightarrow B + C$ (semelhante à decomposição do H_2O_2) pode ser expressa em termos da Equação (26) (SCHMAL, 2010; LEVENSPIEL, 1999; LOGAN, 1996).

$$\frac{d[\dot{C}_A]}{dt} = -k \cdot (\dot{C}_A)^n \quad (26)$$

Onde:

$\dot{C}_A$ = concentração do reagente A no meio reacional em função da massa de catalisador (mol/L.g_{cat});

k = constante de velocidade na temperatura adotada nos testes;

n = ordem da reação.

Aplicando o logaritmo natural (ln) em ambos os lados da Equação (26), obtém-se uma equação linear (Equação 27).

$$\ln\left(\frac{d\dot{C}_A}{dt}\right) = -\ln(k) + n \cdot \ln(\dot{C}_A) \quad (27)$$

Em termos da velocidade inicial da decomposição catalítica do H_2O_2 , a Equação (27) pode ser rearranjada para:

$$\ln\left(\frac{d\dot{C}_{H_2O_2}}{dt}\right)_{t=0} = -\ln(k) + n \cdot \ln(\dot{C}_{H_2O_2})_0 \quad (28)$$

Em posse dos valores calculados para as velocidades iniciais e de suas respectivas concentrações iniciais associadas, foram determinadas, para cada catalisador testado, a ordem de reação (n) e a constante de velocidade a 25°C (k_{25}). Para tanto, foi efetuada uma regressão linear dos dados conforme a Equação (28).

✓ *Cálculo da constante de velocidade (k_0) e da energia de ativação (E_a)*

Uma vez definida a ordem da reação para cada catalisador testado, foi realizado o cálculo da energia de ativação e da constante de velocidade a diferentes temperaturas. Para isso, foram executados testes, em triplicata, em cinco diferentes temperaturas de reação, partindo-se de uma concentração inicial de aproximadamente 0,1 mols/L de H_2O_2 . As temperaturas adotadas foram de 20, 25, 30, 35 e 40°C.

Assim como no caso anterior, foram traçadas, para cada condição experimental, curvas da concentração de H_2O_2 em função do tempo e da massa do catalisador testado. Os dados obtidos foram submetidos a uma sequência de cálculos descritos no método da velocidade inicial, obtendo-se, como resposta, cinco diferentes velocidades iniciais, correspondentes as cinco temperaturas reacionais empregadas nos testes. Finalmente, os valores de velocidade inicial foram aplicados na Equação (28), obtendo-se assim cinco diferentes constantes de velocidade, associadas as suas respectivas temperaturas.

Sabe-se que a relação entre a constante de velocidade da reação e a temperatura do meio reacional obedece à equação de Arrhenius (SCHMAL, 2010).

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (29)$$

Onde:

k = constante de velocidade a uma dada temperatura;

k_0 = constante de velocidade pré-exponencial;

E_a = energia de ativação;

R = constante universal dos gases ideais (1,99 cal/mol.K ou 8,314 joule/mol.K);

T = temperatura em Kelvin.

Aplicando o logaritmo natural (ln) em ambos os lados da Equação (29), obtém-se uma equação linear (Equação 30).

$$\ln(k) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (30)$$

Empregando os valores de temperatura e de velocidade inicial na Equação (30) e efetuando-se uma regressão linear, foram determinadas, para cada catalisador, a constante de velocidade pré-exponencial e a energia de ativação da decomposição catalítica do H_2O_2 .

3.3.4 Testes no micropropulsor de 2 N

Para determinação dos parâmetros experimentais de desempenho dos catalisadores na decomposição catalítica do H_2O_2 90%, foi empregado um micropropulsor de empuxo teórico de 2 N. Este micropropulsor foi confeccionado em aço inoxidável 316 e é composto, basicamente, de três módulos independentes: o injetor, por onde o propelente é alimentado; a câmara, que abriga o leito catalítico e onde se processa a decomposição do H_2O_2 e a tubeira, por onde são ejetados os gases provenientes da decomposição. Os módulos são ligados entre si através de flanges, fixados com seis parafusos do tipo M6 e vedação com anel de cobre. Este aparato possui, ainda, três tomadas de temperatura (injeção, ponto médio do leito catalítico e região pós câmara) e duas tomadas de pressão (injeção e região pós câmara). A Figura 12 apresenta uma imagem computadorizada dos módulos e componentes do micropropulsor utilizado.

Figura 12 - Módulos e componentes do propulsor de 2 N

Fonte: Próprio do autor

O micropropulsor dispõe de um leito catalítico medindo 30 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro, delimitado por duas telas de aço inoxidável com abertura de 0,5 mm. Além disso, apresenta uma razão de expansão da tubeira (ϵ) igual a 1,45 e foi projetado de maneira que, ao operar com 2 g/s de H_2O_2 90%, alcance uma pressão de câmara igual a 5 bar, gerando um empuxo igual a 2 N. Assim, assumindo um escoamento congelado, o cálculo de desempenho teórico do motor, efetuado pelo programa CEA NASA 2004, definiu um impulso específico de 106 s e uma velocidade característica de exaustão de 940 m/s.

O carregamento da câmara com o catalisador testado foi efetuado através do posicionamento de uma das telas na parte final do leito catalítico. O catalisador foi acomodado no interior da câmara e, em seguida, a outra tela foi posicionada, confinando o material na câmara. Finalmente, a tubeira e o injetor foram fixados na câmara e o propulsor carregado foi acoplado à balança de empuxo para que fossem realizados os testes propulsivos.

Os ensaios foram realizados em uma bancada de testes para propulsores existente no LCP. A Figura 13 apresenta um diagrama simplificado da bancada de testes, onde: (1) tanque de pressurização, (2) regulador de pressão, (3) filtro, (4) válvula de esfera 3 vias, (5) tanque de H_2O_2 , (6) válvula de esfera 2 vias, (7) funil para alimentação de H_2O_2 , (8) válvula de esfera 2 vias, (9) transdutor de pressão, (10) válvula de esfera 3 vias, (11) válvula agulha, (12) eletroválvula, (13) micropropulsor acoplado à balança de empuxo e (14) sistema de aquisição de dados (temperatura, pressão e empuxo). O regulador de pressão (item 2 da Figura 13) foi ajustado de maneira que a pressão no tanque de peróxido fosse mantida constante em 8 bar, enquanto que o fluxo de H_2O_2 90% foi controlado com o auxílio da válvula agulha (item 11 da Figura 13).

Figura 13 - Diagrama simplificado da bancada de testes

Fonte: Próprio do autor.

A Figura 14 apresenta a fotografia da bancada de testes utilizada nos ensaios propulsivos.

Figura 14 - Fotografia da bancada de testes para propulsores

Fonte: Próprio do autor.

Nos testes no micropropulsor foram monitorados o empuxo, a pressão da câmara e a temperatura do leito catalítico. A partir destas respostas, foi possível calcular o impulso específico (I_{sp}) e a velocidade característica (c^*) para cada teste. Estas são medidas de fundamental importância na avaliação do desempenho dos diferentes catalisadores preparados. A avaliação foi feita através da comparação entre os valores experimentais de c^* e I_{sp} , obtidos nos testes do micropropulsor, e os valores teóricos, calculados através do programa CEA NASA 2004.

O impulso específico pode ser calculado a partir da Equação (31). Trata-se de um parâmetro que avalia o desempenho do sistema propulsivo como um todo. Desta maneira, o I_{sp} pode ser utilizado para atestar tanto a qualidade do catalisador quanto a eficiência do projeto do propulsor.

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m} g_0} \quad (31)$$

Onde:

F = empuxo;

$\dot{m}$ = vazão mássica de propelente;

g_0 = aceleração da gravidade padrão a nível do mar (9,8065 m/s²).

A velocidade característica, por sua vez, é uma propriedade usada para atestar a qualidade do propelente, a eficiência do catalisador e a eficácia do projeto da câmara, podendo ser obtida pela Equação (32).

$$c^* = \sqrt{\frac{RT_c}{\gamma}} \left(\frac{\gamma+1}{2} \right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (32)$$

Onde:

T_c = temperatura do leito catalítico;

γ = razão de calores específicos dos gases de exaustão;

R = constante do gás ($R=R_0/M$).

Comparando o valor teórico da velocidade característica, obtido pela Equação (32) com o valor experimental, obtido a partir da Equação (33), foi possível verificar se a

decomposição catalítica do monopropelente injetado no propulsor processou-se de maneira completa. Segundo Sutton e Biblarz (2001), para que a decomposição possa ser considerada completa, o valor da velocidade característica, calculado a partir dos dados experimentais, deve estar entre 92 e 99,5% do valor teórico. Pequenas diferenças podem ocorrer devido à eventuais perdas térmicas entre a câmara e o ambiente, causando redução na temperatura e, conseqüentemente, na pressão da câmara. Além disso, o valor teórico leva em consideração a geração de gases com comportamento ideal. A discrepância entre o comportamento de gases ideais e reais é outro fator que pode suscitar essa diferença.

$$c^* = \frac{P_c A_t}{\dot{m}} \quad (33)$$

Onde:

P_c = pressão na câmara;

A_t = área da secção transversal da garganta da tubeira;

$\dot{m}$ = vazão mássica de propelente.

3.4 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores preparados foram caracterizados por Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma (ICP-OES), Adsorção de Nitrogênio, Quimissorção de CO, Picnometria a Hélio, Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS) e Resistência Mecânica à Compressão. Com base nos resultados obtidos nos ensaios de caracterização e nos testes de desempenho catalítico, foi estabelecida uma correlação entre as propriedades físico-químicas e a atividade catalítica de cada catalisador na decomposição do H_2O_2 concentrado.

A Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma (ICP-OES) foi utilizada para a determinação dos teores de cobalto e manganês presentes em cada um dos catalisadores preparados. Esta técnica baseia-se na detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. Primeiramente, foram construídas as curvas de calibração mediante a leitura de soluções contendo concentrações conhecidas de Co e Mn. Essas soluções foram

produzidas a partir de um padrão multielementar G17V, lote F16K0215K, marca Specsol, contendo os seguintes elementos na concentração de 100 ppm cada: Ag, Al, B, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, V e Zn. Os comprimentos de onda selecionados foram de 228,616 e 237,862 nm, para o cobalto, e 257,610 e 259,373 nm, para o manganês. Antes de serem analisados, os materiais foram submetidos a uma digestão ácida, para a solubilização completa da amostra. Para isso, os catalisadores foram triturados até uma granulometria de 150 *mesh*. O pó resultante foi secado em estufa a 120°C por 12 h. Em seguida, o material foi pesado e condicionado em uma autoclave, onde foram adicionados 9 mL de HCl concentrado (pureza 37%) e 1 mL de H₂SO₄ fumegante. A autoclave foi levada e mantida a 230°C por 14 h, promovendo assim a solubilização completa da amostra. A solução resultante foi resfriada até a temperatura ambiente e avolumada em um balão volumétrico com capacidade de 100 mL. Finalmente, as soluções resultantes foram aspiradas e nebulizadas em uma tocha de plasma indutivo de argônio. O plasma, que pode chegar a temperaturas na ordem de 10000 K, possui energia suficiente para promover a excitação dos átomos dos elementos químicos, possibilitando a quantificação de uma ampla faixa de analitos. Aos serem excitados, os átomos emitem radiação eletromagnética com comprimentos de onda (λ) característicos para cada elemento, permitindo assim uma análise qualitativa. A intensidade da radiação emitida é comparada com aquela produzida na análise das soluções padrão, possibilitando uma análise quantitativa. Esses ensaios foram realizados, em triplicata, em um espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma da marca Thermo Scientific, modelo iCAP 7000 DUO, disponível no LCP.

A Adsorção de Nitrogênio é uma técnica utilizada para a determinação da área superficial específica dos materiais, via volumetria de nitrogênio, operando em regime estático. Esta técnica consiste na determinação da quantidade de adsorbato (N₂) necessária para formar uma camada monomolecular (monocamada) sobre a superfície a ser medida, empregando, para este fim, a isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET). Estas medidas foram realizadas em um equipamento de adsorção da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020C, também disponível no LCP.

Neste mesmo equipamento foram realizadas as medidas de Quimissorção de CO, bastante utilizadas para a determinação da densidade de sítios ativos presentes em materiais catalíticos cuja fase ativa é um óxido. Trata-se de uma técnica que, através de medidas volumétricas de adsorção química, permite estabelecer uma correlação entre o número de

moléculas de CO quimissorvidas e a quantidade de sítios ativos expostos na superfície do catalisador.

A Picnometria a Hélio é uma metodologia empregada para a determinação da massa específica de um sólido, mesmo que poroso, pela variação da pressão de gás em uma câmara de volume conhecido. O volume é obtido pela comparação entre a pressão da célula da amostra e da câmara de referência. A densidade pode ser calculada pela razão entre a massa da amostra e o volume medido. Antes da análise a amostra deve passar por um processo de limpeza da superfície. O valor final é dado pela média aritmética de 6 a 10 medidas, até um desvio padrão inferior a $0,05 \text{ g/cm}^3$. As análises foram realizadas em um Picnômetro a Hélio, da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200E, disponível no LCP.

A Difratometria de Raios X é uma técnica que pode ser empregada na identificação das fases cristalinas presentes nos catalisadores preparados. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares são características específicas e únicas de cada substância cristalina, gerando um padrão difratométrico. Assim, a identificação das fases cristalinas pode ser obtida a partir da análise e comparação dos resultados com um banco de dados, contendo informações básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos. A quantificação das fases pode ser obtida através da intensidade da difração, utilizando um método de comparação com amostras de referência. Ainda por esta técnica, empregando a metodologia do pó, poderá ser estudada a evolução da formação de fases intermediárias e do grau de cristalinidade em função das temperaturas a que esses materiais serão submetidos. As análises por Difratometria de Raios X foram executadas em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, disponível no Departamento de Materiais (DEMAR) de Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo (EEL-USP). Para tanto, foi utilizada uma fonte de Molibidênio (devido à alta fluorescência dos cátions Co e Mn quando submetidos aos Raios X oriundos de uma fonte de cobre), filtro de zinco, 3,0 s de incidência, 40 kV e 30 mA.

A Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS) é uma ferramenta bastante utilizada para fornecer informações sobre a composição, o estado químico e o número de coordenação dos átomos presentes na superfície dos materiais. A análise da superfície é realizada através da avaliação da energia de elétrons que são emitidos por uma amostra bombardeada por Raios X monoenergéticos. O XPS reproduz diretamente a estrutura do material em nível eletrônico, abrangendo as camadas superficiais. Como as energias cinéticas dos elétrons emitidos são características de cada elemento, a distribuição de energias desses elétrons revela os elementos presentes na superfície. Partindo-se do princípio

que, quando um elétron de valência é removido de um átomo, os elétrons que permanecem são atraídos mais firmemente pelo núcleo, o que leva a um incremento da energia de atração das camadas mais internas, a medida desta “variação energética” permite a determinação do estado de oxidação deste átomo. As análises de XPS foram efetuadas em um equipamento da marca KRATOS, modelo Axis Ultra DLD, com detector 1D-DLD. Foi utilizada uma fonte monocromática de Al K α (1486,6 eV) a uma potência de 150 W. Foram registrados o espectro geral, com *pass energy* de 160 eV, e os espectros de alta resolução, com *pass energy* de 20 eV. Estes espectros foram calibrados em relação ao pico C1s a 284,8 eV. O equipamento utilizado está à disposição no Laboratório Associado de Sensores e Materiais, do INPE em São José dos Campos.

