UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ISAÍAS DE OLIVEIRA

Desenvolvimento de suporte catalítico monolítico para fins aeroespaciais empregando a manufatura aditiva

Lorena
2018

ISAÍAS DE OLIVEIRA

Desenvolvimento de suporte catalítico monolítico para fins aeroespaciais empregando a manufatura aditiva

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: Prof. Dr. Fernando Vernilli Junior
Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Vieira

Versão Corrigida

Lorena - SP
2018

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)

Oliveira, Isaías de
Desenvolvimento de suporte catalítico monolítico para fins aeroespaciais empregando a manufatura aditiva / Isaías de Oliveira; orientador Fernando Vernilli Junior; co-orientador Ricardo Vieira - Versão Corrigida. - Lorena, 2018.
110 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2018

1. Suporte catalítico monolítico. 2. Manufatura aditiva. 3. Sinterização seletiva a laser. 4. Alumina revestida com pa12. 5. Propulsão. I. Título. II. Vernilli Junior, Fernando, orient. III. Vieira, Ricardo, co-orient.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, eu agradeço a Deus por estar vivo, e por ter me dado condições físicas, psicológicas e intelectuais necessárias para ter concluído este trabalho. Ao longo desta caminhada em vários momentos senti a sua presença ao meu lado seja através das pessoas com quem convivi neste período ou nos momentos desafiadores da tese. A Ele agradeço esta experiência de vida que me marcou profundamente e me fez crescer.

Aos meus pais Marilda e Lairto, agradeço pelo amor, e apoio incondicional que sempre me dedicaram. A eles devo não só minha vida, mas meu caráter, minha educação e minha vontade de vencer. Gostaria de dizer que estar com vocês nesta vida é um grande privilégio.

As minhas irmãs Adriana e Rejane agradeço pelo amor e carinho que sempre tiveram comigo e pelo apoio aos meus pais dando todo o suporte necessário nos momentos em que minha presença física não era possível.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da EEL-USP em especial ao Luiz Gustavo, Bruno Vidal e Otávio. Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) por fornecer as condições necessárias na realização deste trabalho e aos colegas do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (Adriana, Sayuri, Marcio, Leandro e Gustavo) pela amizade e solicitude.

Ao Núcleo de Tecnologias Tridimensionais do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer pelo fundamental apoio na manufatura aditiva via SLS do monólito. Em especial ao Marcelo Fernandes e Jorge Vicente pelo comprometimento e amizade.

Aos professores Dr. Turíbio Gomes Soares Neto e Dr. Sebastião Ribeiro 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 em especial a profª Maria Diná Cardoso Moscardini da Escola Estadual Nossa Senhora Aparecida. À cada um deles devo parte de minha formação e inspiração, pela carreira de pesquisa como profissão.

Por fim, gostaria de agradecer ao meu orientador Dr. Fernando Vernilli Junior e co-orientador Dr. Ricardo Vieira não só por me acolherem como aluno, mas por

me receber como amigo. Nestes quatro anos de convívio sempre contei com a confiança, paciência, compreensão e comprometimento. Agradeço a Deus por ter colocado vocês em minha vida. Muitos de seus conselhos foram de grande importância para meu crescimento pessoal e profissional.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Meu agradecimento mais profundo é dedicado à minha esposa, Ana Paula e meus dois filhos Ivan e Arthur pela compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho. É o amor incondicional de vocês que me dá forças para enfrentar, com perseverança, os desafios e as dificuldades que a vida me apresenta. Vocês são um presente de Deus em minha vida.

*“**Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes”*** Adaptado de Martin Luther King (1929-1968)

RESUMO

OLIVEIRA. Isaías de. **Desenvolvimento de suporte catalítico monolítico para fins aeroespaciais empregando a manufatura aditiva**. 2018. 110 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

No presente trabalho foi desenvolvido um suporte catalítico monolítico para fins aeroespaciais empregando a manufatura aditiva. Para tanto, foi proposta uma geometria que proporcione um escoamento turbulento, permitindo um maior contato entre o reagente e a superfície do catalisador, proporcionando menor perda de carga ao sistema. Esta nova estrutura foi obtida via manufatura aditiva, através da técnica de Sinterização Seletiva a Laser (SLS) indireta. Para utilizar a técnica SLS e material cerâmico, foi necessário desenvolver um revestimento sobre as partículas de alumina para promover a aderência entre as mesmas durante o processo de manufatura aditiva. Em seguida foram definidos, experimentalmente, os parâmetros de aplicação da técnica SLS para o compósito alumina/poliamida. Por fim, foi fabricado, via SLS, o suporte catalítico na forma monolítica. Após a confecção do suporte monolítico, foi desenvolvido um revestimento composto de pseudo-boemita e nitrato de alumínio e aplicado na superfície do monólito, a fim de expandir a área superficial específica do material. Este aumento da área específica favorece a dispersão da fase ativa, composta de óxidos de cobalto e manganês, na superfície do suporte. A caracterização do catalisador monolítico foi realizada a partir das técnicas de Adsorção de Nitrogênio, Análise Termogravimétrica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma (ICP-OES). O desempenho do catalisador monolítico na decomposição do H_2O_2 concentrado foi analisado via teste de gota, monitorado por câmera de alta velocidade. Os bons resultados obtidos nesta reação apontam esta técnica de obtenção de suporte catalítico monolítico através da manufatura aditiva como uma metodologia promissora a ser empregada em sistemas catalíticos com elevada difusão de massa e calor, mas principalmente em sistemas propulsivos a monopropelente.