A Resistência à Compressão dos materiais preparados foi obtida a partir do Método Padrão para a Determinação de Resistência Mecânica de Catalisadores e Suportes Catalíticos, segundo a norma ASTM D 7084-04. Esta metodologia consiste em posicionar grãos esféricos do material em uma célula de amostra e submetê-las a diferentes forças de compressão. Com base em testes preliminares, optou-se por trabalhar com forças próximas de 3000, 4000 e 4500 N, taxa de compressão igual a 10 mm/min e tempo de atuação igual a 30 segundos. Em seguida, a amostra foi retirada da célula e vertida em uma peneira com abertura igual à metade do diâmetro médio das partículas. Neste caso, foi usada uma peneira com abertura de 0,42 mm. O resultado final do teste foi dado em termos da tensão de compressão necessária para gerar 1% de finos (diâmetro menor que 0,42 mm). Os ensaios de compressão foram realizados em uma Máquina Universal da marca Shimadzu modelo AG-X, empregando uma célula de carga com capacidade máxima de 5 kN e uma taxa de compressão de 10 mm/min. Estes testes foram realizados no Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá (UNESP).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A princípio foram preparados catalisadores suportados à base de óxidos de cobalto e manganês, em diferentes proporções para serem testados na decomposição do H_2O_2 . Estes materiais foram conduzidos a um teste da gota exploratório com o objetivo de definir inicialmente as proporções Co/Mn mais ativas na decomposição do H_2O_2 . Uma vez definida a melhor proporção, foram então preparados novos materiais com esta composição, porém com diferentes teores da fase ativa. Foi realizado um teste da gota adicional, visando agora determinar o número de etapas de impregnação necessário para a obtenção de materiais com atividade catalítica maximizada. Com base nestes resultados, mais uma vez, foram preparados novos catalisadores, os quais foram avaliados em um micro reator de leito fixo. Este teste foi realizado para a determinação da granulometria do material mais eficaz no desempenho catalítico. Os materiais foram submetidos, ainda, a testes cinéticos, onde foram calculadas a ordem de reação, a constante de velocidade pré-exponencial e a energia de ativação produzida pelos catalisadores na decomposição do H_2O_2 . Finalmente, o catalisador com o melhor desempenho foi avaliado em um micropropulsor de 2 N. Os catalisadores preparados foram caracterizados por Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma (ICP-OES), Adsorção de Nitrogênio, Quimissorção de CO, Picnometria a Hélio, Difratometria de Raios X (DRX), Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS) e Resistência Mecânica à Compressão. Essa caracterização permitiu correlacionar às propriedades físico-químicas de cada material com suas respectivas atividades na decomposição do H_2O_2 concentrado.

4.1 Preparação dos Catalisadores

A etapa de preparação dos catalisadores foi iniciada paralelamente à etapa de projeto e fabricação da nova unidade de concentração de H_2O_2 . Vale destacar que no princípio foi verificada a possibilidade de preparação de catalisadores mássicos à base de Co e Mn, preparados pelo método da coprecipitação e pela síntese no estado sólido, porém ambos apresentaram baixa resistência mecânica, dificultando os seus empregos em sistemas propulsivos. Trabalhos anteriores, no entanto, demonstraram a possibilidade da obtenção de

catalisadores mássicos à base de Co, Mn e Al com resistência mecânica satisfatória a este tipo de aplicação (PEREIRA, 2014). Todavia, a ausência do Al na estrutura dos novos materiais preparados parece ter sido a responsável pela baixa resistência mecânica, inviabilizando a continuação dos estudos com este tipo de material.

Desta forma, os catalisadores suportados figuraram como uma alternativa promissora para aplicações em sistemas propulsivos, uma vez que, ao contrário dos catalisadores mássicos, exibiram resistência mecânica bastante elevada, e melhor, combinada a uma grande área superficial específica.

A Tabela 7 apresenta a nomenclatura adotada para cada um dos diferentes catalisadores suportados preparados. Esta nomenclatura está relacionada à composição molar e à temperatura de calcinação empregada na síntese de cada material. Vale lembrar que, para a preparação destes primeiros catalisadores, foi adotado um número arbitrário de dez impregnações. Estes materiais foram submetidos a um estudo para avaliar o efeito das diferentes razões Co/Mn na eficiência dos catalisadores. Após este estudo, novos catalisadores foram preparados, empregando-se de uma a trinta impregnações sucessivas, para avaliar o efeito do teor de fase ativa na atividade catalítica. Por fim, foram preparados catalisadores em diferentes faixas granulométricas para estudar a influência do diâmetro médio dos materiais na eficácia na decomposição de um fluxo constante de H_2O_2 .

Tabela 7 – Catalisadores suportados preparados

Nomeclatura	Composição (Co/Mn)	T calcinação (°C)
Co3Mn0-760		760
Co3Mn0-900	3/0	900
Co3Mn0-1000		1000
Co2,5Mn0,5-760		760
Co2,5Mn0,5-900	2,5/0,5	900
Co2,5Mn0,5-1000		1000
Co2Mn1-760		760
Co2Mn1-900	2/1	900
Co2Mn1-1000		1000
Co1,5Mn1,5-760		760
Co1,5Mn1,5-900	1,5/1,5	900
Co1,5Mn1,5-1000		1000
Co1Mn2-760		760
Co1Mn2-900	1/2	900
Co1Mn2-1000		1000
Co0,5Mn2,5-760		760
Co0,5Mn2,5-900	0,5/2,5	900
Co0,5Mn2,5-1000		1000
Co0Mn3-760		760
Co0Mn3-900	0/3	900
Co0Mn3-1000		1000

Fonte: Próprio do autor.

A Figura 15 apresenta a imagem dos catalisadores suportados, calcinados a 900°C, que foram preparados pelo método de impregnação incipiente.

Figura 15 – Catalisadores suportados calcinados a 900°C

Fonte: Próprio do autor.

4.2 Testes Catalíticos

Primeiramente, foram estudados os efeitos da proporção Co/Mn e do teor de fase ativa no desempenho de cada material, através do teste da gota. Em seguida, os materiais que apresentaram os melhores resultados nestes testes foram avaliados em um micro reator de leito fixo, onde obtiveram seus desempenhos medidos de forma dinâmica. Os catalisadores foram submetidos, ainda, a ensaios para determinação dos parâmetros cinéticos da reação catalítica e, o catalisador de melhor desempenho, foi avaliado em um micropropulsor com 2 N de empuxo teórico.

4.2.1 Teste da gota (*drop test*)

O teste da gota, descrito no item 3.3.1, foi empregado em dois estudos distintos. O primeiro teve o objetivo de investigar o efeito da proporção molar Co/Mn na atividade dos catalisadores. O segundo visou estabelecer uma relação entre o número de impregnações

adotado na síntese dos materiais e seus respectivos desempenhos catalíticos, ou melhor, determinar o teor da fase ativa mais eficiente na reação.

✓ *Estudo do efeito da proporção Co/Mn na atividade dos catalisadores*

Neste ensaio, de caráter exploratório, os materiais preparados, produzidos a partir de diferentes composições e temperaturas distintas, foram submetidos ao teste da gota. Os testes foram monitorados por uma câmera fotográfica de alta velocidade, operando a 3000 quadros por segundo, o que permitiu avaliar com maior precisão o tempo necessário para o início da decomposição (tempo de indução) dispensado por cada catalisador. Neste teste foi também conjecturada, empiricamente, a eficiência de cada material, considerando o vigor da reação e a quantidade de vapor produzida na decomposição do H_2O_2 .

A eficiência e os tempos de indução, obtidos nos testes de cada um dos catalisadores preparados, são apresentados na Tabela 8. Com base nos dados apresentados nesta tabela, observa-se que os catalisadores com maiores teores de manganês ($\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x$, com $x > 1,5$) foram aqueles que apresentaram menores tempos de indução na decomposição do H_2O_2 . Além disso, observou-se que a influência da temperatura de calcinação no desempenho dos catalisadores depende muito de suas respectivas composições. Isso induz à conclusão de que a temperatura de calcinação dos materiais seja fundamental para que ocorram rearranjos dos átomos na estrutura cristalina, levando a formação de fases mais ou menos ativas nesta reação.

Analisando ainda os resultados apresentados na Tabela 8, observa-se que o catalisador com a proporção Co/Mn igual a 0,5/2,5, calcinado a 900°C (denominado $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{2,5-900}$), foi aquele que apresentou o melhor desempenho no teste, sendo, portanto, selecionado para o subsequente estudo do efeito do teor de fase ativa na atividade catalítica dos materiais.

Tabela 8 – Resultados obtidos no estudo da proporção Co/Mn

Nomeclatura	Indução (ms)	Eficiência
Co3Mn0-760	>1000	Muito Baixa
Co3Mn0-900	>1000	Muito Baixa
Co3Mn0-1000	>1000	Muito Baixa
Co2,5Mn0,5-760	267	Moderada
Co2,5Mn0,5-900	254	Alta
Co2,5Mn0,5-1000	100	Baixa
Co2Mn1-760	108	Moderada
Co2Mn1-900	67	Alta
Co2Mn1-1000	121	Muito Baixa
Co1,5Mn1,5-760	37	Moderada
Co1,5Mn1,5-900	46	Muito Alta
Co1,5Mn1,5-1000	58	Alta
Co1Mn2-760	54	Moderada
Co1Mn2-900	37	Muito Alta
Co1Mn2-1000	39	Moderada
Co0,5Mn2,5-760	33	Moderada
Co0,5Mn2,5-900	29	Muito Alta
Co0,5Mn2,5-1000	42	Muito Alta
Co0Mn3-760	46	Baixa
Co0Mn3-900	33	Muito Baixa
Co0Mn3-1000	33	Alta

Fonte: Próprio do autor.

Foi também observada à integridade dos *pellets* após os testes, constatando que nenhum dos catalisadores testados sofreu qualquer tipo de fratura. A fragmentação de catalisadores empregados na decomposição do H_2O_2 concentrado é muito comum, podendo ser gerada, principalmente, pela ocorrência de picos de sobrepressão no interior dos poros do material, resultantes de uma rápida decomposição do H_2O_2 em gases a altas temperaturas (MAIA, 2012). A elevada resistência mecânica de catalisadores empregados em sistemas propulsivos é de extrema importância neste tipo de aplicação. Isso se deve ao fato de que, durante o acionamento dos propulsores, estes materiais são expostos a elevados gradientes de pressão e temperatura. Esses gradientes podem ocasionar fraturas nos grãos e,

consequentemente, falhas no empacotamento do leito catalítico ou mesmo perda de catalisador, que pode ser expelido pela tubeira do propulsor.

✓ *Estudo do efeito do teor de fase ativa na atividade dos catalisadores*

Foram preparados novos catalisadores, conforme a metodologia descrita no item 3.2, para serem submetidos ao estudo do efeito do teor de fase ativa na atividade dos materiais. Desta vez, os materiais catalíticos foram preparados respeitando sempre a proporção molar Co/Mn de 0,5/2,5 e calcinados a temperatura de 900°C. A diferença entre cada amostra foi o número de impregnações utilizada em sua preparação, resultando em materiais com diferentes teores de fase ativa. Assim como no ensaio anterior, cada material foi submetido ao teste da gota, permitindo avaliar seus respectivos tempos de indução na decomposição do H₂O₂.

A Tabela 9 mostra a eficiência e o tempo de indução e gerado por cada material, segundo o número de impregnações empregadas na preparação dos catalisadores.

Tabela 9 – Restados obtidos no estudo do teor de fase ativa

Catalisador	Nº de Impregnações	T de indução (ms)	Eficiência
Co0,5Mn2,5-900-01	1	34	Muito alta
Co0,5Mn2,5-900-02	2	48	Muito alta
Co0,5Mn2,5-900-03	3	50	Alta
Co0,5Mn2,5-900-04	4	51	Alta
Co0,5Mn2,5-900-05	5	54	Alta
Co0,5Mn2,5-900-06	6	61	Regular
Co0,5Mn2,5-900-07	7	66	Baixa
Co0,5Mn2,5-900-08	8	68	Baixa
Co0,5Mn2,5-900-09	9	71	Muito baixa
Co0,5Mn2,5-900-10	10	81	Muito baixa
Co0,5Mn2,5-900-20	20	87	Muito baixa
Co0,5Mn2,5-900-30	30	-	Quase inativa

Fonte: Próprio do autor.

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 9, observa-se que há uma relação inversamente proporcional entre a eficiência e o número de etapas de impregnação adotado na preparação dos materiais. Este comportamento é evidenciado pela elevação do tempo de

indução em função do aumento do número impregnações sucessivas empregado na preparação do catalisador. Vale lembrar que quanto menor o tempo de indução, mais reativo é o material e mais adequado para fins propulsivos. Todavia, esses resultados foram um tanto quanto inesperados, pois era previsto uma elevação da eficiência com o aumento do teor da fase ativa nos catalisadores.

Com base nos resultados obtidos nos estudos de efeito da proporção Co/Mn e do teor de fase ativa, optou-se por dar sequência aos testes utilizando catalisadores suportados do tipo $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x$, com $x > 1,5$, preparados a partir de uma única etapa de impregnação e com temperatura de calcinação igual a 900°C .

4.2.2 Teste no micro reator de leito fixo

Os catalisadores denominados Co_0Mn_3 -900, $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}$ -900, Co_1Mn_2 -900 e $\text{Co}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}$ -900, preparados a partir de uma única etapa de impregnação e com diâmetro médio igual a 2,6 mm, foram submetidos a testes preliminares no micro reator de leito fixo. A Figura 16 apresenta as curvas de Temperatura ($^\circ\text{C}$) *versus* Tempo (s), obtidas para cada um dos catalisadores testados.

Figura 16 – Curvas de Temperatura *versus* Tempo em função da composição dos catalisadores

Fonte: Próprio do autor.

Rearranjando-se a Equação (16), proposta por Williams e Satterfield (1952), obtém-se a Equação (34), que pode ser mais facilmente utilizada para determinar o grau de decomposição promovido pelo catalisador. Para isso, basta aplicar temperatura final alcançada no interior do leito catalítico nesta equação.

$$f = \frac{T_f + 1984 - 12w}{490 + 13w} \quad (34)$$

Onde:

T_f = temperatura adiabática de decomposição (°C);

f = fração de H₂O₂ decomposto;

w = concentração mássica inicial do H₂O₂ (% m/m).

A Tabela 10 mostra a temperatura final, o tempo necessário para atingir essa temperatura e o grau de decomposição alcançado por cada catalisador, calculados a partir da Equação (34).

Tabela 10- Resultados obtidos no teste de composição efetuado no micro reator de leito fixo

Catalisador	T final	Tempo	Grau de decomposição
Co0,5Mn2,5-900	756°C	15,5 s	100%
Co0Mn3-900	756°C	18 s	100%
Co1Mn2-900	746°C	20 s	99%
Co1,5Mn1,5-900	744°C	20 s	99%

Fonte: Próprio do autor.

Pela análise da Figura 16 e da Tabela 10, pode-se constatar que os catalisadores Co0Mn3-900 e Co0,5Mn2,5-900 foram os únicos que, nos testes com duração de 20 segundos, atingiram a temperatura de decomposição adiabática do H₂O₂ 90% (756°C). Sendo assim, estes foram os únicos materiais que, neste intervalo, foram capazes de promover uma decomposição completa do fluxo de H₂O₂ injetado no leito. Em termos de velocidade, observa-se que o catalisador Co0,5Mn2,5-900 foi o mais eficiente, tendo alcançado a decomposição completa do fluxo em, aproximadamente, 15,5 segundos. Já o catalisador Co0Mn3-900 levou 18 segundos para atingir o mesmo resultado. Os

catalisadores Co1Mn2-900 e Co1,5Mn1,5-900, embora tenham se mostrado ativos na reação, apresentaram menor eficiência, alcançando apenas 99% de decomposição no intervalo de testes. Vale ressaltar que todos os materiais foram capazes de, em poucos segundos, vencer o patamar característico do sistema bifásico líquido/vapor, citado por Williams e Satterfield (1952). Este desempenho é fundamental para catalisadores a serem utilizados em sistemas catalíticos com fluxo contínuo de peróxido.

O catalisador Co0,5Mn2,5-900, por apresentar o melhor resultado neste ensaio, foi selecionado para uma segunda bateria de testes, como o objetivo de estudar o efeito da granulometria dos materiais na eficiência do leito catalítico. Para tanto, foram utilizados catalisadores com diâmetros médios iguais a 2,5; 2,2; 1,7; 1,2; 0,8 e 0,5 mm. Estes materiais foram submetidos a novos testes no micro reator de leito fixo, onde novamente monitorou-se a evolução da temperatura em função do tempo decorrido. O catalisador com diâmetro médio igual a 0,50 mm ocasionou um entupimento do leito catalítico, interrompendo o fluxo de H_2O_2 e impedindo, conseqüentemente, a continuidade dos testes com este material. A Figura 17 apresenta as curvas de Temperatura ($^{\circ}C$) *versus* Tempo (s), obtidas para cada uma das granulometrias testadas.

Figura 17 - Curvas de Temperatura *versus* Tempo em função da granulometria dos catalisadores

Fonte: Próprio do autor.

De acordo com estas curvas, pode-se observar que quanto menor a granulometria do material, mais prolongado é o patamar característico do sistema bifásico líquido/vapor. Este comportamento indica o superdimensionamento do leito catalítico, especialmente para os

materiais de maior eficiência. Catalisadores mais efetivos demandam menores volumes de leito para promover a decomposição completa do H_2O_2 . Sendo assim, todo o volume excedente atua roubando calor da reação, condensando parte do vapor d'água formado e, conseqüentemente, impedindo o aumento da temperatura. Após todo o leito atingir a temperatura de equilíbrio líquido/vapor, a temperatura volta a subir progressivamente, com uma taxa proporcional à eficiência do catalisador. Sendo assim, o parâmetro utilizado para avaliar o efeito da granulometria dos materiais nesta segunda campanha de testes foi a taxa de aquecimento do leito (inclinação das curvas de temperatura), depois de vencido o patamar do sistema bifásico. Esta taxa foi calculada segundo a Equação (35).

$$\dot{T} = \frac{(T_f - T_p)}{\Delta t} \quad (35)$$

Onde:

$\dot{T}$ = taxa de aquecimento do leito ($^{\circ}\text{C/s}$);

T_f = temperatura adiabática de decomposição (756°C);

T_p = temperatura do patamar de coexistência líquido/vapor (95°C);

Δt = intervalo de tempo entre a superação do patamar e o alcance da temperatura adiabática de decomposição

A Tabela 11 apresenta as taxas de aquecimento do leito calculadas para cada uma das granulometrias testadas.

Tabela 11 - Resultados obtidos nos testes de granulometria efetuados no micro reator de leito fixo

Granulometria (mm)	Tempo (Δt)	Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C/s}$)
2,5	15,5 s	42,6
2,2	12,1 s	54,6
1,7	12,0 s	55,1
1,2	9,8 s	67,4
0,8	7,8 s	84,7

Fonte: Próprio do autor.

Com base nos resultados expostos na Tabela 11, pode-se constatar que a redução no diâmetro médio dos catalisadores resulta em um aumento na eficiência do sistema catalítico. Menores diâmetros permitem um maior empacotamento do leito, minimizando a existência de caminhos preferenciais e aumentando o tempo de residência do H_2O_2 no interior do reator. Estas características favorecem um contato mais íntimo entre as moléculas de peróxido e a superfície do catalisador, estimulando a reação de decomposição. Diâmetros excessivamente pequenos, no entanto, aumentam consideravelmente a perda de carga do leito catalítico, causando uma drástica redução no fluxo de H_2O_2 , inviabilizando o uso de materiais com granulometria muito fina.

O catalisador 0,5/2,5-900, com diâmetro médio igual a 0,8 mm, foi aquele que apresentou a maior eficiência nos ensaios no micro reator, uma vez que promoveu o aquecimento do leito com uma taxa superior à dos demais materiais testados. Devido ao seu desempenho, este catalisador foi selecionado para os testes posteriores, realizados em um micropropulsor com 2 N de empuxo teórico.

4.2.3 Testes cinéticos

Os testes cinéticos, baseados na metodologia de Páez *et al.* (2011), foram realizados com o intuito de determinar a ordem de reação (n), a constante de velocidade pré-exponencial (k_0) e a energia de ativação (E_a) dos catalisadores na decomposição do H_2O_2 . Os catalisadores selecionados para este teste foram o Co0Mn3-900; Co0,5Mn2,5-900; Co1Mn2-900 e Co1,5Mn1,5-900, já que estes foram os únicos materiais que mostraram atividade relevante na decomposição do H_2O_2 . Os cálculos efetuados para o catalisador Co0,5Mn2,5-900 são mostrados a seguir.

✓ Cálculo da ordem de reação (n)

Os testes foram realizados em triplicata e a temperatura constante de 25°C, partindo-se de cinco diferentes concentrações iniciais de H_2O_2 (0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 mols/L), conforme descrito no item 3.3.3 deste trabalho. O teor de H_2O_2 , para cada um destes casos, foi monitorado ao longo do tempo, tornando possível a construção de curvas de concentração de H_2O_2 . A Figura 18 apresenta algumas destas curvas, evidenciando que quanto menor a

concentração inicial de H_2O_2 (C_{A0}) maior será o tempo necessário para que ocorra uma variação de cerca de $4,5 \cdot 10^{-4}$ mols/L (preenchimento da bureta). Este comportamento induz à conclusão de que a reação possui uma ordem diferente de zero, uma vez que, ao contrário do que foi observado, a velocidade de reações de ordem zero não é afetada pela concentração do reagente no meio reacional.

Figura 18 - Curvas de concentração de H_2O_2 em função da concentração inicial de H_2O_2

Fonte: Próprio do autor.

Para cada uma das curvas de concentração foi desenvolvida uma equação matemática, empregando para isso o software Excel[®]. O modelo que melhor se ajustou a todas as curvas foi o polinomial de quarto grau, que forneceu coeficientes de correlação (R^2) maiores que 0,9995. A Tabela 12 apresenta as equações matemáticas obtidas e as massas de catalisador (m_{cat}) utilizadas em cada reação.

Tabela 12 – Concentração inicial, modelos matemáticos obtidos e massas de catalisador utilizadas em cada teste.

C_{A0} (mols/L)	Modelo matemático	m_{cat} (mg)
0,101	$C_A = -1,6.10^{-13}t^4 + 2,2.10^{-10}t^3 - 6,8.10^{-8}t^2 - 5,7.10^{-5}t + 0,101$	200,1
0,102	$C_A = -1,1.10^{-13}t^4 + 1,5.10^{-10}t^3 - 3,8.10^{-8}t^2 - 6,0.10^{-5}t + 0,102$	200,1
0,107	$C_A = -1,0.10^{-13}t^4 + 1,5.10^{-10}t^3 - 4,0.10^{-8}t^2 - 5,9.10^{-5}t + 0,107$	200,4
0,200	$C_A = -4,6.10^{-14}t^4 + 1,6.10^{-11}t^3 - 7,4.10^{-8}t^2 - 1,0.10^{-4}t + 0,200$	200,3
0,210	$C_A = -9,4.10^{-14}t^4 + 1,9.10^{-11}t^3 - 6,7.10^{-8}t^2 - 1,1.10^{-4}t + 0,210$	200,4
0,208	$C_A = -8,5.10^{-14}t^4 + 1,8.10^{-10}t^3 - 1,5.10^{-7}t^2 - 1,1.10^{-4}t + 0,208$	200,3
0,319	$C_A = -3,8.10^{-14}t^4 + 2,0.10^{-11}t^3 - 1,0.10^{-7}t^2 - 1,8.10^{-4}t + 0,319$	200,3
0,312	$C_A = -4,5.10^{-14}t^4 + 9,3.10^{-11}t^3 - 1,3.10^{-7}t^2 - 1,7.10^{-4}t + 0,312$	200,4
0,308	$C_A = -1,2.10^{-13}t^4 + 2,2.10^{-10}t^3 - 1,6.10^{-7}t^2 - 1,6.10^{-4}t + 0,308$	200,1
0,402	$C_A = -8,2.10^{-13}t^4 + 6,9.10^{-10}t^3 - 3,8.10^{-7}t^2 - 2,3.10^{-4}t + 0,402$	200,4
0,408	$C_A = -7,2.10^{-13}t^4 + 7,5.10^{-10}t^3 - 3,3.10^{-7}t^2 - 2,3.10^{-4}t + 0,408$	200,1
0,406	$C_A = -8,9.10^{-13}t^4 + 9,6.10^{-10}t^3 - 4,2.10^{-7}t^2 - 2,1.10^{-4}t + 0,406$	200,1
0,507	$C_A = -1,8.10^{-12}t^4 + 1,6.10^{-9}t^3 - 5,5.10^{-7}t^2 - 2,6.10^{-4}t + 0,507$	200,7
0,510	$C_A = -2,3.10^{-12}t^4 + 1,8.10^{-9}t^3 - 5,8.10^{-7}t^2 - 2,6.10^{-4}t + 0,510$	200,6
0,507	$C_A = -1,3.10^{-12}t^4 + 1,3.10^{-9}t^3 - 4,9.10^{-7}t^2 - 2,7.10^{-4}t + 0,507$	200,3

Fonte: Próprio do autor.

As equações apresentadas na Tabela 12 foram divididas pela massa de catalisador utilizado (em gramas) e, então, derivadas em relação ao tempo (t). Em seguida, fazendo - *se* $t = 0$, encontrou-se a velocidade inicial ($-r_{A0}/m_{cat}$) de cada reação em função da massa de catalisador. O sinal de negativo em $-r_{A0}/m_{cat}$ indica que a concentração de H_2O_2 (C_A) decresce ao longo do tempo. Por fim, para determinar a ordem de reação (n), foram calculados os logaritmos naturais ($\ln$) de C_{A0} e de $-r_{A0}/m_{cat}$ para, em seguida, efetuar a regressão linear segundo a Equação (28). A Tabela 13 apresenta os valores de entrada para a regressão linear.

Tabela 13 - Valores de entrada para a regressão linear segundo a Equação 28

Replicata	C_{A0} (mols/L)	$\ln(C_{A0})$	$-r_{A0}/m_{cat}$ (mols/L.s.g _{cat})	$\ln(-r_{A0}/m_{cat})$
1	0,101	- 2,3	$-r_{A0} = 2,8.10^{-4}$	- 8,2
2	0,102	- 2,3	$-r_{A0} = 3,0.10^{-4}$	- 8,1
3	0,107	- 2,2	$-r_{A0} = 2,9.10^{-4}$	- 8,1
1	0,200	- 1,6	$-r_{A0} = 5,0.10^{-4}$	- 7,6
2	0,210	- 1,6	$-r_{A0} = 5,5.10^{-4}$	- 7,5
3	0,208	- 1,6	$-r_{A0} = 5,5.10^{-4}$	- 7,5
1	0,319	- 1,1	$-r_{A0} = 9,0.10^{-4}$	- 7,0
2	0,312	- 1,2	$-r_{A0} = 8,5.10^{-4}$	- 7,1
3	0,308	- 1,2	$-r_{A0} = 8,0.10^{-4}$	- 7,1
1	0,402	- 0,9	$-r_{A0} = 1,1.10^{-3}$	- 6,8
2	0,408	- 0,9	$-r_{A0} = 1,1.10^{-3}$	- 6,8
3	0,406	- 0,9	$-r_{A0} = 1,0.10^{-3}$	- 6,9
1	0,507	- 0,7	$-r_{A0} = 1,3.10^{-3}$	- 6,6
2	0,510	- 0,7	$-r_{A0} = 1,3.10^{-3}$	- 6,6
3	0,507	- 0,7	$-r_{A0} = 1,3.10^{-3}$	- 6,6

Fonte: Próprio do autor.

Aplicando os valores de $\ln(C_{A0})$ e $\ln(-r_{A0}/m_{cat})$ na Equação 28 e efetuando a regressão linear, foi obtida uma reta cujo coeficiente angular representa a ordem da reação (n). A Figura 19 apresenta a reta obtida por regressão linear, sua equação correspondente e o coeficiente de correlação dos pontos (R^2).

Figura 19 - Regressão linear para a determinação da ordem de reação (n)

Fonte: Próprio do autor.

Observa-se na Figura 19 que foi encontrada uma ordem de reação igual a 0,98 (coeficiente angular da reta). Diversos estudos demonstraram que a cinética de decomposição do H_2O_2 é de primeira ordem ($n = 1$), independentemente da concentração e da temperatura em que a reação ocorra (KREJCI *et al.*, 2012; PÁEZ *et al.*, 2011; HASNAT *et al.*, 2010; DO *et al.*, 2009; KAPPENSTEIN *et al.*, 2002; DERAZ, 2002; GOLDSTEIN; TSEUNG, 1974). O resultado encontrado está, portanto, muito próximo daqueles relatados na literatura. Por este motivo, nos cálculos para a determinação da constante de velocidade pré-exponencial (k_0) e da energia de ativação (E_a) será adotado um valor de n igual a 1.

✓ Cálculo da constante de velocidade pré-exponencial e da energia de ativação

Uma vez definida a ordem da reação de decomposição do H_2O_2 ($n = 1$), procederam-se os cálculos para a determinação da constante de velocidade pré-exponencial (k_0) e da energia de ativação (E_a). Para tanto, foram realizados testes, também em triplicata, em cinco temperaturas de reação distintas (20, 25, 30, 35 e 40°C). A concentração inicial de H_2O_2 , em todos os testes, foi de aproximadamente 0,1 mols/L.

A Figura 20 apresenta algumas curvas de concentração de H_2O_2 em função da temperatura do meio reacional. Pode-se observar que a velocidade da reação e a temperatura são diretamente proporcionais. Pela teoria das colisões, o aumento da velocidade em função

da temperatura ocorre devido à elevação da energia cinética média das moléculas. Esta elevação faz com que um maior número de moléculas apresente energia suficiente para que ocorra a quimissorção nos sítios ativos do catalisador, estimulando assim a decomposição. Além disso, percebe-se também que um aumento de 10°C na temperatura faz com que a velocidade da reação dobre de valor. Este comportamento corrobora com o princípio prático conhecido como “Regra de Van’t Hoff” (LEVENSPIEL, 1999).

Figura 20 - Curvas de concentração de H_2O_2 em função da temperatura do meio reacional

Fonte: Próprio do autor.

Assim como foi feito para a ordem de reação, empregou-se também o método da velocidade inicial para determinar a k_0 e a E_a . Assim, foi desenvolvida uma equação matemática para cada uma das curvas construídas. Em seguida, estas equações foram divididas pela massa de catalisador e derivadas em relação ao tempo. A partir de $t = 0$, foi encontrada a velocidade inicial de cada reação em função da massa de catalisador ($-r_{A0}/m_{cat}$). Isso tornou possível calcular as constantes de velocidade (k), referentes às diferentes

temperaturas utilizadas nos testes. Finalmente, para determinar a constante de velocidade pré-exponencial (k_0) e a energia de ativação (E_a), foram calculados os logaritmos naturais dos valores de k para, em seguida, efetuar a regressão linear segundo a Equação (30). A Tabela 14 apresenta os dados de entrada para a regressão linear.

Tabela 14 - Valores de entrada da regressão linear segundo a Equação 30

Replicata	T (°C)	T (kelvin)	1/T (kelvin ⁻¹)	k (s.g _{cat}) ⁻¹	ln (k)
1	20	293	3,41.10 ⁻³	2,436.10 ⁻³	- 6,017
2				2,405.10 ⁻³	- 6,030
3				2,391.10 ⁻³	- 6,036
1	25	298	3,36.10 ⁻³	2,978.10 ⁻³	- 5,817
2				2,932.10 ⁻³	- 5,832
3				2,958.10 ⁻³	- 5,823
1	30	303	3,30.10 ⁻³	3,388.10 ⁻³	- 5,687
2				3,398.10 ⁻³	- 5,685
3				3,414.10 ⁻³	- 5,680
1	35	308	3,25.10 ⁻³	4,164.10 ⁻³	- 5,481
2				4,124.10 ⁻³	- 5,491
3				4,128.10 ⁻³	- 5,490
1	40	313	3,19.10 ⁻³	4,992.10 ⁻³	- 5,300
2				5,010.10 ⁻³	- 5,296
3				5,059.10 ⁻³	- 5,287

Fonte: Próprio do autor.