Palavra-chave: Suporte catalítico monolítico. Manufatura Aditiva. Sinterização Seletiva a Laser. Alumina revestida com PA12. Propulsão

ABSTRACT

OLIVEIRA. Isaías de. **Monolithic catalytic support development for aerospace applications employing additive manufacture**. 2018. 110 p. Thesis (Doctoral of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

This work was developed by the additive manufacture monolithic catalytic support to apply aerospace applications. A geometry was proposed to implement a turbulent flow allowing a better contact with catalytic surface and reagent with a low pressure drop in the system. This new structure was obtained by additive manufacture through indirect Selective Laser Sintering (SLS) technique. Firstly, in order to use the SLS for the ceramic material was developed a coating on the alumina particles to promote a melting between them during addictive manufacturing process. Secondly, the printer parameters SLS was configurated into the alumina/polyamide particle. Finally, the monolithic catalytic support was built via SLS. After the monolithic support building, the pseudo-boehmite and aluminum nitrate coating was developed and applied on the monolithic surface to increase the specific superficial area of the material. This increasing of the specific surface area helps the spread of the active phase to made up of cobalt and manganese oxide in the support surface. The characterization of the monolithic catalyst was carried out using the nitrogen adsorption technique, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy and inductive coupled plasma with optical emission spectrometry. The monolithic catalytic performance in the H_2O_2 concentrated decomposition was analyzed via drop test monitored by the high-speed camera. The good results of this reaction and such a technique of monolithic catalytic support obtainment through the additive manufacture show that a promising methodology can be used in the catalytic system with high diffusion of mass and heat but mainly, in monopropellant propulsive system.

Keywords: Monolithic catalytic support. Additive manufacture. Selective Laser Sintering. Alumina coated with PA12, Propulsion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da sequência das atividades realizadas durante o desenvolvimento do catalisador monolítico.....24

Figura 2 - Diagrama de um sistema propulsivo a monopropelente.....27

Figura 3 - Desenho esquemático de um propulsor monopropelente.....27

Figura 4 - Suporte catalítico monolítico retangular com canais paralelos 31

Figura 5 - Amostras de monólito com diâmetro de 12,5 mm e comprimento de 20 mm, fabricados por extrusão.....32

Figura 6 - Desempenho do catalisador durante a decomposição do H_2O_2 33

Figura 7 - Monólitos fabricados pela *Robocast* em $Co_{0,67}Fe_{2,33}O_4$/YSZ via manufatura aditiva.....34

Figura 8 - Etapas de fabricação da Manufatura Aditiva 35

Figura 9 - Classificação dos processos de MA segundo a norma ISO/ASTM 52900:2015 37

Figura 10 - Ilustração esquemática do equipamento SLS.....38

Figura 11 - Relação entre o efeito da forma da partícula e a densidade relativa ..41

Figura 12 - Micrografias das microesferas de compósito alumina/PA12.....42

Figura 13 - Micrografia de uma peça de alumina obtida por MA via SLS e sinterizada a 1600ºC 43

Figura 14 - Peças de Al_2O_3, obtidas pela manufatura 44

Figura 15 - Diagrama de fase esquemático do sistema binário polímero solvente e a morfologia obtida através da TIPS 45

Figura 16 - Proveta utilizada para medir o volume inicial e o volume final obtido após os ciclos de golpes previstos na norma ASTM D7481. 48

Figura 17 – Medição do ângulo de repouso (ϕ) de pós 49

Figura 18 - DSC das partículas de alumina revestidas com poliamida pela técnica de TIPS 50

Figura 19 - Diagrama com a sequência das seis etapas metodológicas da tese..52

Figura 20 - Sistema reacional de síntese do compósito alumina/poliamida:.....54

Figura 21 - Fotografia da impressora Sinterstation 2000 55

Figura 22 - Corpos de prova prismáticos com dimensões de 75 x 12 x 9 mm obtidos pela MA via SLS Indireta. 56

Figura 23 – Curva de tratamento térmico e sinterização dos corpos de prova 57

Figura 24 - Forno utilizado para promover a degradação térmica da poliamida e sinterização cerâmica 58

Figura 25 - Desenho em CAD dos monólitos..... 59

Figura 26 – Diagrama da dispersão da formulação do revestimento..... 61

Figura 27 - Esquema de vidraria utilizado para promover o revestimento no monólito 62

Figura 28 - Etapas do processo de revestimento utilizado 62

Figura 29 - Aparato utilizado para medir a perda de carga no monólito 63

Figura 30 - Sequência de etapas utilizadas durante a execução da impregnação da fase ativa Co/Mn no monólito 65

Figura 31 – Esquema do teste de gota. 67

Figura 32 - Micrografias das partículas de alumina revestidas e das matéria primas utilizadas..... 69

Figura 33 - Distribuição granulométrica da alumina, PA12 e da partícula de alumina revestida. 70

Figura 34 - Análise de DSC para a PA12 e da partícula de alumina revestida com PA12..... 72

Figura 35 - Representação gráfica dos parâmetros variados no Planejamento de Experimentos..... 74

Figura 36 - Alocação dos pontos de cada ensaio em uma superfície com as faixas de densidade de energia. 74

Figura 37 - Análise de TG para a partícula de alumina revestida com PA12..... 76

Figura 38 – Relação entre a densidade a verde e densidade após sinterização.. 77

Figura 39 - Densidade a verde das peças obtidas após a impressão SLS..... 78

Figura 40 - Retração volumétrica das peças após sinterização..... 80

Figura 41 - Monólitos obtidos após a etapa de MA via SLS – Indireto 81

Figura 42 - Micrografia do monólito após a impressora SLS 82

Figura 43 - Micrografias do monólito após o tratamento térmico e sinterização a 1600°C..... 83

Figura 44 - Variação dimensional dos monólitos.....84

Figura 45 - Curva de distribuição de poros após aplicação do 3º revestimento nos monólitos.....88

Figura 46 - Micrografias dos monólitos 88

Figura 47 - Perda de carga devido ao escoamento de ar comprimido através do monólito 89

Figura 48 - Micrografia do monólito com poros entupidos após o 3º revestimento com a formulação W10/90 90

Figura 49 - Área superficial específica dos catalisadores impregnados com a fase ativa de Cobalto e Manganês.....93