Aplicando os valores de $1/T$ e $\ln(k)$ na Equação 30 e efetuando a regressão linear, foi obtida uma reta cujo coeficiente angular representa $-E_a/R$. O coeficiente linear, por sua vez, se equivale ao $\ln(k_0)$. A Figura 21 mostra a reta obtida por regressão linear, sua equação correspondente e o coeficiente de correlação dos pontos (R^2).

Figura 21 - Regressão linear para a determinação de k_0 e E_a

Fonte: Próprio do autor.

De acordo com a equação da reta, apresentada na Figura 21, os valores obtidos para o coeficiente angular e linear são, respectivamente, -3277 e 5,1567. Aplicando estes valores na Equação 30, foi encontrada uma constante de velocidade pré-exponencial igual a 173,6 $(\text{s.g}_{\text{cat}})^{-1}$ e uma energia de ativação igual a 6521,23 cal/mol.

O mesmo procedimento de testes e cálculos foi utilizado para a determinação dos parâmetros cinéticos dos catalisadores Co0Mn3-900, Co1Mn2-900 e Co1,5Mn1,5-900. A Tabela 15 apresenta a equação de reta e os valores de k_0 e E_a para cada um dos materiais testados.

Tabela 15 - Parâmetros cinéticos para cada catalisador testado

Catalisador	Equação da reta	$k_0 \text{ (s.g}_{\text{cat}})^{-1}$	$E_a \text{ (cal/mol)}$
Co3Mn0-900	$\ln(k) = 5,1527 - 3315 \cdot (1/T)$	172,9	6596,85
Co0,5Mn2,5-900	$\ln(k) = 5,1567 - 3277 \cdot (1/T)$	173,6	6521,23
Co1Mn2-900	$\ln(k) = 5,1504 - 3544 \cdot (1/T)$	172,5	7052,56
Co1,5Mn1,5-900	$\ln(k) = 5,1585 - 3626 \cdot (1/T)$	173,9	7215,74

Fonte: Próprio do autor.

Observa-se, na Tabela 15, que os valores de k_0 são muito próximos entre si. Segundo Goldstein e Tseung (1974), o valor da constante pré-exponencial está relacionado às propriedades microestruturais, como o número de sítios ativos presentes no catalisador ou à entropia de adsorção das espécies reagentes. A proximidade nos valores de k_0 indica que os catalisadores, independentemente da sua composição, apresentam propriedades microestruturais muito semelhantes.

Ao contrário do que ocorre com k_0 , a Tabela 15 mostra uma variação na energia de ativação em função da composição do catalisador. A energia de ativação está relacionada com a atividade inerente à fase ativa, ou seja, com a capacidade dos sítios ativos em estimular a reação (HASNAT *et al.*, 2010; GOLDSTEIN; TSEUNG, 1974; BOND, 1962). Isso mostra que, embora os valores de k_0 indiquem que os catalisadores apresentam o mesmo número de sítios ativos, a atividade desses sítios varia com a composição.

Segundo Ciola (1981), a reação sobre uma superfície catalítica envolve uma série de eventos dos quais, geralmente, somente um será o passo mais lento e, conseqüentemente, o passo controlador da cinética catalítica. Ao se efetuar um estudo cinético, deve-se tomar o cuidado para que a etapa limitante da velocidade seja a reação na superfície do catalisador. Em sistemas aquosos, como o utilizado neste teste, a difusão de reagentes para o interior dos poros do catalisador pode ser bastante lenta e, assim, controlar o processo. Isso ocorre quando as condições de agitação e temperatura não estão bem ajustadas, levando a diferenças entre a composição do fluido e a composição na parte externa da partícula do catalisador. Quando problemas difusionais ocorrem, são obtidas energias de ativação menores que 2500 cal, o que indica a necessidade de se repetir os testes em condições mais apropriadas. Os valores de E_a obtidos, da ordem de 6500 cal, apontam que tal erro não ocorreu e que a velocidade na superfície do catalisador governa a cinética da reação.

Finalmente, empregando os parâmetros cinéticos expostos na Tabela 15, foi possível calcular a constante de velocidade e a velocidade inicial da reação para diferentes temperaturas. A Tabela 16 apresenta os valores calculados para uma temperatura de 25°C e uma concentração inicial de H_2O_2 igual a 0,1 mol/L.

Tabela 16 - Constante e velocidade inicial de reação para os diferentes catalisadores testados (T= 25 °C e $C_{A0} = 0,1 \text{ mol/L}$)

Catalisador	$k_{25} (\text{s.g}_{\text{cat}})^{-1}$	$-r_{A0}/m_{\text{cat}} (\text{mol/L.s.g}_{\text{cat}})$
Co3Mn0-900	$2,551.10^{-3}$	$2,551.10^{-4}$
Co0,5Mn2,5-900	$2,909.10^{-3}$	$2,909.10^{-4}$
Co1Mn2-900	$1,180.10^{-3}$	$1,180.10^{-4}$
Co1,5Mn1,5-900	$9,034.10^{-4}$	$9,034.10^{-5}$

Fonte: Próprio do autor.

Conforme ilustrado na Figura 3, apresentada na revisão bibliográfica deste trabalho, o emprego de um catalisador apropriado promove uma mudança no mecanismo da reação. Isso proporciona uma menor energia de ativação e, conseqüentemente, uma maior velocidade de conversão. Sendo assim, quanto maior a eficiência do catalisador, menor será energia de ativação resultante, acarretando em uma taxa da reação mais elevada. Com base nessa afirmação percebe-se, a partir dos dados expostos na Tabela 16, que o catalisador Co0,5Mn2,5-900, por proporcionar uma maior velocidade de reação, foi, dentre os catalisadores testados, aquele que apresentou o melhor desempenho.

Hasnat *et al.* (2010) realizaram um estudo cinético para avaliar a eficiência de catalisadores à base de Pt e Pd quimicamente depositados sobre uma membrana de Nafion-117 (DuPont, Inc). Os autores compararam o resultado destes materiais com o desempenho de catalisadores comerciais à base de MnO_2 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Segundo os autores, foram obtidos k_{25} iguais a $2,3.10^{-4} \text{ s}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e $1,2.10^{-4} \text{ s}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ para o MnO_2 e o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, respectivamente. Ambos materiais apresentaram desempenhos inferiores aos dos catalisadores Co0,5Mn2,5-900 e Co3Mn0-900. Os catalisadores à base de Pt e Pd, embora tenham apresentado maior eficiência (k_{25} na ordem de 5.10^{-4}), não são úteis às aplicações propulsivas, já que são suportados em uma membrana de baixa resistência. As energias de ativação encontradas pelos pesquisadores foram da ordem de 8000 cal. Isso mostra que os catalisadores utilizados por Hasnat *et al.* (2010) possuem um suporte com excelentes propriedades microestruturais, o que conduz a um maior valor de k_0 , porém fases ativas menos energéticas.

Deraz (2002) utilizou espinélios do tipo Co_3O_4 , preparados por síntese no estado sólido, como catalisadores mássicos para a decomposição do H_2O_2 . O autor avaliou o efeito da dopagem com ZnO na atividade catalítica dos materiais. A introdução de 2,25% de ZnO na estrutura do espinélio conduziu a uma redução na energia de ativação de 8138 para 5745

cal. Segundo o autor, o processo de *doping* aumenta a concentração do par redox $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, além de criar o par $\text{Co}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$, estimulando a atividade do catalisador. Além disso, foi observado que um aumento na temperatura de calcinação provoca uma redução na atividade catalítica, evidenciada pela elevação na energia de ativação. Para o catalisador contendo 2,25% de ZnO, a energia de ativação evoluiu de 5745 para 9335 cal quando a temperatura passou de 400 para 600°C. Conforme comentado anteriormente, a energia de ativação está relacionada com a atividade inerente da fase ativa. Sabe-se que a temperatura afeta as propriedades microestruturais, influenciando a eficiência do catalisador pela alteração nos valores de k_0 . Este parâmetro só deveria afetar energia de ativação, caso promovesse alguma alteração na fase ativa do catalisador. Embora o autor não tenha feito esta analogia, ensaios de Difractometria de Raios X revelaram que temperaturas mais elevadas de calcinação promoveram uma maior dissolução do zinco na estrutura do Co_3O_4 , minimizando a formação de pares redox e, conseqüentemente, a atividade intrínseca do espinélio. Este resultado justifica a correlação entre a energia de ativação e a temperatura de calcinação empregada na síntese dos materiais.

Goldstein e Tseung (1974) avaliaram a cinética da decomposição do H_2O_2 empregando espinélios do tipo $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 3$) como catalisadores mássicos. As energias de ativação obtidas variaram entre 6000 e 19000 cal, dependendo da composição e da rota de síntese dos materiais. As fases mais ativas, indicadas pelos menores valores de E_a , eram constituídas de espinélios com proporção Fe/Co igual a 2/1. Essa proporção levou a formação de um óxido com cátions Fe^{3+} ocupando sítios tetraédricos e cátions Co^{2+} e Fe^{3+} ocupando sítios octaédricos. Segundo os autores, os cátions Co^{2+} , presentes em sítios octaédricos, são facilmente convertidos a Co^{3+} , favorecendo a formação de pares redox que aumentam a atividade intrínseca dos sítios.

Os catalisadores mais eficientes, testados por Deraz (2002) e Goldstein e Tseung (1974), apresentaram energia de ativação muito próxima à dos materiais propostos no presente estudo. Isso leva a crer que a atividade dos catalisadores aqui preparados também pode ser estimulada pela presença de pares redox presentes na estrutura dos espinélios suportados. Cumpre ressaltar que o desempenho cinético dos materiais testados foi coerente com os resultados obtidos nos ensaios no micro reator. Assim como naqueles ensaios, o material $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{2,5-900}$ mostrou-se o catalisador mais eficiente, seguido do $\text{Co}_{3\text{Mn}0-900}$, do $\text{Co}_{1\text{Mn}2-900}$ e, por último, do $\text{Co}_{1,5\text{Mn}1,5-900}$. Sendo assim, o $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{2,5-900}$ foi selecionado para a continuidade do trabalho, ou seja, os testes no micropropulsor.

4.2.4 Testes no micropropulsor de 2 N

O catalisador Co_{0,5}Mn_{2,5}-900, com diâmetro médio de grãos de 0,8 mm, por ter apresentado os melhores resultados no teste cinético e no micro reator de leito fixo, foi submetido a diferentes ensaios em um micropropulsor com 2 N de empuxo teórico. Durante os testes, foram monitorados a temperatura, a pressão na câmara e o empuxo atingido pelo sistema propulsivo. Estas respostas possibilitaram o cálculo do impulso específico (I_{sp}) e da velocidade característica (c^*) obtidos em cada teste. Finalmente, os parâmetros propulsivos alcançados experimentalmente foram comparados com os teóricos (calculados pelo CEA NASA 2004), permitindo a avaliação da eficiência do material catalítico neste sistema propulsivo. Para todos os testes realizados, o propulsor foi carregado uma única vez com 7,45 g de catalisador e alimentado com um fluxo mássico constante de 2 g/s de H₂O₂ 90%.

A Figura 22 apresenta a curva de empuxo obtida em um teste contínuo com 30 segundos de duração.

Figura 22 - Curva de empuxo do catalisador obtida no teste contínuo de 30 segundos

Fonte: Próprio do autor

A análise da Figura 22 revela que o catalisador alcançou o desempenho teórico de 2 N com uma estabilidade bastante satisfatória. A pequena oscilação observada nos valores de empuxo é comum em qualquer sistema propulsivo e pode ser causada por diversos fatores,

dentre os quais se destacam as instabilidades de injeção. A cavitação do propelente, a presença de bolhas de ar na linha de alimentação e a interação entre a pressão de câmara e a vazão de injeção, conhecida como *chugging*, são exemplos destas instabilidades. Neste último caso, um aumento abrupto na pressão de câmara, causado pela expansão súbita dos gases de decomposição, gera uma resistência à injeção do propelente e, consequentemente, uma ligeira redução na sua vazão. A menor vazão de propelente, no entanto, acarreta em uma menor pressão de câmara, fazendo aumentar, novamente, a vazão do propelente injetado. Trata-se, portanto, de um processo cíclico, bastante comum em sistemas propulsivos envolvendo a alimentação de fluidos (GOUVÊA, 2016; VENUGOPAL; RAJESH; RAMANUJACHARI, 2011; SUTTON; BIBLARZ, 2001).

A Figura 23 apresenta a curva de pressão de câmara obtida durante o teste contínuo com 30 segundos de duração.

Figura 23 - Curva de pressão do catalisador obtida no teste contínuo de 30 segundos

Fonte: Próprio do autor

Pela análise da curva de pressão, pode-se observar uma oscilação do sinal semelhante àquela apresentada na curva de empuxo. Segundo Sutton e Biblarz (2001), sistemas propulsivos com funcionamento estável são aqueles que operam com uma flutuação de pressão em torno de $\pm 5\%$ em relação à pressão média de câmara. A oscilação aqui observada foi de 6%, enquadrando o sistema em estudo nesta categoria.

A Figura 24 mostra as curvas de temperatura na injeção, no centro do leito catalítico e na saída do micropropulsor, obtidas no teste contínuo de 30 segundos. Através desta Figura, pode-se observar que a temperatura na injeção se mantém baixa ao longo de todo o teste. Isto era esperado devido a grande quantidade de propelente injetado, sendo boa parte ainda não decomposta, resfriando esta região inicial do leito catalítico. O H_2O_2 permanece, portanto, majoritariamente na fase líquida e a temperatura não ultrapassa o patamar de coexistência líquido/vapor. Além disso, a alimentação de peróxido, a temperatura ambiente, proporciona um resfriamento local, impedindo que a temperatura atinja maiores valores. Já as medidas no ponto médio do leito catalítico revelam a completa decomposição do propelente nesta região, uma vez que foi atingida a temperatura de decomposição adiabática do H_2O_2 90% (756°C). A temperatura na saída do propulsor, por sua vez, se mantém sempre abaixo daquela medida no centro do leito catalítico. Isso se deve ao efeito Joule-Thomson, que ocorre quando os gases provenientes do leito se expandem, sofrendo uma queda brusca de temperatura (GREEN; PERRY, 1999; ROY, 2002). Cumpre ressaltar, ainda, que o patamar do sistema bifásico líquido/vapor pode ser observado tanto na curva de temperatura do leito quanto na da saída. Entretanto, os valores apresentados em ambos os casos ($T = 137^\circ\text{C}$) são ligeiramente superiores àqueles obtidos nos testes no micro reator de leito fixo ($T = 95^\circ\text{C}$). Esta discrepância se deve ao efeito da maior pressão da câmara do propulsor (5 bar) em comparação à do micro reator (1 bar) (WILLIAMS; SATTERFIELD, 1952). A relação entre a pressão e a temperatura de decomposição adiabática do peróxido foi apresentada na Figura 10.

Figura 24 - Curvas de temperatura obtidas no teste contínuo de 30 segundos

Fonte: Próprio do autor

Diante dos valores de empuxo e de pressão de câmara obtidos no ensaio de 30 segundos, foi possível calcular o impulso específico (I_{sp}) e a velocidade característica (c^*) resultantes. Estes são parâmetros de fundamental importância para a avaliação de desempenho do catalisador e do propulsor como um todo.

A Figura 25 apresenta a curva de impulso específico obtida nos ensaios contínuos com 30 segundos de duração. Os cálculos foram feitos empregando a Equação (31), apresentada na página 69. Por esta figura, pode-se observar que o impulso específico médio alcançado foi de 104 s. Este valor está muito próximo ao desempenho teórico de 106 s, calculado a partir do programa CEA NASA 2004.

Figura 25 - Curva de impulso específico obtida no teste contínuo de 30 segundos

Fonte: Próprio do autor

O valor de I_{sp} , mesmo que ligeiramente inferior ao esperado, foi considerado bastante satisfatório. É importante lembrar que, neste processo, podem ocorrer várias perdas como, por exemplo, a dissipação de energia ocasionada pelo atrito entre os gases gerados e as paredes do propulsor e a transferência de calor entre o propulsor e o meio ambiente. Além disso, a tubeira utilizada foi do tipo cônica. Este modelo é caracterizado por apresentar um escoamento divergente dos gases gerados na câmara. Segundo Sutton e Biblarz (2001), apenas a componente axial da velocidade de escoamento contribui para a produção de empuxo. A divergência do fluxo nas seções de saída da tubeira provoca, portanto, uma perda

no impulso específico, que varia em função do cosseno do ângulo de divergência, conforme se pode observar na Figura 26.

Figura 26 - Perfil de escoamento de gases em uma tubeira cônica

Fonte: Adaptado de Sutton e Biblarz (2001)

Conhecendo-se a área da garganta do micropropulsor ($A_t = 3,6 \text{ mm}^2$), foi possível calcular a velocidade característica de exaustão experimental (c^*). Este parâmetro permite avaliar a eficiência da decomposição promovida pelo catalisador. O cálculo de c^* foi realizado empregando a Equação 33, apresentada na página 69. A Figura 27 apresenta a curva de velocidade característica obtida no ensaio contínuo de 30 segundos.

Figura 27 - Curva de velocidade característica obtida no teste contínuo de 30 segundos

Fonte: Próprio do autor.

De acordo com a Figura 27, pode-se observar que a velocidade característica média obtida foi de 881 m/s, enquanto que o valor teórico, calculado pelo programa CEA NASA 2004, foi de 940 m/s. Segundo Sutton e Biblarz (2001), o valor da velocidade característica experimental deve ser de 92 a 99,5% do valor teórico. Sendo assim, o catalisador testado alcançou 93,7% da eficiência da velocidade característica em relação ao valor calculado. Este resultado, em concordância com os valores de temperatura alcançados no leito, evidencia que a decomposição catalítica do propelente ocorreu de maneira completa.

Visando uma melhor avaliação do desempenho e da estabilidade do catalisador, este foi submetido a um teste contínuo com 60 segundos de duração e, em seguida, a um teste pulsado, com tiros de 5 segundos entre intervalos também de 5 segundos. As curvas de empuxo obtidas nestes testes são apresentadas na Figura 28.

Figura 28 - Teste contínuo de 60 segundos (A) e teste pulsado (B)

Fonte: Próprio do autor

Observa-se que o catalisador testado apresentou uma excelente estabilidade, não tendo demonstrado sinais de desativação ao longo do tempo. O teste contínuo de 60 segundos (Figura 28-A) revelou a capacidade do material em manter o patamar de empuxo em torno dos 2 N programados, mesmo após um longo período de teste. O teste pulsado (Figura 28-B), por sua vez, demonstrou que o catalisador é capaz de apresentar um desempenho rápido e repetitivo, alcançando, também, o patamar de 2 N. Essas características são de suma importância para materiais catalíticos a serem empregados em sistemas propulsivos líquidos (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

Após todos os ensaios, o propulsor foi desmontado e o catalisador foi classificado em uma peneira com abertura igual a 0,59 mm. O material retido na peneira foi pesado, obtendo-

se um valor igual a 0,04 g. O teste gerou, portanto, 0,54 % de finos, obtidos pela fragmentação dos grãos do catalisador. Esta fragmentação pode ter sido causada pelas drásticas condições de pressão e temperatura alcançadas dentro da câmara do propulsor e/ou por picos de sobrepressão, gerados no interior dos poros do catalisador, devido à rápida expansão dos gases formados pela decomposição do peróxido. A porcentagem de finos gerados, no entanto, foi muito baixa, atestando a boa resistência mecânica do catalisador utilizado.

4.3 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores preparados neste trabalho foram caracterizados por Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma (ICP-OES), Adsorção de Nitrogênio, Quimissorção de CO, Picnometria a Hélio, Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS) e Resistência Mecânica à Compressão.

4.3.1 Análises por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma (ICP-OES)

A análise do teor metálico da fase ativa por ICP-OES foi realizada apenas para o catalisador Co_{0,5}Mn_{2,5}-900 calcinado a 900°C, por este ter apresentado os melhores resultados nos testes catalíticos. O objetivo desta análise foi determinar a evolução dos teores de cobalto e manganês, presentes em cada amostra, em função do número de impregnações utilizadas na preparação do catalisador.

A Tabela 17 apresenta os resultados referentes aos teores de Co, expressos em termos da média e do desvio padrão das leituras realizadas, após uma ou mais impregnações sucessivas em uma solução de 2 mols/L de nitratos de Co e Mn na proporção 0,5/2,5 de Co/Mn.

Tabela 17 - Teor de cobalto nas amostras analisadas por ICP-OES

Amostra	Teor de Co (%)				
	Replicatas			Média $\overline{M}$ (%)	Desvio $\overline{\sigma}$ (%)
	1	2	3		
Co0,5Mn2,5-900-01	0,75	0,75	0,76	0,75	$5,77.10^{-3}$
Co0,5Mn2,5-900-02	1,53	1,51	1,51	1,52	$1,15.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-03	2,07	2,05	2,08	2,07	$1,53.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-04	2,85	2,88	2,87	2,87	$1,53.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-05	3,37	3,36	3,37	3,37	$5,77.10^{-3}$
Co0,5Mn2,5-900-06	3,44	3,42	3,44	3,43	$1,15.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-07	3,53	3,46	3,49	3,49	$3,51.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-08	4,02	3,98	3,99	4,00	$2,08.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-09	4,43	4,45	4,44	4,44	$1,00.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-10	4,68	4,69	4,71	4,69	$1,52.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-20	6,08	6,10	6,09	6,09	$1,00.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-30	6,88	6,79	6,87	6,85	$4,93.10^{-2}$

Fonte: Próprio do autor.

Já os resultados indicativos dos teores de Mn, expressos em termos da média e do desvio padrão das leituras realizadas, são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Teor de manganês nas amostras analisadas por ICP-OES

Amostra	Teor de Mn (%)				
	Replicatas			Média $\overline{M}$ (%)	Desvio $\overline{\sigma}$ (%)
	1	2	3		
Co0,5Mn2,5-900-01	3,57	3,57	3,54	3,56	$1,73.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-02	7,19	7,22	7,20	7,20	$1,53.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-03	10,12	10,12	10,07	10,10	$2,89.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-04	13,94	13,91	13,94	13,93	$1,73.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-05	16,19	16,08	16,16	16,14	$5,68.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-06	16,70	16,68	16,71	16,70	$1,53.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-07	17,24	16,87	17,04	17,05	$1,85.10^{-1}$
Co0,5Mn2,5-900-08	19,34	19,31	19,33	19,33	$1,53.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-09	21,22	21,37	21,29	21,29	$7,50.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-10	22,42	22,32	22,40	22,38	$5,29.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-20	29,25	29,29	29,14	29,23	$7,77.10^{-2}$
Co0,5Mn2,5-900-30	32,67	33,17	33,00	32,95	$2,54.10^{-1}$

Fonte: Próprio do autor.

A Figura 29 apresenta uma compilação dos resultados apresentados nas Tabelas 17 e 18. De acordo com esta Figura, pode-se observar que, independentemente do número de impregnações adotado na preparação dos materiais, a proporção entre Co e Mn permanece em 0,5/2,5. Este comportamento indica que ambos os elementos apresentam a mesma capacidade de ancoragem no suporte. Além disso, pode-se observar que, com o aumento do número de impregnações ocorre uma diminuição na capacidade de incorporação tanto do Co como do Mn no material. Este fato é evidenciado pelo decréscimo na inclinação das curvas de tendência dos teores de Co e Mn, apresentadas na Figura 29. Isso se deve ao preenchimento dos poros do suporte pela fase ativa, diminuindo progressivamente o volume poroso do material e, conseqüentemente, a sua capacidade em absorver a solução precursora.

Como o catalisador que apresentou o melhor desempenho na decomposição do H_2O_2 foi aquele com uma proporção Co/Mn de 0,5/2,5 e preparado a partir de apenas uma impregnação, pode-se então representá-lo da seguinte maneira: 6% $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Figura 29 - Teores de cobalto e manganês em função do número de impregnações adotado na síntese dos materiais

Fonte: Próprio do autor.

4.3.2 Análises por Adsorção de Nitrogênio

Os catalisadores caracterizados por adsorção de nitrogênio foram divididos em dois grupos. O primeiro grupo é compreendido pelos materiais que foram preparados para a avaliação do efeito da proporção Co/Mn na atividade dos catalisadores. O segundo grupo, por sua vez, compreende os catalisadores empregados no estudo do efeito do teor de fase ativa na eficiência dos materiais. Com isso, foi possível estudar a influência da composição,

da temperatura de calcinação e do teor de fase ativa na área superficial específica (S_g) dos materiais.

A Figura 30 apresenta a área superficial específica dos catalisadores preparados para o estudo do efeito da proporção Co/Mn em função da composição e da temperatura de calcinação adotada na síntese.

Figura 30 - Área superficial específica dos catalisadores suportados em função da composição e da temperatura de calcinação

Fonte: Próprio do autor.

Avaliando os resultados apresentados na Figura 30, é evidente a redução da área superficial específica dos materiais em função da temperatura. Isto ocorre devido às altas temperaturas, que favorecerem a difusão de átomos para regiões de maior energia, causando a retração do material e, conseqüentemente, a redução na área superficial específica do mesmo. É notório, também, que com o tratamento a 1000°C sucede uma perda de área crescente em função do aumento do teor de Mn na amostra. Segundo Obalovà *et al.* (2007), o manganês possui uma mobilidade na superfície do suporte maior do que aquela apresentada pelo cobalto. Essa característica, associada a tratamentos em maiores temperaturas, favorece à migração do Mn para o interior dos poros do suporte, o que, por consequência, reduz a área específica do catalisador.

A Figura 31 apresenta os resultados de área superficial específica em função do número de impregnações adotado na preparação dos catalisadores com composição Co/Mn igual a 0,5/2,5, calcinados a 900°C (Co_{0,5}Mn_{2,5}-900).

Figura 31 - Área superficial específica dos catalisadores suportados em função do número de impregnações adotado na síntese

Fonte: Próprio do autor.

Pode-se verificar que a área superficial específica dos materiais tende a diminuir com o número de impregnações utilizado na preparação dos catalisadores. Este comportamento também era previsto, uma vez que, após cada impregnação, os catalisadores foram submetidos a uma etapa intermediária de calcinação, a 400°C, cujo objetivo foi converter os sais precursores em óxidos insolúveis. Quanto maior o número de impregnações, maior a rotina de tratamentos térmicos a que o material é submetido. Estes tratamentos fornecem energia para que ocorra a difusão de átomos do suporte para regiões menos estáveis, favorecendo a retração do material e, conseqüentemente, a redução na área superficial específica do mesmo. Além disso, a deposição de fase ativa sobre o suporte eleva a massa total do catalisador. Como este parâmetro é obtido pela razão entre a área e a massa do material (m^2/g), já era de se esperar que, conforme aumenta-se o teor de fase ativa, diminuísse a área superficial específica do catalisador. Outra possível causa para a redução nos valores de área seria uma eventual oclusão dos poros do suporte, ocasionada pela deposição de fase ativa na abertura dessas estruturas ou uma deposição preferencial em microporos. Segundo Sungyong *et al.* (2010), a presença de microporos é um dos fatores responsáveis pela elevada área superficial apresentada pelos materiais. A ocupação desses poros pode resultar, portanto, em uma considerável redução nos valores de S_g .

Visando melhor elucidar a correlação entre a área superficial específica e o número de impregnações utilizado na preparação dos materiais, foi realizado um estudo a respeito da evolução da distribuição do diâmetro de poros dos catalisadores preparados. Para tanto, foram construídas curvas de $dV/d(\log D)$ segundo um modelo BJH (Barrett, Joyner e Halenda). Estas curvas estão apresentadas na Figura 32.

Figura 32 - Curvas de distribuição do volume de poros em função do número de impregnações

Fonte: Próprio do autor.

A Figura 32 releva que, embora o volume poroso total decresça em função do número de impregnações, a distribuição do diâmetro de poros praticamente não é afetada. Isso mostra que a fase ativa não possui uma tendência em se depositar em poros com tamanhos específicos, distribuindo-se de maneira uniforme ao longo da superfície do material. Este comportamento descarta a suspeita de que a redução nos valores de S_g pudesse ser causada pela oclusão de poros ou pela deposição de fase ativa preferencialmente em microporos.

Confrontando os resultados do teste da gota, apresentados na Tabela 9, com os valores de área, expostos na Figura 31, observa-se que há uma relação direta entre ambos os parâmetros. A maior área superficial facilita o acesso do propelente ao interior dos poros do catalisador, favorecendo a decomposição. Além disso, permite um rápido escoamento dos produtos formados, liberando os sítios ativos para novas moléculas de H_2O_2 . Sendo assim,

catalisadores com maiores áreas superficiais específicas tendem a se mostrar mais rápidos e eficientes na decomposição do H_2O_2 (RUSSEK, 1996).

4.3.3 Análises por Quimissorção de CO

Os ensaios de quimissorção de CO foram utilizados para determinação da densidade de sítios ativos presentes na superfície dos catalisadores. O parâmetro utilizado foi a quantidade de moléculas de CO adsorvida quimicamente sobre cada material. A Figura 33 apresenta os resultados obtidos nesta análise.

Figura 33 - Resultados de quimissorção de CO em função do número de impregnações adotado na síntese dos materiais

Fonte: Próprio do autor.

Pode-se observar que a densidade de sítios ativos presentes na superfície do catalisador decresce com o aumento do número de impregnações. Este fato indica a baixa dispersão da fase ativa na superfície do suporte, devido, provavelmente, a sobreposição das partículas dos óxidos durante a impregnação. Embora o teor de óxidos aumente na superfície do suporte, a área exposta da fase ativa, disponível para a quimissorção, tende a reduzir progressivamente. Essa atenuação também pode explicar o comportamento dos materiais no

teste da gota (Tabela 9). Quanto menor a densidade de sítios ativos presentes na superfície do catalisador, menor a sua eficiência para promover a decomposição do H_2O_2 .

4.3.4 Análises por Picnometria a Hélio

As análises por picnometria a Hélio foram realizadas com o objetivo de se determinar a densidade dos materiais produzidos. A Figura 34 apresenta um compilado dos resultados obtidos neste ensaio.

Figura 34 - Resultados obtidos na análise de picnometria a Hélio

Fonte: Próprio do autor.

Pode-se observar que os valores de densidade variaram muito pouco em função do número de impregnações efetuadas, ficando em torno de $4,23 \text{ g/cm}^3 \pm 0,17$. O desvio apresentado se deve, possivelmente, as incertezas causadas por erros sistemáticos e/ou aleatórios, bastante comuns durante determinações por análise instrumental. Isso mostra que a massa específica do óxido que compõe a fase ativa é muito semelhante à do suporte, não resultando em alterações significativas na densidade real do catalisador final.

O catalisador preparado apresentou uma densidade ($4,23 \text{ g/cm}^3$) consideravelmente menor do que aquela exibida pelas telas de prata ($10,50 \text{ g/cm}^3$), tradicionalmente utilizadas

na decomposição do H_2O_2 . Esta é uma importante característica, principalmente na indústria aeroespacial, reduzindo peso e tamanho de sistemas propulsivos. (LI, 2010).

4.3.5 Análises por Difratometria de Raios X

Os pós dos catalisadores suportados, preparados a partir de diferentes teores de Co e Mn, foram submetidos à análise por Difratometria de Raios X (DRX), visando determinar as fases cristalinas presentes em cada amostra. Para tanto, os difratogramas obtidos nestes ensaios foram comparados com as fichas PDF-2 do Joint Committee on Powder Diffraction Standards. A Figura 35 apresenta os difratogramas de cada um dos catalisadores analisados.

Figura 35 - Difratogramas dos catalisadores analisados

Fonte: Próprio do autor.

A Tabela 19 apresenta as principais fases cristalinas presentes em cada um dos catalisadores analisados. Segundo Kovanda *et al.* (2006), a calcinação de materiais contendo Co e/ou Mn, quando realizada em atmosfera de ar e a altas temperaturas, normalmente conduz à formação de espinélio. Esta afirmação corrobora com os resultados obtidos, uma vez que, de acordo com a Tabela 19, observa-se que todas as amostras apresentaram ao menos uma fase do tipo espinélio.