Figura 50 - Distribuição dos poros em função do volume dessorvido segundo o método BHJ 94

Figura 51 - Resultados da análise de quimissorção de CO dos catalisadores estudados 96

Figura 52 – Sequência de contato da gota de H_2O_2 na superfície do catalisador.97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Performance do catalisador monolítico proposto por Scarlemann..... 30

Tabela 2 - Comparação das propriedades do leito monolítico com o leito recheado 31

Tabela 3 - Correlação entre o ângulo de repouso e proporção de Hausner com as características de escoamento de pós 49

Tabela 4 - Planejamento estatístico de composto central aplicado ao processo SLS Indireto para definição dos parâmetros de operação..... 56

Tabela 5 - Parâmetros operacionais da impressora SLS utilizados durante os ensaios de MA. 58

Tabela 6 - Formulações do revestimento utilizadas para recobrir o monólito..... 60

Tabela 7 - Propriedades de densificação e escoamento da PA12, alumina e da partícula de alumina revestida. 70

Tabela 8 - Temperaturas de cristalização e fusão para a PA12 e partícula de alumina revestida com PA12. 73

Tabela 9 - Densidade de energia envolvida para cada amostra..... 75

Tabela 10 - Densidade verde das peças antes do tratamento térmico e densidade aparente após tratamento térmico. 77

Tabela 11 - Retrações volumétricas das amostras. 79

Tabela 12 - Porosidade das peças após sinterização 80

Tabela 13 - Dimensões dos monólitos na condição a verde obtidas pela impressora SLS e após tratamento térmico e sinterização. 84

Tabela 14 - Viscosidade, massa impregnada e superfície específica de cada formulação testada 86

Tabela 15 - Massa impregnada acumulada e superfície específica obtidas durante a execução das três etapas de revestimento para as formulações W90/10 e W10/90 87

Tabela 16 - Porcentagem mássica impregnada nos monólitos das soluções de cobalto e manganês estudadas. 91

Tabela 17 - Teores de cobalto e manganês nas amostras analisadas por ICP-IOES 92

Tabela 18 - Tempos de Indução e eficiência obtidos com o catalisador monolítico nos ensaios de gota..... 97

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer Emmet e Teller
BJH	Barrett Joyner e Halenda
CAD	*Computer Aided Desing* – Projeto assistido por computador
CFD	*Computational Fluid Dynamics* – Dinâmica dos fluidos computacional
cpsi	Canais por polegada quadrada
CTI	Centro de Tecnologia da Informação
DDM	*Direct Digital Manufacturing* – Manufatura digital direta
DM	*Desktop Manufacturing* – Manufatura de bancada
DMD	*Direct Metal Deposition* – Deposição direta de metal
DMLS	*Direct Metal Laser Sintering* – Sinterização direta de metal a laser
DMSO	Dimetilsulfóxido
DSC	*Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria de varredura diferencial
EBM	*Electron Beam Melting* – Fusão por feixe de elétron
FDM	*Fused Deposition Moldeling* – Modelagem por fusão e deposição
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma induzida
ISO	International Organization for Standardization
LABAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LABCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
LM	*Layer Manufacturing* – Manufatura de camada
LOM	*Lamined Object Manufacturing* – Manufatura laminar de objeto
MA	Manufatura Aditiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIM	*Material Incress Manufacturing* – Manufatura acrescentando material
MJP	*Multi Jet Printing* – Impressão por múltiplos jatos
N_2H_4	Hidrazina
NT3D	Núcleo de Tecnologias Tridimensionais
PA12	Poliamida 12
PH	Proporção de Hauner
RM	*Rapid Manufacturing* – Manufatura rápida

RP	*Rapid Prototyping* – Prototipagem rápida
SFF	*Solid Freeform Fabrication* – Fabricação de forma livre
SFSS	Distância de varredura do feixe de laser
SL	*Stereolithography* – Estereolitografia
SLM	*Selective Laser Melting* – Fusão seletiva a laser
SLRS	*Selective Laser Reactive Sintering* – Sinterização seletiva reacional a laser
SLS	*Selective Laser Sintering* - Sinterização Seletiva a Laser
STL	STereoLithography – Formato de arquivo para MA.
TG	Análise termogravimétrica
TIPS	*Termally Induced Phase Separation* - Separação de fase termicamente

LISTA DE SÍMBOLOS

C_c	Concentração crítica [% m/m]
D	Diâmetro da pilha de pó [mm]
e	Densidade de energia [J/mm³]
H	Altura da pilha de pó [mm]
l	Espessura da camada da SLS [mm]
LP	Potência do Laser [W]
s	Espaçamento do feixe de Laser [mm]
T_F	Temperatura de fusão [ºC]
T_g	Temperatura de transição vítrea [°C]
V_0	Volume inicial [cm³]
V_F	Volume final [cm³]
v_v	Velocidade de varredura do feixe de Laser [mm/s]
Φ	Ângulo de repouso do pó [°]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 19