Tabela 19 - Fases cristalinas presentes nas amostras

Composição Co/Mn	Fases	Ficha PDF-2
Co3Mn0-900	γ -Al ₂ O ₃	00-047-1292
	CoCo ₂ O ₄	01-074-1656
	Co ₂ AlO ₄	00-038-0814
Co2,5Mn0,5-900	γ -Al ₂ O ₃	00-047-1292
	CoCo ₂ O ₄	01-080-1545
	MnAl ₂ O ₄	00-029-0880
Co2Mn1-900	γ -Al ₂ O ₃	00-047-1292
	CoCo ₂ O ₄	01-080-1545
	MnAl ₂ O ₄	00-029-0880
Co1,5Mn1,5-900	γ -Al ₂ O ₃	00-047-1292
	CoCo ₂ O ₄	01-080-1533
	(Co,Mn)(Co,Mn) ₂ O ₄	00-018-0408
	MnAl ₂ O ₄	00-029-0880
Co1Mn2-900	γ -Al ₂ O ₃	00-047-1292
	(Co,Mn)(Co,Mn) ₂ O ₄	00-018-0408
	MnAl ₂ O ₄	00-029-0880
Co0,5Mn2,5-900	γ -Al ₂ O ₃	00-047-1292
	(Co,Mn)(Co,Mn) ₂ O ₄	00-018-0408
	MnMn ₂ O ₄	01-089-4837
Co0Mn30-900	γ -Al ₂ O ₃	00-047-1292
	MnMn ₂ O ₄	01-089-4837
	Mn ₂ O ₃	03-065-1798

Fonte: Próprio do autor.

Os dados apresentados na Tabela 19 apontam a presença de alumina em todas as amostras. Este resultado era já esperado, uma vez que todos os materiais foram preparados a partir da impregnação da fase ativa em grãos esféricos de alumina. De acordo com o padrão utilizado, trata-se de uma alumina na fase *gama* (γ -alumina), com arranjo cristalino do tipo cúbico. Segundo Castel (1990), aluminas deste tipo são produzidas pela calcinação de boemita fina em temperaturas que variam de 400 e 900°C. A partir desta temperatura, obtém-se a θ -alumina (*teta*), entre 900 e 1050°C e a α -alumina (*alfa*), acima de 1050°C. A temperatura de calcinação adotada na síntese dos materiais não foi, portanto,

suficiente para converter a alumina da fase *gama* para a fase *teta*. Outra evidência que indica a presença de γ -alumina é a área superficial específica do suporte (S_g). Segundo Marcos (2008), a γ -alumina, quando calcinada entre 800 e 900°C, pode apresentar valores de superfície específica que variam de cerca de 80 e 160 m²/g. De acordo com a Figura 31, a área superficial específica da alumina, após a calcinação a 900°C, foi de 93,7 m²/g. Este resultado, dentro do intervalo descrito por Marcos (2008), corrobora com o indício da presença de alumina na fase *gama*, evidenciado nas análises de DRX.

A análise do difratograma da amostra Co3Mn0-900 revelou a presença do espinélio Co₂AlO₄. Resultado semelhante também foi encontrado por Xi *et al.* (2012) que relataram a obtenção de Co₂AlO₄ após a calcinação de precursores metálicos em temperaturas entre 750 e 900°C. Os autores mostraram, ainda, que tratamentos térmicos acima de 900°C tendem a converter o Co₂AlO₄ em CoAl₂O₄. Tal conversão não foi observada, provavelmente, devido ao baixo tempo de calcinação empregado na síntese do material. É interessante ressaltar que o Co₂AlO₄ é muito utilizado como pigmento azul em tintas arquitetônicas, automotivas, etc. A presença deste composto foi a responsável pela coloração azulada do material, conforme pode ser observado na Figura 15.

A fase cristalina CoCo₂O₄ foi encontrada nas amostras Co3Mn0-900; Co2,5Mn0,5-900; Co2Mn1-900 e Co1,5Mn1,5-900. Trata-se de um espinélio normal, onde o cobalto assume dois estados de oxidação distintos. O Co²⁺, neste caso, ocupa um sítio tetraédrico, enquanto que o Co³⁺ situa-se em um sítio octaédrico (HAMDANI; SINGH; CHARTIER, 2010). Várias publicações têm demonstrado que, assim como no presente estudo, o CoCo₂O₄ pode ser obtido pela calcinação de precursores de cobalto em temperaturas acima de 300°C (SHARIF *et al.*, 2013; NASSAR; AHMED, 2011; OHNISHI *et al.*, 2007; MEHANDJIEV; NIKOLOVA, 1978).

A análise dos padrões de DRX revelou a presença de espinélios mistos em alguns materiais. É o caso do MnAl₂O₄, nas amostras Co2,5Mn0,5-900; Co2Mn1-900 e Co1,5Mn1,5-900 e do (Co,Mn)(Co,Mn)₂O₄, nas amostras Co1,5Mn1,5-900; Co1Mn2-900 e Co0,5Mn2,5-900. Óxidos do tipo espinélio são os produtos primários da cristalização que ocorre quando alguns precursores metálicos são submetidos a tratamentos térmicos a altas temperaturas. Durante estes tratamentos, uma segregação dos cátions de Co, seguida de uma incorporação gradual do Mn e/ou Al na estrutura do CoCo₂O₄ tende a ocorrer, gerando os chamados espinélios mistos (KARÁSKOVÁ *et al.*, 2010).

Segundo Chatterjee e Jung (2014), a calcinação de sistemas Mn-Al-O, a temperaturas superiores a 800°C, tende a formar uma mistura de fases de Al₂O₃ e Mn₂O₃. Tal resultado

foi observado na amostra Co0Mn3-900. Todavia, o difratograma deste material revelou, ainda, a presença da fase MnMn_2O_4 , indicando que o curto tempo de calcinação empregado pode ter dificultado a oxidação completa Mn_3O_4 a Mn_2O_3 .

4.3.6 Análises por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

A atividade catalítica de óxidos é altamente dependente do estado de oxidação das espécies químicas presentes em sua superfície (KANNAN; SWAMY, 1999). Por este motivo, foram realizadas análises de XPS, visando determinar o estado de oxidação dos cátions presentes na superfície dos materiais preparados e, então, correlacionar esta característica com a atividade na decomposição do H_2O_2 .

A seguir, é apresentada uma avaliação das espécies de cobalto e manganês presentes na superfície dos catalisadores preparados.

✓ *Espectros XPS do Manganês*

Os espectros XPS das amostras contendo manganês, na região da ligação $\text{Mn}2p$, são apresentados na Figura 36. Constatase que todos os espectros apresentaram picos principais na região do $\text{Mn}2p_{3/2}$ e satélites na região do $\text{Mn}2p_{1/2}$. Esta configuração é característica da presença de MnO , indicando a existência de Mn^{2+} na superfície de todas as amostras. Percebe-se, ainda, que as amostras com menores teores de cobalto (Co0Mn3-900, Co0,5Mn2,5-900 e Co1Mn2-900) possuem uma tendência de deslocamento do pico $\text{Mn}2p_{3/2}$ para regiões de maior energia (esquerda), revelando a presença de manganês em estados de oxidação mais elevados (KUCHARCZYK; TYLUS, 2008). Tal comportamento indica que o excesso de cobalto dificulta o processo de oxidação do manganês, inibindo a formação das espécies Mn^{3+} e Mn^{4+} .

Figura 36 - Espectro XPS em alta resolução na região do Mn2p

Fonte: Próprio do autor.

✓ Espectros XPS do Cobalto

Os espectros XPS das amostras contendo cobalto, na região da ligação Co2p, são apresentados na Figura 36. De acordo com estes espectros, todas as amostras apresentam picos na região do Co2p_{3/2}, revelando a presença de CoO. No entanto, os picos principais estão ligeiramente deslocados para regiões de maior energia, apontando, também, a existência de Co₂O₃. Este comportamento indica uma tendência do Co²⁺ em ser oxidado a Co³⁺. O baixo tempo de calcinação, empregado na preparação dos materiais, pode ter sido insuficiente para promover a oxidação completa do CoO a Co₂O₃. Ainda de acordo com a Figura 37, observa-se que nenhum dos espectros apresentou um pico na região do Co2p_{1/2}, indicando a ausência de Co₃O₄ na superfície dos materiais.

Figura 37 - Espectros XPS em alta resolução na região do Co2p

Fonte: Próprio do autor.

Efetuada-se a deconvolução dos picos nas regiões Mn2p e Co2p, foi determinada a concentração atômica das diferentes espécies de cobalto e manganês na superfície de cada amostra. Os dados calculados estão expostos na Tabela 20, que apresenta, também, o tempo de indução dispensado por cada material no teste da gota.

Assim como observado na análise dos espectros nas regiões Mn2p e Co2p, a Tabela 20 aponta que o excesso de cobalto tende a dificultar a oxidação do manganês, assim como o excesso de manganês inibe a oxidação do cobalto. Este comportamento leva a crer que Co e Mn, quando presentes na mesma rede, tendem a competir pelo oxigênio, resultando em oxidações incompletas e, em alguns casos, na formação de pares redox.

Confrontando o desempenho dos catalisadores, evidenciado pelo tempo de indução, com a porcentagem atômica das espécies de Co e Mn, observa-se que, quanto maior a concentração de pares redox, maior a eficiência do material.

Tabela 20 - Concentração atômica das espécies de Co e Mn na superfície dos materiais

. Catalisador	Co	% Atômica	Mn	% Atômica	T de indução (s)
Co3Mn0-900	Co ³⁺	70	-	-	> 1000
Co2,5Mn0,5-900	Co ²⁺ Co ³⁺	3,39 37,21	Mn ²⁺	15,6	254
Co2Mn1-900	Co ²⁺ Co ³⁺	10,97 21,93	Mn ²⁺	29,9	67
Co1,5Mn1,5-900	Co ²⁺ Co ³⁺	6,83 17,67	Mn ²⁺	45,5	46
Co1Mn2-900	Co ³⁺	8,9	Mn ²⁺ Mn ³⁺	30,63 30,47	37
Co0,5Mn2,5-900	Co ³⁺	1,74	Mn ²⁺ Mn ³⁺ Mn ⁴⁺	21,94 24,51 28,95	29
Co0Mn3-900	-	-	Mn ³⁺ Mn ⁴⁺	39,83 30,17	33

Fonte: Próprio do autor.

Os catalisadores Co2,5Mn0,5-900; Co2Mn1-900 e Co1,5Mn1,5-900 apresentaram, concomitantemente, as espécies Co²⁺ e Co³⁺. A proporção entre essas espécies, no entanto, é muito discrepante, evidenciando um excesso de Co³⁺ e, conseqüentemente, uma baixa concentração do par redox. Embora a presença do par Co²⁺/Co³⁺ proporcione a mobilidade de elétrons necessária para a atividade de superfície redox, a sua baixa concentração atravança uma maior eficiência do catalisador.

Os catalisadores Co1Mn2-900, Co0,5Mn2,5-900 e Co0Mn3-900 apresentaram cátions de manganês em mais de um estado de oxidação e em concentrações muito próximas, indicando a presença de uma grande quantidade de pares redox. A alta concentração desses pares explica a maior atividade apresentada por estes catalisadores.

O catalisador Co1Mn2-900, um dos mais efetivos na decomposição do H₂O₂, apresentou uma alta concentração do par Mn²⁺/Mn³⁺. Segundo Hasan *et al.* (1999), a presença de pares deste tipo incrementa a atividade de superfície redox. Isso ocorre devido

à coexistência de cátions de manganês em diferentes estados de oxidação. Esses cátions tendem a trocar elétrons entre si, levando a formação de uma rede eletrônica que favorece a ocorrência de reações de oxirredução.

O catalisador Co0Mn3-900 apresentou uma alta concentração do par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Pàez *et al* (2011) defendem que a decomposição catalítica do H_2O_2 envolve uma troca de elétrons entre os sítios ativos do catalisador e o H_2O_2 . Segundo os autores, nos materiais que apresentam o par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, os cátions Mn^{3+} atuam como doadores de elétrons para moléculas de H_2O_2 , levando a formação de radicais livres do tipo $\text{HO}\bullet$. Simultaneamente, novas moléculas de H_2O_2 doam elétrons para cátions Mn^{4+} , produzindo radicais livres do tipo $\text{HO}_2\bullet$, além de formar íons H^+ . Independentemente do caminho reacional, a formação dos radicais livres dá início a uma série de reações em cadeia, promovendo uma rápida decomposição do H_2O_2 . A alta concentração superficial do par $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ justifica, portanto, a elevada eficiência do catalisador Co0Mn3-900.

O catalisador Co0,5Mn2,5-900 foi o único material a apresentar Mn em três estados de oxidação distintos, sugerindo a presença dos pares $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ e $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Neste material, a baixa concentração de cobalto, na forma Co_2O_3 , pode ter apresentado um efeito de *doping* no óxido de manganês. Diversos estudos têm demonstrado que o emprego de um agente dopante, em óxidos de metais de transição, pode estimular a formação e estabilização de pares redox. Entretanto, para atuar como dopante, a concentração do óxido adicionado deve ser consideravelmente inferior à do óxido principal. Desta forma, o agente dopante é capaz de se difundir na matriz do material, levando à formação de alguns defeitos pontuais que estimulam a produção dos pares redox. A baixa concentração do dopante, no entanto, não compromete as demais propriedades físico-químicas do óxido principal (HAMDANI; SINGH; CHARTIER, 2010; DERAZ, 2010; KUCHARCZYK; TYLUS, 2008; PENA; FIERRO, 2001). A presença de uma pequena quantidade de Co_2O_3 no catalisador Co0Mn3-900 pode ter sido, portanto, a responsável pela obtenção de manganês em três estados de oxidação distintos. Coerentemente, este catalisador foi, dentre os materiais testados, aquele que apresentou os melhores resultados nos testes catalíticos. Este desempenho se deve, certamente, a alta concentração de pares redox na superfície do material.

É interessante salientar que a concentração atômica das diferentes espécies de cobalto e manganês, apresentadas na Tabela 20, não segue a proporção utilizada na preparação dos catalisadores. Em todos os casos, o teor de manganês na superfície dos materiais se mostrou maior do que o esperado. Alguns estudos demonstraram que, enquanto o cobalto possui uma

forte tendência a se difundir para o *bulk* do material, deixando vacâncias superficiais, o manganês tende a migrar e se concentrar na superfície. Tal fenômeno ocorre porque a tensão superficial do manganês é menor que a do cobalto (OBALOVÀ *et al.*, 2007; KLISSURSKI *et al.*, 2003). Esta característica explica, portanto, a discrepância entre os teores de Co e Mn, obtidos nas análises de XPS, e o teores empregados na preparação dos catalisadores.

4.3.7 Análises de Resistência Mecânica à Compressão

Com o objetivo de avaliar a capacidade do material em manter sua integridade física durante os testes no micropropulsor, foram realizados ensaios de resistência mecânica a compressão, segundo a norma ASTM D 7084-04. Este é um parâmetro de fundamental importância em aplicações propulsivas. Já foi comentado que os catalisadores são submetidos às drásticas condições no propulsor, onde a pressão e a temperatura podem subir abruptamente em questão de milésimos de segundos. Isto pode causar fraturas nos grãos do catalisador, gerando vazios no leito catalítico que, normalmente, contribuem ainda mais com o processo de quebras, produzindo, assim, uma instabilidade no funcionamento do motor.

Os ensaios de resistência mecânica, empregando forças de compressão próximas a 3000, 4000 e 4500 N, foram realizados em triplicata. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Valores obtidos da massa inicial, força aplicada, massa de finos e porcentagem de finos em cada operação de compressão.