1.1 Considerações Iniciais 19

1.2 Justificativas 22

1.3 Objetivos 23

1.3.1 Objetivos Específicos 23

1.4 Descrição do Trabalho Realizado 24

2 REVISÃO DA LITERATURA 26

2.1 Propulsão Monopropelente 26

2.2 Sistema Catalítico Empregado para o Peróxido de Hidrogênio 28

2.3 Catalisadores Monolíticos 30

2.4 Manufatura Aditiva 34

2.4.1 Sinterização Seletiva a Laser 37

2.4.2 Sinterização Seletiva a Laser de Materiais Cerâmicos 41

2.5 Separação de Fases Termicamente Induzida (TIPS) 44

2.6 Propriedades Intrínsecas e Extrínsecas dos Materiais da MA 46

3 MATERIAIS E MÉTODOS 51

3.1 Materiais 51

3.2 Métodos 52

3.2.1 Síntese das Partículas de Alumina Revestidas com PA12 53

3.2.2 Definição dos Parâmetros de Operação da MA via SLS 54

3.2.3 Fabricação do Monólito via SLS Indireta 58

3.2.4 Desenvolvimento do Revestimento no Monólito 60

3.2.5 Impregnação dos Óxidos (Co/Mn) no Suporte Catalítico 63

3.2.6 Caracterização do Catalisador Monolítico 65

3.2.7 Teste da gota (*droptest*) 67

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 68

4.1 Síntese das Partículas de Alumina Revestidas com PA12 68

4.2 Parametrização do Processo de SLS Indireto 73

4.3 Manufatura Aditiva via SLS do Monólito 81

4.4 Desenvolvimento do Revestimento do Monólito 85

4.5 Impregnação do Catalisador no Monólito 91

4.6 Caracterização do Catalisador Monolítico. 92

4.6.1 Análise por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma..... 92

4.6.2 Análises por Adsorção de Nitrogênio..... 93

4.6.3 Análise por Quimissorção de CO..... 95

4.7 Teste da gota (*droptest*)..... 96

5 CONCLUSÃO..... 99

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 103

REFÊRENCIAS 104

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Os Satélites Artificiais colocados em órbita da Terra possuem inúmeras aplicações, tais como: posicionamento global, sensoriamento remoto, telecomunicações, previsões meteorológicas, dentre outras. Estes objetos são classificados de acordo com o padrão de órbita, existindo desta forma os satélites de órbita alta ou geoestacionários, com altitude da ordem de 36.000 km, e os satélites de órbitas baixas, situados em altitudes inferiores a 1.000 km. Ambos os equipamentos, ao desempenharem as suas missões no espaço, ficam expostos aos gradientes gravitacionais da Terra e da Lua, bem como aos ventos solares, que provocam desvios tanto na atitude como na órbita dos satélites. Para manter a operacionalidade dos mesmos, faz-se necessária uma correção, de tempos em tempos, da atitude e da posição orbital do satélite. Os mecanismos atuadores que exercem a função de correção da atitude e de posicionamento são conhecidos como propulsores. Este dispositivo utiliza como princípio fundamental de operação a lei da conservação da quantidade de movimento, na qual a energia cinética é convertida em força (empuxo) em uma determinada direção e sentido. Dentre os diversos tipos de sistemas propulsivos utilizados em satélites, destaca-se o sistema propulsivo a monopropelente no qual o empuxo obtido se deve à decomposição catalítica e/ou térmica de um único propelente embarcado, tornando este mecanismo muito simples e altamente confiável (PEREIRA, 2014; MAKLED; BELAL, 2009).

O composto químico utilizado como combustível do sistema propulsivo é conhecido como propelente, devendo apresentar elevada reatividade, razoável potencial de explosão e facilidade de decomposição por via catalítica. Por razões de segurança, este composto deve possuir estabilidade térmica e química para facilitar o seu manuseio e estocagem. Nos satélites atuais em orbita que utilizam sistema a monopropelente, a grande maioria emprega a hidrazina (N_2H_4) como propelente, devido ao seu elevado desempenho e excelente estabilidade. Outro propelente estudado é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), devido ao seu baixo custo de produção, atoxidade e elevada energia liberada durante a sua decomposição.

Este composto químico tem sido usado como propelente em soluções aquosas com concentração entre 85 e 98% em massa (PEREIRA, 2014).

No caso da N_2H_4, o principal sistema catalítico utilizado (catalisador/suporte) é o irídio suportado em alumina, cujo desenvolvimento se iniciou na década de 60, durante a corrida espacial. Estes catalisadores eram preparados em formatos de *pellets*, esferas ou grãos irregulares (AMARIEI et al., 2010). Todavia, este tipo de empacotamento de leitos catalíticos apresenta alguns inconvenientes, tais como: significativa perda de carga e baixa resistência a choques térmicos (AMROUSSE et al., 2010; KAPPENSTEIN et al., 2006).

O desenvolvimento e aplicação de catalisadores monolíticos, para gases de exaustão, iniciou-se no setor automobilístico. Este fato despertou o interesse para aplicação destes materiais no setor aeroespacial, principalmente na decomposição de propelentes em sistemas propulsivos a monopropelente (NIJHUIS et al., 2001b; AVILA; MONTES; MIRÓ, 2005; KAPPENSTEIN et al., 2006; AMARIEI et al., 2010; BATONNEAU et al., 2014). Comparado os catalisadores moldados (*pellets* ou extrudados) aos catalisadores monolíticos, podemos dizer que estes últimos apresentam as seguintes vantagens: baixa perda de carga, melhor resistência ao choque térmico, escoamento uniforme durante os processos de transferência de calor e massa, pequeno comprimento de difusão e grande histórico de aplicação com gases de combustão no setor automobilístico (AMARIEI et al., 2010; KREJCI et al., 2012; BATONNEAU et al., 2014). Entretanto, o desenvolvimento de catalisadores monolíticos possui ainda um grande desafio, que é o escoamento laminar inicial, que provoca um retardo na velocidade de decomposição do propelente e, consequentemente, um atraso na resposta do empuxo do propulsor (AMARIEI et al., 2010; KREJCI et al., 2012). Visando reverter este quadro, tem-se buscado novas geometrias para o monólito, de forma a elevar a turbulência no escoamento sem grandes incrementos de perda de carga no sistema. Todavia, estas novas geometrias pesquisadas possuem limitações de manufatura pelos métodos convencionas de fabricação dos catalisadores monolíticos (KAPPENSTEIN et al., 2006). Os processos convencionais de fabricação de catalisadores monolíticos são a injeção ou moldagem, não sendo indicados para geometrias mais complexas (PAGGI, 2008; TOMAŠIĆ; JOVIĆ, 2006).