Replicata	Massa inicial (g)	Força (N)	Massa finos (g)	% finos
1	37,26	3149,95	0,28	0,75
2	37,38	3174,58	0,35	0,94
3	37,34	3198,30	0,28	0,75
1	37,12	4090,80	0,54	1,44
2	37,18	4057,55	0,55	1,48
3	37,29	3998,35	0,51	1,37
1	37,23	4555,63	0,72	1,93
2	37,44	4727,88	0,77	2,00
3	37,32	4718,29	0,76	2,02

Fonte: Próprio do autor.

A porcentagem de finos, apresentada na Tabela 21, foi determinada de acordo com a Equação (34).

$$\%f = \frac{PW}{DW} \times 100 \quad (34)$$

Onde:

$\%f$ = percentual do peso de finos;

PW = peso dos finos que passaram;

DW = peso da amostra seca inicial.

A Tabela 22 apresenta as médias dos valores de força, tensão de compressão e porcentagem de finos encontrados nos testes. As tensões de compressão foram obtidas a partir da razão entre a média das forças em cada nível de pressão (3000, 4000 e 4500 N) e a área de secção transversal da célula de amostra (1941,56 mm²)

Tabela 22- Médias dos valores da porcentagem de finos, das forças e tensões das triplicatas realizadas

Força (N)	Tensão de compressão (MPa)	Porcentagem de finos (%)
3174,3	1,63	0,81
4048,9	2,08	1,43
4667,3	2,40	1,98

Fonte: Próprio do autor.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 22, foi possível gerar um gráfico de tensão de compressão *versus* porcentagem de finos (Figura 38). A reta resultante foi utilizada para determinar a tensão de compressão responsável por gerar 1% de finos de material.

Figura 38 - Gráfico da variação de tensão de compressão em função da porcentagem de finos gerados

Fonte: Próprio do autor.

A reta apresentada na Figura 38 foi obtida por regressão linear dos pontos experimentais. A Equação (35) apresenta o ajuste linear destes pontos, com um coeficiente de correlação igual a 0,998.

$$y = 1,11 + 0,66x \quad (35)$$

A partir da Equação (35) foi possível determinar a tensão de compressão responsável por gerar 1% de finos, obtendo-se um valor de 1,77 Mpa. Na literatura, foram encontrados valores de tensão que variam de 0,7 MPa até 3,22 Mpa, o que destaca que o catalisador em questão está dentro da faixa praticável (WATSON; KNOX; WEST, 2015; WU; ZHOU; LI, 2007). Essa elevada resistência mecânica já havia sido observada, de forma empírica, durante os testes catalíticos. Nestes testes, todos os catalisadores mantiveram sua integridade física, não sofrendo qualquer tipo de fratura, comprovando a sua capacidade em resistir às vigorosas condições de pressão e temperatura enfrentadas no interior da câmara de empuxo.

4.3.8 Caracterização do catalisador após os testes propulsivos

O catalisador com composição Co/Mn igual a 0,5/2,5, preparado a partir de uma única etapa de impregnação, contendo um teor aproximado de 6% de óxidos de Co e Mn e com diâmetro médio de grãos de 0,8 mm, após os ensaios no micropropulsor, foi caracterizado novamente por: Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma (ICP-OES), Adsorção de Nitrogênio, Quimissorção de CO e por Picnometria a Hélio. O objetivo desta caracterização foi avaliar se as condições enfrentadas na câmara do propulsor promoveram alguma alteração nas propriedades físico-químicas do catalisador. Vale lembrar que, somando todo o tempo de acionamento do micropropulsor, o catalisador analisado operou durante 6 minutos, decompondo neste período cerca de 720 g de H₂O₂ (90%). Vale ainda destacar que após os testes foi gerado apenas 0,54% de finos, evidenciando a viabilidade do material para o fim proposto. A Tabela 23 apresenta um comparativo entre as propriedades do catalisador antes e após os testes no propulsor.

Tabela 23 - Propriedades do catalisador antes e após os testes propulsivos

Técnica de caracterização	Propriedade	Antes dos Testes	Após os Testes
ICP-OES	Teor de Co (%)	0,75	0,75
	Teor de Mn (%)	3,56	3,56
Adsorção de N ₂	Área superficial específica (m ² /g)	85,6	84,9
Quimissorção de CO	Superfície ativa (μmol/g)	95,2	95,7
Picnometria a Hélio	Densidade (g/cm ³)	4,23	4,38

Fonte: Próprio do autor.

A comparação entre os teores de cobalto e manganês antes e após os testes revelam que não houve perda de fase ativa durante os ensaios. A perda de fase ativa pode ser causada pelo arraste gerado pela difusão de gases a elevadas temperaturas e é um fator que limita a utilização de catalisadores suportados em sistemas propulsivos a monopropelente. Esta perda, além de abreviar a vida útil do catalisador, pode ocasionar a erosão da tubeira,

reduzindo drasticamente a eficiência do propulsor (CERVONE et al., 2006; SCHMAL, 2011; CIOLA, 1981). Sendo assim, pode-se constatar que a fase ativa apresentou uma forte ancoragem na superfície do suporte. Esta ancoragem é característica da formação de um sólido iônico misto na região de contato entre o óxido ativo e a alumina. Sólidos iônicos são agregados de íons com um arranjo tal que as forças atrativas entre os íons de cargas opostas são maximizadas e as forças repulsivas entre os íons de mesma carga são minimizadas, levando a obtenção de um potencial eletrostático mínimo. A maximização das forças atrativas fortalece a interação entre os íons, aumentando a energia da ligação iônica e, consequentemente, a estabilidade do material (ATKINS, 2008).

A caracterização por adsorção de N_2 mostrou que a área superficial específica do material permaneceu inalterada. A pequena diferença observada nos valores de área antes e após os testes encontram-se dentro da margem de erro do equipamento utilizado (3 %). Este resultado revela que não houve sinterização do material durante os ensaios. Tal comportamento já era esperado uma vez que, na preparação do catalisador, foi realizado um tratamento térmico em temperaturas superiores às alcançadas no interior da câmara do propulsor durante a decomposição do H_2O_2 . Este tratamento, além de promover um rearranjo dos átomos na estrutura cristalina, levando a formação da fase ativa, também atua prevenindo transformações texturais no catalisador durante a sua utilização no propulsor. A estabilidade na área superficial específica também é uma propriedade importante para catalisadores de alto desempenho, especialmente para aqueles empregados em reações de decomposição de propelentes (RUSSEK, 1996).

As análises por quimissorção de CO indicam que, durante os testes, não ocorreu envenenamento, coalescência de fase ativa, deposição ou qualquer outro fenômeno que pudesse levar à desativação do catalisador (SANDELIN *et al.*, 2006). A suspeita inicial era que os estabilizantes presente no peróxido, mesmo que em baixíssima concentração, pudessem envenenar o catalisador, causando uma redução na sua atividade. Tal fenômeno não foi observado, uma vez que a quantidade de moléculas de CO quimissorvidas no material antes e após os testes propulsivos permaneceu praticamente inalterada. Isso evidencia também uma alta interação da fase ativa com o suporte, uma vez que, mesmo após o catalisador ter sido submetido a drásticas condições, a superfície ativa do material continuou intacta.

Finalmente, a picnometria a hélio revelou que não houve qualquer alteração na densidade do catalisador. Tal resultado indica que, durante os testes, não ocorreu retração do

material, oclusão ou formação de poros, nem a deposição de qualquer substância sobre a superfície do catalisador.

5 CONCLUSÕES

Catalisadores à base de espinélios de cobalto e manganês, suportados em grãos esféricos de γ -alumina, em diferentes faixas granulométricas, foram preparados com sucesso pelo método de impregnação incipiente. Os materiais resultantes apresentaram elevada resistência mecânica, comprovada pelos ensaios de resistência a compressão. Esta característica habilitou os catalisadores suportados a serem submetidos aos procedimentos de caracterização e testes catalíticos posteriores.

O teste da gota revelou que os catalisadores com maiores teores de manganês ($\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x$, com $x > 1,5$) apresentaram menores tempos de indução na reação de decomposição do H_2O_2 e que a influência exercida pela temperatura de calcinação sobre o desempenho dos catalisadores depende das suas respectivas composições. Este teste indicou, ainda, que o aumento no número de etapas de impregnação na preparação dos materiais acarreta em perda de eficiência dos catalisadores, devido à baixa dispersão da fase ativa.

Os ensaios de decomposição de H_2O_2 realizados no micro reator de leito fixo demonstraram que o catalisador $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}$ -900, com grãos de diâmetro médio igual a 0,8 mm, foi aquele que apresentou o melhor desempenho. Todos os demais catalisadores testados apresentaram, no entanto, uma performance considerada satisfatória, tendo sido capazes de promover a decomposição quase completa do H_2O_2 durante o intervalo dos testes.

O catalisador $\text{Co}_{0,5}\text{Mn}_{2,5}$ -900 foi submetido a ensaios em um micropropulsor com 2 N de empuxo teórico. Este catalisador atingiu um impulso específico médio (I_{sp}) de 104 s. Embora o I_{sp} tenha sido ligeiramente abaixo do teórico (106 s), o resultado foi considerado satisfatório devido às diversas perdas que ocorrem no processo. Com relação à velocidade característica média (c^*), foi obtido um valor igual a 881 m/s, correspondente a 93,7% do valor teórico. Como a velocidade característica experimental está acima dos 92% do valor teórico, sugeridos por Sutton e Biblarz (2001), pode-se considerar que a decomposição do H_2O_2 tenha ocorrido de maneira completa. Ainda no micropropulsor, os testes de estabilidade revelaram que o catalisador apresentou excelentes resultados, não tendo demonstrado sinais de desativação mesmo após longos períodos de testes e sendo capaz de apresentar um desempenho rápido e repetitivo. Além disso, todos os catalisadores mantiveram sua integridade física durante os testes, não sofrendo qualquer tipo de fratura, comprovando a sua capacidade em resistir às vigorosas condições de pressão e temperatura enfrentadas no interior da câmara de empuxo.

A análise por ICP-OES demonstrou que o catalisador Co_{0,5}Mn_{2,5}-900, preparado a partir de uma única etapa de impregnação, apresentou 0,75% de Co e 3,56% de Mn, tendo mantido a proporção Co/Mn utilizada na preparação do material. Como a fase ativa é composta por uma mistura de diferentes óxidos de cobalto e manganês e, com base no teor destes metais, calculou-se que a porcentagem de fase ativa no catalisador final foi próxima de 6%

A análise por Adsorção de Nitrogênio evidenciou que a redução da área superficial específica dos catalisadores em relação ao número de impregnações foi influenciada, principalmente, pelos sucessivos tratamentos térmicos para conversão dos sais em óxidos e pela deposição da fase ativa no interior dos poros do catalisador, conduzindo a uma obstrução progressiva dessas estruturas. A análise por quimissorção de CO sugere uma fraca distribuição das partículas da fase ativa no suporte. Este comportamento reduziu a densidade de sítios ativos na superfície do catalisador e, conseqüentemente, a sua atividade na decomposição do H₂O₂.

As análises por DRX apontaram que todas as amostras apresentaram ao menos uma fase do tipo espinélio. A formação desta estrutura é favorecida pela calcinação, em atmosfera de ar e a altas temperaturas, de materiais contendo Co e/ou Mn. Além disso, observou-se que a alumina utilizada como suporte, após os tratamentos térmicos, estabilizou-se na fase *gama* (γ -alumina), com arranjo cristalino do tipo cúbico.

As análises por XPS revelaram a presença de pares redox em todos os materiais que apresentaram alguma atividade na decomposição do H₂O₂. Este resultado ratifica a importância dessas estruturas para a atividade da superfície redox. Os catalisadores com maiores teores de cobalto (Co_{2,5}Mn_{0,5}-900; Co₂Mn₁-900 e Co_{1,5}Mn_{1,5}-900) apresentaram baixas concentrações de pares do tipo Co²⁺/Co³⁺. Esta baixa concentração justifica a menor eficiência apresentada por estes materiais nos testes catalíticos. Por outro lado, os catalisadores com menores teores de cobalto (Co₁Mn₂-900; Co_{0,5}Mn_{2,5}-900 e Co₀Mn₃-900) exibiram grandes quantidades de cátions de Mn em diferentes estados de oxidação. Este resultado sugere a presença de uma grande concentração de pares redox superficiais, o que explica o melhor desempenho apresentado por estes materiais nos testes catalíticos. As análises de XPS revelaram, ainda, que o catalisador Co_{0,5}Mn_{2,5}-900 foi o único material a apresentar, concomitantemente, cátions de manganês em três estados de oxidação distintos, sugerindo a presença de pares do tipo Mn²⁺/Mn³⁺, Mn²⁺/Mn⁴⁺ e Mn³⁺/Mn⁴⁺. Este catalisador foi, dentre os materiais testados, aquele que apresentou o melhor resultado nos testes catalíticos.

Os ensaios de Resistência Mecânica à Compressão, corroborando com as observações empíricas durante os testes catalíticos, demonstraram que o catalisador apresenta elevada resistência mecânica, sendo capaz de resistir às vigorosas condições de pressão e temperatura enfrentadas no interior da câmara do propulsor sem sofrer qualquer tipo de fragmentação nos grãos.

As caracterizações do catalisador após os testes no micropropulsor revelaram que não houve perda de fase ativa durante os ensaios, comprovando a sua forte ancoragem no suporte devido, provavelmente, a formação de um sólido iônico misto na região de contato entre o óxido ativo e a alumina. A área superficial específica do material também permaneceu inalterada, revelando que não houve sinterização do material durante os ensaios. Esta estabilidade textural se deve ao tratamento térmico realizado em uma temperatura superior àquela alcançada na decomposição do H_2O_2 . Ainda, não foi observado qualquer tipo de desativação do catalisador, seja por envenenamento, coalescência de fase ativa, deposição ou qualquer outro fenômeno. Sendo assim, não foi observado qualquer tipo de alteração significativa nas propriedades físico-químicas do material catalítico, comprovando a sua excelente estabilidade e a capacidade de resistir às condições de pressão e temperatura no propulsor.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O catalisador desenvolvido no presente estudo é, definitivamente, uma alternativa bastante promissora para o emprego em sistemas propulsivos envolvendo a decomposição de H_2O_2 . Todavia, os ensaios de desempenho foram realizados a pressão ambiente, sem a simulação de altitude. Embora ensaios, nestas circunstâncias, possam dar uma ideia do comportamento do catalisador nas condições de trabalho, alguns resultados, especialmente aqueles ligados à cinética da reação e às propriedades texturais do material, podem ser mascarados. Além disso, os testes foram realizados em um propulsor com dimensões otimizadas para o uso com catalisador mássico (PEREIRA, 2014). Sendo assim, a quantidade de catalisador utilizada nos testes pode estar sobrestimada.

Sendo assim, o emprego deste catalisador em sistemas propulsivos ainda requer algumas avaliações complementares, que poderão ser efetuadas em trabalhos futuros. Como sugestões para estes trabalhos podem destacar:

- ✓ A realização de um estudo de otimização das dimensões do leito catalítico do propulsor, empregando o catalisador desenvolvido no presente estudo. Estes ensaios poderão ser realizados com auxílio da metodologia de Planejamento de Experimentos, podendo os ensaios serem conduzidos a pressão ambiente para determinar a quantidade mínima de catalisador capaz de promover a decomposição completa do H_2O_2 .
- ✓ A qualificação do catalisador no propulsor otimizado. Para tanto, o propulsor deverá ser submetido a uma batelada de testes de desempenho segundo um protocolo padrão adotado no Banco de Testes com Simulação de Altitude (BTSA) do INPE. Estes testes deverão ser realizados em câmara de vácuo, simulando as condições de altitude no espaço. Uma vez qualificado, as tecnologias do propulsor e do catalisador poderão ser transferidas para a indústria aeroespacial nacional, viabilizando o uso do H_2O_2 como monopropelente.
- ✓ A realização de testes cinéticos do catalisador em um reator diferencial, empregando H_2O_2 na fase vapor. Estes testes devem ser realizados em diferentes condições de temperatura e com pressões parciais conhecidas de H_2O_2 , O_2 e H_2O . Isso permitirá estudar a influência dos produtos de decomposição na cinética da reação, possibilitando prever o comportamento do catalisador nas condições de altitude encontradas no espaço.