Neste contexto, surge como potencial solução a técnica de Manufatura Aditiva (MA) a qual não possui limitação de fabricação quanto a geometria.

Atualmente, as técnicas de Fabricação de Forma Livre (SFF), Prototipagem Rápida (RP), Manufatura de Camadas (LM), Manufatura Rápida (RM), Manufatura de Bancada (DM), Manufatura Acrescendo Material (MIM) e Manufatura Digital Direta (DDM) foram agrupadas, segundo a norma (ISO/ASTM 52900, 2015), como processos de MA (ZOCCA et al., 2015; DECKERS; VLEUGELS; KRUTH, 2014; VOLPATO et al., 2017). Estas tecnologias referem aos processos e máquinas destinadas a produzir, via superposição de camadas, objetos finais ou semiacabados a partir de modelos gráficos gerados em computador (SHAHZAD et al., 2012; DECKERS et al., 2016; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015). O processo de MA destaca-se pela capacidade de produzir peças com geometria predefinida, sem a necessidade de desenvolvimento de ferramental, molde ou matriz específica para obtenção da mesma (ZOCCA et al., 2015; SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014;GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015).

Uma das primeiras classificações dos processos de MA foi feita por Choudha et al (2012) e Tiwari et al (2013) que separaram as técnicas de fabricação segundo a condição física das matérias primas em sólidas, líquidas e em pó (TIWARI et al., 2015). Dentre estas tecnologias de MA se destaca a Sinterização Seletiva a Laser (SLS), a qual utiliza como matérias-primas: cerâmicas, polímeros ou metais na condição de pó (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014; GEBHARDT, 2011; HOPKINSON; HAGUE; DICKENS, 2006). Nos últimos anos têm-se intensificado a utilização da tecnologia SLS no setor aeroespacial, através da fabricação de componentes complexos, cujos antigos processos convencionais impingiam significativos custos aos projetos e pouca flexibilidade na customização. Desta forma, a técnica SLS resultou na redução de custos ao setor aeroespacial (PAGGI, 2008; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015; NASCIMENTO, 2013).

Inicialmente, a técnica SLS foi empregada aos materiais cerâmicos de forma direta em uma única etapa de construção (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015). Entretanto, devido às características dos materiais cerâmicos como: alto ponto de fusão, baixa resistência ao choque térmico, reduzida plasticidade provocaram inúmeras dificuldades ao processo de MA via SLS. Os principais problemas encontrados nas peças obtidas foram: a baixa precisão, existência de trincas e aspecto rugoso (SHAHZAD et al., 2012; ZOCCA et al., 2015). O desafio de aplicar a SLS aos materiais cerâmicos foi contornado ao realizar o processo de MA via SLS em duas etapas. Na primeira fase obtém-se o formato da peça e na segunda

após o pós-processamento o artefato final. Para aplicação do processo em duas etapas foi necessário primeiramente revestir as partículas cerâmicas com uma camada polimérica para facilitar a coalescência pelo laser (SHAHZAD, 2013a). Neste contexto, o desenvolvimento de técnicas de preparação de materiais foi condição inicial exigida para a aplicação da MA aos materiais cerâmicos via SLS Indireta (LIU et al., 2014).

Neste sentido, o presente trabalho propõe aplicar a metodologia de MA via SLS indireta, utilizando como polímero a poliamida 12 (PA12) e a alumina como partícula cerâmica sintetizada na EEL-USP, para fabricação de um monólito a ser utilizado como suporte catalítico de óxidos de cobalto e manganês, na forma de espinélios, para decomposição do H_2O_2 para fins aeroespaciais.

1.2 Justificativas

Os suportes catalíticos monolíticos possuem um amplo espectro de aplicação industrial, inclusive no setor aeroespacial (KAPPENSTEIN et al., 2006). Apresentam desempenho e qualidade comprovados no que tange aos comportamentos fluidodinâmico e químico, principalmente se comparados aos catalisadores de leito empacotado (NIJHUIS; KAPTEIJN; MOULIJN, 2000). Entretanto, por serem fabricados por métodos convencionais de processamento cerâmicos, como por exemplo a extrusão, possuem geometria fixa, gerando alta difusão dos reagentes nos seus canais e, consequentemente, baixo contato entre os reagentes e a fase ativa depositada na superfície do monólito. Vale ainda lembrar que para a fabricação destes monólitos, torna-se necessária a fabricação de moldes e matrizes, onerando assim o processo (ZOCCA et al., 2015).

Já a MA possui como princípio a liberdade de fabricação em qualquer tipo de geometria, sem a necessidade de desenvolvimento de ferramental. Tal condição a coloca como uma tecnologia promissora para a fabricação de peças com geometrias complexas, visando aplicações específicas (DECKERS et al., 2016). A MA apresenta diversas técnicas de fabricação por deposição de camadas. Dentre elas, destaca-se a SLS como um processo de fabricação aditiva que utiliza a energia do laser concentrada para coalescer pós metálicos ou poliméricos em objetos 3D. A fusão a laser é uma tecnologia de fabricação emergente, com

presença na indústria médica (ortopedia) e aeroespacial, bem como em setores de engenharia de alta tecnologia e eletrônica (ZOCCA et al., 2014).

As propriedades físicas e físico-químicas cerâmicas, significativamente distintas dos materiais metálicos e poliméricos, constituem-se no principal desafio a ser enfrentado pela técnica de MA via SLS. Tal fato, norteia atualmente as diversas pesquisas na área de desenvolvimento de materiais cerâmicos para a técnica SLS. Neste contexto, o processo indireto de SLS tem se mostrado como uma rota promissora de MA de materiais cerâmicos, fabricando em duas etapas peças com geometrias complexas (SHAHZAD, 2013a).

1.3 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver através da MA um monólito para ser empregado como suporte catalítico de espinélios de cobalto e manganês, como catalisadores para a decomposição do H_2O_2 concentrado. A priori, o monólito será confeccionado com uma geometria pré-definida na forma de telas sobrepostas rotacionadas em 45 graus, utilizando a alumina (Al_2O_3) para a fabricação do monólito a ser empregado como suporte catalítico revestido em sua superfície com um composto a base de pseudo-boemita e impregnado com o catalisador à base de óxidos de cobalto e manganês.

1.3.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

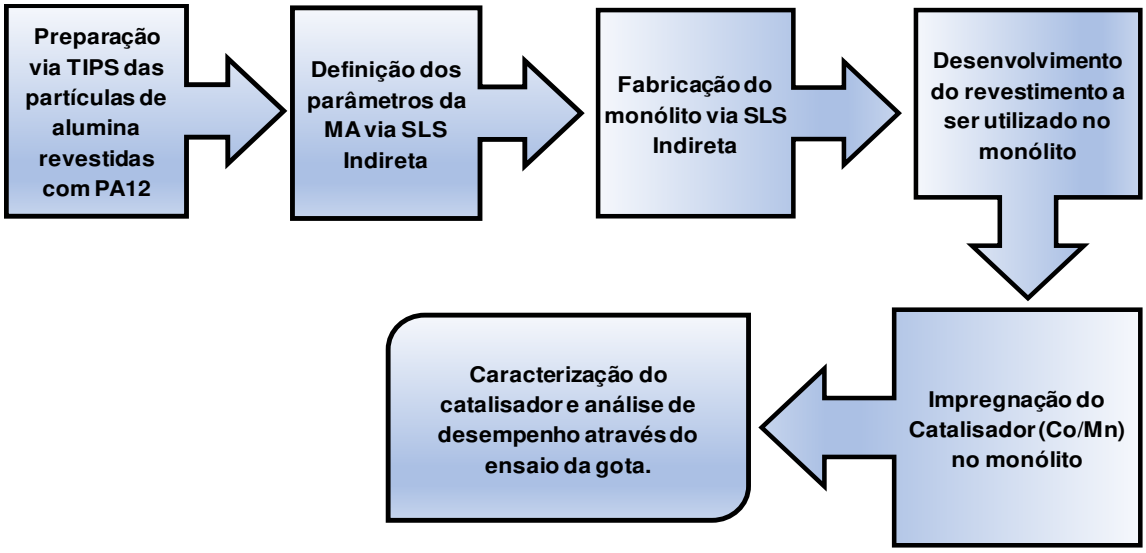
a) Sintetizar microesferas de alumina recoberta de PA12 para ser utilizada na MA via SLS indireta;
b) Parametrizar as condições de SLS indireta a serem aplicadas para as partículas de alumina recobertas de PA12 para a confecção do monólito;
c) Desenvolver um revestimento a base de pseudo-boemita e nitrato de alumínio a ser aplicado no monólito;
d) Impregnar a fase ativa de cobalto e manganês no suporte catalítico monolítico obtido por MA;

e) Caracterização química, física e físico-química do catalisador monolítico;
f) Avaliar a atividade catalítica do material na decomposição do H_2O_2 concentrado.

1.4 Descrição do Trabalho Realizado

Na presente tese, foi desenvolvido um suporte catalítico monolítico empregando a MA via SLS indireta que foi impregnado com cobalto e manganês e utilizado na decomposição do propelente H_2O_2. A Figura 1 apresenta o fluxograma com as atividades realizadas desde a preparação das matérias primas até a obtenção do produto, o catalisador monolítico.

Figura 1 - Fluxograma da sequência das atividades realizadas durante o desenvolvimento do catalisador monolítico



Fonte: Próprio do autor

Primeiramente, para empregar a técnica SLS indireta na construção do monólito foi necessário revestir com PA12 as partículas de alumina, material base do suporte monolítico. A síntese das partículas de alumina revestidas com PA12 foi realizada segundo a técnica de Separação de Fases Termicamente Induzida (TIPS). As partículas revestidas foram caracterizadas segundo a morfologia, propriedades de fluxo, distribuição de tamanho de partícula e análise termogravimétrica. Apresentado, partículas de formato esférico com ângulo de repouso de 33°; proporção de Hausner de 1,24; diâmetro médio de partícula de

33,5 µm; temperatura de recristalização (T_g) de 159° e ponto de fusão (T_f) de 181°C resultados estes, similares aos materiais de uso corrente da impressora SLS.

Na sequência, a configuração da impressora SLS operando com o pó obtido pelo processo TIPS foi definida com base em um planejamento estatístico que otimizou a potência e o espaçamento do feixe de laser. Obteve-se como condição de processo de MA aperfeiçoada a potência de feixe de 5 W e espaçamento de 150µm. A partir da definição dos parâmetros da impressora SLS fabricou-se o monólito. O suporte monolítico final foi obtido após tratamento térmico e sinterização da peça construída pela MA via SLS.

Após a sinterização o suporte monolítico foi revestido uma camada a base de pseudo-boemita e nitrato de alumínio. O desenvolvimento da formulação deste revestimento foi realizado com o intuito de incrementar a superfície específica e microporosidade do material. Após o revestimento um suporte catalítico monolítico apresentou superfície específica de 40,27 m^2/g e porosidade de 3,5 nm. Na sequência o suporte monolítico revestido foi impregnado com solução precursora dos íons de cobalto e manganês. Neste estudo, variou-se a concentração da fase ativa de cobalto e manganês no suporte monolítico.

O catalisador monolítico obtido após a impregnação da fase ativa no suporte monolítico foi caracterizado por Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma (ICP-OES), Adsorção de Nitrogênio e Quimissorção de CO. Como melhor resultado, destaca-se o catalisador ¼(0,5Co/2,5Mn) que apresentou teor de fase ativa de 0,33% m/m, superfície específica de 14,31 m^2/g e quimissorção de CO de 35,4 µmol/g. A análise de desempenho do catalisador monolítico no que tange a decomposição do H_2O_2 foi realizada a partir do teste de gota (*drop test*) cujo resultado é a definição do tempo de indução do catalisador. A melhor performance foi obtida pelo catalisador ¼(0,5Co/2,5Mn) que apresentou o tempo de indução de 21 ms. Os bons resultados obtidos durante a execução da presente tese definem a rota de fabricação de catalisadores monolíticos por meio da manufatura aditiva bastante promissora para emprego em sistemas propulsivos a monopropelente.