✓ O emprego deste catalisador em um estudo de decomposição do monopropelente óxido nitroso (N_2O). Tanto a decomposição do H_2O_2 quanto a do N_2O se processam pelo mecanismo de oxirredução. Testes preliminares mostraram que as propriedades de superfície redox do catalisador foram capazes de promover a decomposição do N_2O , porém com o leito catalítico pré-aquecido. Acredita-se que o H_2O_2 pode ser usado como iniciador da decomposição do N_2O no mesmo leito catalítico, gerando apenas o calor necessário para induzir a reação.

REFERÊNCIAS

- AGENCY, D. L. Aerospace energy standard prices for dod customers effective 2013. Disponível em: < http://www.energy.dla.mil/customers/standard_prices/Documents/Aerospace%20Energy%20FY13%20Standard%20Prices%20v3.pdf >. Acesso em: 16 mar. 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D7084: Standard Test Method for Determination of Bulk Crush Strength of Catalysts and Catalyst Carriers. 04 ed. West Conshohocken, 2009.
- AMRI, R.; GIBBON, D.; REZOU, 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.
- AN, S. et al. Comparison of catalyst support between monolith and pellet in hydrogen peroxide thrusters. **Journal of Propulsion and Power**, v. 26, n. 3, p. 439–445, 2010.
- AN, S.; KWON, S. Scaling and evaluation of Pt/Al₂O₃ catalytic reactor for hydrogen peroxide monopropellant thruster. **Journal of Propulsion and Power**, v. 25, n. 5, p. 1041–1045, 2009.
- ATKINS, P. **Físico-química**. Tradução de Edilson Clemente da Silva. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- BACCAN, N. et al. **Química analítica quantitativa elementar**. São Paulo: Edgard Blucher, 1979.
- BARRÈRE, M. **Rocket propulsion**. Amsterdam: Elsevier Pub. Co., 1960. 820
- BATONNEAU, Y. et al. Green propulsion: catalysts for the european FP7 project GRASP. **Topics in Catalysis**, v. 57, n. 6-9, p. 656–667, 2014.
- BLANC, P. Sur les systèmes de propulsion spatiale à source d'énergie séparée et à vitesse d'éjection élevée. In : INTERNATIONAL ASTRONAUTICAL CONGRESS, 12., 1961, Washington, D.C. **Proceedings...** New York, NY: Academic, 1963, p.29-39.
- BOND, Geoffrey Colin (Ed.). **Catalysis by metals**. New York: Academic Press, 1962.

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.

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

CALEGÃO, I. C. C.; FERREIRA, J. L. G.; FERREIRA, M. A. **Segurança e manuseio de hidrazina anidra: armazenamento**. 1995. Cachoeira Paulista: Divisão de Ensino e Documentação - DED. p. 44. INPE - 5644 - MAN/04.

CASTEL, B. **Les alumines et leurs applications**. Paris: Nathan, 1990.

CERVONE, A. et al. Development of hydrogen peroxide monopropellant rockets. **AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit**, v. 42, n. July, p. 1–11, 2006.

CHATTERJEE, S.; JUNG, I.-H. Critical evaluation and thermodynamic modeling of the Al–Mn–O (Al_2O_3 – MnO – Mn_2O_3) system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 6, p. 1611–1621, jun. 2014.

CHINNASAMY, C. N. et al. Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe_2O_4 . **Physical Review B**, v. 63, n. 18, p. 184108, 2001.

CIOLA, R. **Fundamentos da catalise**. São Paulo: Moderna, 1981.

DERAZ, N.-A. M. Catalytic decomposition of H_2O_2 on promoted cobaltic oxide catalysts. **Materials Letters**, v. 57, n. 4, p. 914-920, 2002.

DO, S. H. et al. Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): Kinetics, intermediates, and mechanism. **Chemosphere**, v. 75, n. 1, p. 8–12, 2009.

EPIPHANIO, J. C. N. Satélites de sensoriamento remoto. In: sensoriamento remoto. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2002. p. 262. Disponível em: <<http://www.direitominerario.com/pdf/Apostila%20-%20Sensoriamento%20Remoto%20-%20INPE.pdf>>. Acesso em: 4 Mar. 2013.

FAHIM, R. B.; ZAKI, M. I.; GABR, R. M. Heterogeneous and/or homogeneous chromia-catalysed decomposition of hydrogen peroxide. **Surface Technology**, v. 12, n. 4, p. 317–326, 1981.

GARCÍA-VARGAS, J. M. et al. Influence of the support on the catalytic behaviour of Ni catalysts for the dry reforming reaction and the tri-reforming process. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 395, p. 108-116, 2014.

GOLDSTEIN, J. R.; TSEUNG, A. C. C. The kinetics of hydrogen peroxide decomposition catalyzed by cobalt-iron oxides. **Journal of Catalysis**, v. 32, p. 452-465, 1974.

GOMES, K. Q. **Caracterização estrutural e elétrica de óxidos semicondutores do tipo espinélio**. 2012. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade de São Carlos, São Carlos, 2002.

GOUVÊA, L. H. **Estudo da queima de polietileno e de combustíveis à base de parafina com soluções de peróxido de hidrogênio**. versão: 2016-12-15. 164 p. Tese (Doutorado em Combustão e Propulsão) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2016. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3MPKMQP>>. Acesso em: 11 jan. 2017.

GREEN, Don W.; PERRY, Robert H. *Perry's chemical engineers' handbook*. New York: McGraw-Hill, 1999.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, ...**, v. 147, n. 861, p. 332–351, 1934.

HAMDANI, M. R. N. S.; SINGH, R. N.; CHARTIER, P. Co₃O₄ and Co-based spinel oxides bifunctional oxygen electrodes. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 5, n. 4, p. 556-577, 2010.

HASAN, M. A. et al. Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 181, n. 1, p. 171–179, 1999.

HASNAT, M. A. et al. Efficient hydrogen peroxide decomposition on bimetallic Pt–Pd surfaces. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 4, p. 286-291, 2010.

HUI, A. et al. Acute and subchronic toxicity of hydroxylammonium nitrate in Wistar rats.

Journal of Medical Colleges of PLA, v. 23, n. 3, p. 137–147, jun. 2008.

JOFRE, J. B. F. et al. Evaluation of Ir/Al₂O₃, Ir–Ru/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalyst performance in a 5 N satellite thruster. **Acta Astronautica**, v. 85, p. 41–50, 2013.

KANNAN, S.; SWAMY, C. S. Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminum hydrotalcites. **Catalysis Today**, v. 53, n. 4, p. 725–737, 1999.

KAPPENSTEIN, C. et al. Monopropellant decomposition catalysts: V. Thermal decomposition and reduction of permanganates as models for the preparation of supported MnO_x catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, n. 1-2, p. 145–153, 2002.

KARÁSKOVÁ, K. et al. Effect of promoters in Co–Mn–Al mixed oxide catalyst on N₂O decomposition. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, n. 2, p. 480–487, jun. 2010.

KLISSURSKI, D. G.; UZUNOVA, E. L. Cation-deficient nano-dimensional particle size cobalt–manganese spinel mixed oxides. **Applied surface science**, v. 214, n. 1, p. 370–374, 2003.

KONSOLAKIS, M.; SGOURAKIS, M.; CARABINEIRO, S. A. C. Surface and redox properties of cobalt-ceria binary oxides: On the effect of Co content and pretreatment conditions. **Applied Surface Science**, v. 341, p. 48–54, 2015.

KOVANDA, F. et al. Mixed oxides obtained from Co and Mn containing layered double hydroxides: Preparation, characterization, and catalytic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 3, p. 812–823, mar. 2006.

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, 1988.

KREJCI, D. et al. Structural impact of honeycomb catalysts on hydrogen peroxide decomposition for micro propulsion. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 12, p. 2302–2315, dez. 2012.

KUCHARCZYK, B.; TYLUS, W. Partial substitution of lanthanum with silver in the LaMnO₃ perovskite: effect of the modification on the activity of monolithic catalysts in the reactions of methane and carbon oxide oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 335, n. 1, p. 28–36, 2008.

LEE, S. L.; LEE, C. W. Performance characteristics of silver catalyst bed for hydrogen peroxide. **Aerospace Science and Technology**, v. 13, n. 1, p. 12–17, 2009.

LE PAGE, J. F. **Catalyse de contact**: conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels. Paris: Éditions Technip, 1978. p. 622

LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 38, n. 11, p. 4140-4143, 1999.

LI, A. Design and Performance Analysis of A MEMS-based Hydrazine Microthruster MEMS-based Hydrazine Microthruster. p. 259, 2010.

LOGAN, S. R. **Fundamentals of chemical kinetics**. New York: Longman, 1996.

MAHMOUD, M. et al. Power generation using spinel manganese-cobalt oxide as a cathode catalyst for microbial fuel cell applications. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10459–10464, 2011.

MAIA, F. F. et al. Development and optimization of a catalytic thruster for hydrogen peroxide decomposition. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 6, n. 1, p. 61–67, 2014.

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.

MARCOS, K. N. P. **Área específica, morfologia e estrutura de aluminas obtidas a partir de alguns precursores**. 2008. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, 2008.

MEHANDJIEV, D.; NIKOLOVA, E. On the mechanism of preparation of Co_3O_4 from various salts. **Thermochimica Acta**, v. 23, n. 1, p. 117-124, 1978.

NASSAR, M. Y.; AHMED, I. S. Hydrothermal synthesis of cobalt carbonates using different counter ions: An efficient precursor to nano-sized cobalt oxide (Co_3O_4). **Polyhedron**, v. 30, n. 15, p. 2431–2437, set. 2011.

OBALOVÀ, L. et al. Structure-activity relationship in the N_2O decomposition over Ni-(Mg)-Al and Ni-(Mg)-Mn mixed oxides prepared from hydrotalcite-like precursors.

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 248, n. 1-2, p. 210–219, 2006.

OHNISHI, C. et al. Alkali-doped Co₃O₄ catalysts for direct decomposition of N₂O in the presence of oxygen. **Catalysis Today**, v. 120, n. 2, p. 145–150, fev. 2007.

OOMMEN, C. et al. Catalytic decomposition of hydroxylammonium nitrate monopropellant. **Proceedings of International Conference on Chemistry and Chemical Process (ICCCP 2011)**, v. 10, p. 205–209, 2011.

PÁEZ, C. A. et al. Study of photocatalytic decomposition of hydrogen peroxide over ramsdellite-MnO₂ by O₂-pressure monitoring. **Catalysis Communications**, v. 15, n. 1, p. 132–136, 2011.

PASINI, A. et al. Experimental characterization of a 5 N hydrogen peroxide monopropellant thruster prototype. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 43., 2007.

PASINI, A. et al. Performance characterization of pellet catalytic beds for hydrogen peroxide monopropellant rockets. **Journal of Propulsion and Power**, v. 27, n. 2, p. 428–436, 2011.

PASINI *et al.* Testing and characterization of a hydrogen peroxide monopropellant thruster. **Journal of Propulsion and Power**, v. 24, n. 3, p. 507 - 515, 2008.

PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981-2018, 2001.

PEREIRA, L. G. F. **Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2014.

PIETROGIACOMI, D. et al. Environmental N₂O decomposition on CoO_x, CuO_x, FeO_x or MnO_x supported on ZrO₂: The effect of zirconia doping with sulfates or K⁺ on catalytic activity. **Applied Catalysis B**, v. 187, p. 218–227, 2016.

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, 2004, p. 95–98.

RIOS, E. et al. Mixed valency spinel oxides of transition metals and electrocatalysis: case of the $Mn_xCo_{3-x}O_4$ system. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 8-9, p. 1491–1497, 1998.

ROY, B. N. **Fundamentals of classical and statistical thermodynamics**. New York: John Wiley & Sons, 2002.

RUSSEK, J.J. New decomposition catalysts and characterization techniques for rocket grade hydrogen peroxide. **Journal of Propulsion and Power**, v.12, n.3, p. 574-579, 1996.

RUSSO, N. et al. N_2O catalytic decomposition over various spinel-type oxides. **Catalysis Today**, v. 119, n. 1-4, p. 228–232, 2007.

SANDELIN, F. et al. Dynamic modelling of catalytic liquid-phase reactions in fixed beds—kinetics and catalyst deactivation in the recovery of anthraquinones. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 14, p. 4528-4539, 2006.

SANSCRAINTE, W. Hydrogen peroxide attitude control systems. **Planetary and Space Science**, v. 4, p. 184–193, 1961.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química**. Engenho de Dentro: Synergia, 2010.

SCHUMB, W. C. **Hydrogen peroxide**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1955.

SHARIFI, S. L. et al. Characterization of cobalt oxide Co_3O_4 nanoparticles prepared by various methods: Effect of calcination temperatures on size, dimension and catalytic decomposition of hydrogen peroxide. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 1, p. 51-58, 2013.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of analytical chemistry**. Philadelphia: Saunders College, 2013.

SOARES NETO, T. G. **Apostila de catálise**. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2011. Curso de Engenharia e Tecnologias Espaciais.

STANIMIROVA, T. S.; VERGILOV, I.; KIROV, G. Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds : low-temperature metaphases. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 17, p. 4153–4161, 1999.

SUNGYONG, A. et al. Comparison of catalyst support between monolith and pellet in hydrogen peroxide thrusters. **Journal of Propulsion and Power**, v. 26, n. 3, p. 439–445, 2010.

SUTTON, G. P.; BIBLARZ, O. **Rocket propulsion elements**. 7th. ed. Nova York: Wiley & Sons, 2001.

TIAN, H. et al. Performance and deactivation of Ir/Al₂O₃ catalyst in the hydrogen peroxide monopropellant thruster. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, n. 1-2, p. 55–62, 2001.

TORRE, L. et al. Performance of a monopropellant thruster prototype using advanced hydrogen peroxide catalytic beds. **Journal of Propulsion and Power**, v. 25, n. 6, p. 1291–1299, 2009.

VENTURA, M. et al. **Rocket grade hydrogen peroxide (RGHP) for use in propulsion and power devices - Historical discussion of hazards**. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT. 43., Cincinnati, OH. 8 - 11 July 2007. Anais...2007

VENUGOPAL, S.; RAJESH, K. K.; RAMANUJACHARI, V. Hybrid Rocket Technology. **Defence Science Journal**, v. 61, n. 3, p. 193–200, 2011.

VIEIRA, R. et al. Hydrazine decomposition over iridium supported on carbon nanofibers composite for space applications: Near actual flight conditions tests. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, n. 1-2, p. 35–40, 2005.

VIZCAÍNO, A. J. et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 2, p. 1985–1992, 2012.

VOGEL, A. I.; AFONSO, J. C. **Análise química quantitativa**. São Paulo: Grupo Gen-LTC, 2000.

XI, X. et al. Synthesis and characterization of ultrafine Co₂AlO₄ pigment by freeze-drying. **Powder Technology**, v. 226, p. 114–116, 2012.

WATSON, D. et al.. Sorbent structural impacts due to humidity on carbon dioxide removal sorbents for advanced exploration systems. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL SYSTEMS, 45., 2015.

WERNIMONT, E. System trade parameter comparison of monopropellants: hydrogen peroxide vs hydrazine and others. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 42., 2006, p. 1–8.

WILCZKOWSKA, E. et al. Direct nitrous oxide decomposition with a cobalt oxide catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1-2, p. 165–172, 2010.

WILLIAMS G. C.; SATTERFIELD C. N., Calculation of adiabatic decomposition temperatures of aqueous hydrogen peroxide American Institute of Aeronautics and Astronautics Solutions, **J. American Rocket Society**, v. 22, n. 3, p. 70-77, March-April 1952.

WU, D.; ZHOU, J.; LI, Y.. Mechanical strength of solid catalysts: Recent developments and future prospects. **AIChE journal**, v. 53, n. 10, p. 2618-2629, 2007.

WUCHERER, E. J. et al. Hydrazine catalyst production-sustaining S-405 technology. **AIAA paper**, v. 5079, p. 39, 2003.