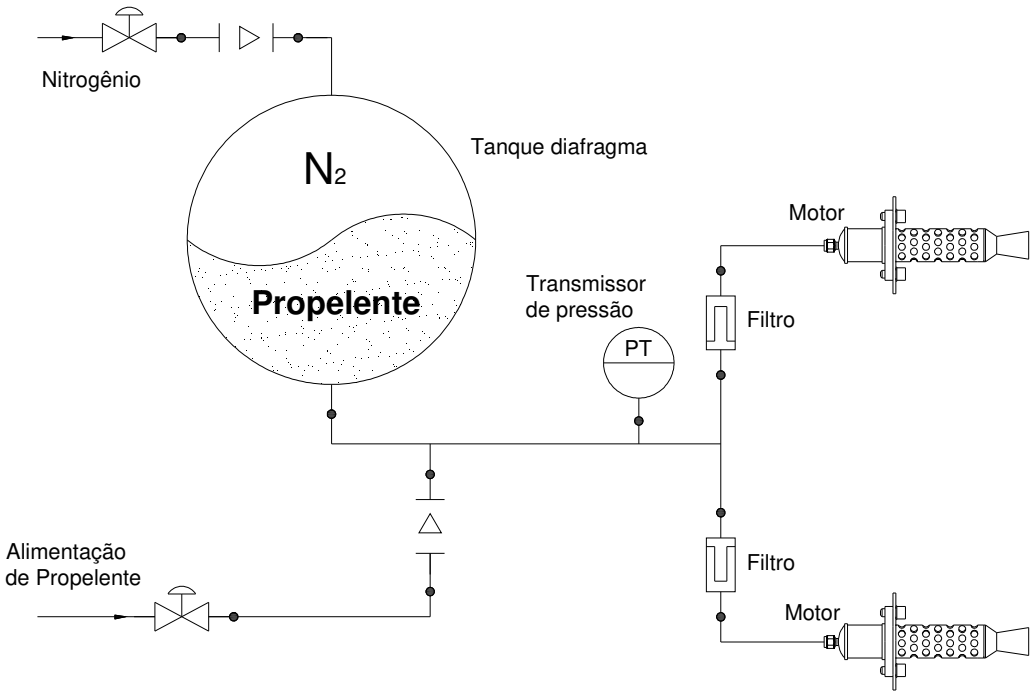
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Propulsão Monopropelente

No sistema de propulsão a monopropelente, um único material energético reage ou se decompõe cataliticamente, mesmo na ausência de um oxidante, liberando energia que é utilizada para aquecer os produtos da decomposição do propelente. Os gases aquecidos são expelidos pela tubeira do propulsor, engendrando assim o empuxo necessário ao movimento. Geralmente, este tipo de sistema propulsivo gera um impulso específico em torno de 130s e 225s (SUTTON; BIBLARZ, 2001). Este sistema propulsivo é amplamente utilizado em sistemas de manutenção de orbita e controle de atitude de satélites, devido a sua simplicidade, confiabilidade e facilidade de operação (AMARIEI et al., 2010; TORRE et al., 2009). Basicamente, os sistemas propulsivos a monopropelente são constituídos de um tanque, contendo o propelente pressurizado com um gás inerte (Nitrogênio ou Hélio), de um injetor, por onde o propelente é injetado, de um leito catalítico, onde ocorre a decomposição do propelente, e de uma tubeira, por onde são expelidos os gases resultantes da decomposição. A Figura 2 apresenta o diagrama de um sistema propulsivo a monopropelente e a Figura 3 mostra um desenho esquemático de um propulsor a monopropelente (SPORES, R.; MASSE; KIMBREL, 2013; SALLES et al., 2005).

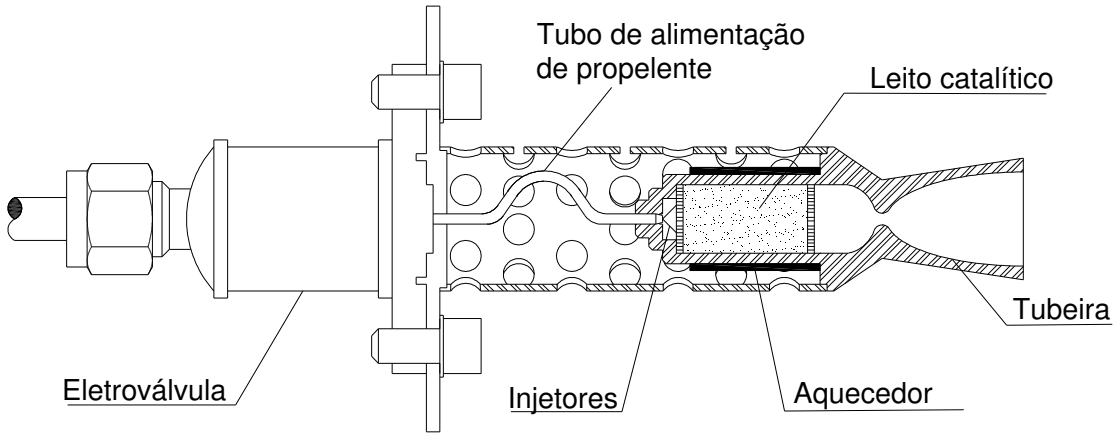
Embora o propulsor a monopropelente seja simples, confiável e de fácil operação, a gama de propelentes eficaz neste tipo de sistema é bastante restrita. Isso ocorre devido às exigências desta aplicação, tais como: estabilidade química, estocabilidade e facilidade de decomposição por via catalítica (MAKLED e BELAL, 2009; TORRE, L., et al 2009). Atualmente, a hidrazina (N_2H_4) é o composto mais empregado nos sistemas propulsivos a monopropelente, porém, o peróxido de hidrogênio, óxido nitroso, óxido de etileno, nitrato de isopropila e o nitro metano têm se apresentado como alternativas para este tipo de aplicação (BATONNEAU et al., 2014; TORRE et al., 2009). Neste tipo de sistema propulsivo, o propelente sofre decomposição ao passar pelo leito catalítico, liberando gases em altas temperaturas para serem expandidos na tubeira do propulsor (MAIA, 2012; MAIA et al., 2014a; JIRÁTOVÁ et al., 2009).

Figura 2 - Diagrama de um sistema propulsivo a monopropelente



Fonte: Adaptado de Spores, R.; Masse; Kimbel (2013)

Figura 3 - Desenho esquemático de um propulsor monopropelente



Fonte: Adaptado de Salles et al (2005)

Nos sistemas propulsivos a monopropelente que utilizam a N_2H_4 como propelente, o principal catalisador empregado é o Shell 405. Este catalisador é composto de 33 a 36% de irídio suportado em alumina (SHELL OIL COMPANY, 1978). Foram também desenvolvidos outros catalisadores similares a este sistema catalítico, tais como o KC12GA na Alemanha, o CNESRO na França e o GIPKh K-

201 na Rússia, todos visando a decomposição de hidrazina em propulsores a monopropelente (KAPPENSTEIN et al., 2006).

2.2 Sistema Catalítico Empregado para o Peróxido de Hidrogênio

A decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como propelente é extremamente rápida, ocorrendo na fase vapor, sendo o tempo de resposta para o empuxo diretamente dependente do número de sítios expostos para a reação. Devido ao fato da reação de decomposição do H_2O_2 ser altamente exotérmica, nos primeiros segundos da reação, ocorre uma decomposição e após o leito atingir uma determinada temperatura, o mecanismo reacional de decomposição torna-se térmico. Devido as severas condições de operação do leito catalítico, o catalisador utilizado deve atender aos seguintes critérios (MAIA, 2012; MAIA et al., 2014a; PEREIRA, 2014):

a) Ser espontâneo na decomposição do propelente sem necessidade de aquecimento do leito;
b) Apresentar elevada resistência à desativação;
c) Possuir alta resistência mecânica;
d) Suportar repetidos ciclos térmicos impostos pelos perfis da missão.

Grande parte dos metais de transição são cataliticamente ativos na decomposição do H_2O_2. O mecanismo de decomposição do peróxido segue, basicamente, duas etapas: a primeira caracterizada por uma reação redox, com transferência de elétrons na superfície do catalisador, resultando em radicais livres, e a segunda etapa é definida por uma reação em cadeia, onde os radicais formados reagem formando os produtos finais, H_2O e O_2 (MAIA, 2012; MAIA et al., 2014b; PEREIRA, 2014; SCARLEMANN et al., 2006). Estudos cinéticos desta reação em meio líquido mostraram três características importantes, a saber: (*i*) os óxidos simples ou mistos de metais de transição, com estado de oxidação mais elevados, são mais ativos que seus homólogos com estados de oxidação mais baixos; (*ii*) a etapa determinante da reação de decomposição é a troca de elétrons com o metal de transição e; (*iii*) a superfície específica do catalisador tem pouca influência na velocidade da reação, devido ao fato do oxigênio impedir a difusão dos reagentes no interior dos poros do material. Desta forma, o parâmetro mais aprimorado para

a atividade catalítica é a energia de ativação (MAIA et al., 2014a; PEREIRA, 2014; TORRE et al., 2009; FAHIN; ZAKI; GABR, 1981; GOLDSTEIN; TSEUNG, 1974).

O primeiro catalisador utilizado para decompor o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi a prata na forma de telas metálicas justapostas. Porém o emprego deste sistema catalítico na decomposição do H_2O_2 concentrado apresenta duas limitações: a primeira consiste no ponto de fusão da prata (962ºC) ser muito próximo da temperatura adiabática de decomposição do H_2O_2 (953ºC), e a segunda trata-se da formação do óxido de prata com baixa atividade catalítica nesta reação (KAPPENSTEIN et al., 2006; KAPPENSTEIN et al., 2006; TORRE et al., 2009). Outro catalisador que tem sido amplamente utilizado para decomposição do H_2O_2 é o MnO_2. Todavia, este catalisador perde consideravelmente sua atividade catalítica ao ser reduzido a Mn_2O_3. Temperaturas mais elevadas tendem a formação do Mn_3O_4 tão ativo quanto o MnO_2. Contudo, a atividade do manganês nesta reação necessita do elemento com diferentes níveis de oxidação em uma mesma rede cristalina, promovendo assim a troca e a mobilidade de elétrons necessárias para a atividade redox na superfície (MAIA et al., 2014b; HASAN et al., 1999)

O catalisador Shell 405, utilizado na decomposição da hidrazina (N_2H_4), também foi testado na decomposição do H_2O_2, porém ele apresentou acentuada oxidação, provavelmente devido ao envenenamento causado pelos estabilizantes do H_2O_2, fato que culminou na perda de atividade catalítica do material (MAIA et al., 2014b; TIAN et al., 2001). Outro sistema catalítico proposto foi a platina suportada em alumina. Apesar do bom desempenho, o suporte deste sistema apresentou baixa resistência mecânica, o que ocasionava a perda da fase ativa (MAIA, 2012; TORRE et al., 2009). Óxidos mistos contendo metais de transição têm se apresentado como uma importante alternativa como catalisadores para diferentes tipos de reações químicas, inclusive na decomposição do H_2O_2. Estes óxidos podem ser preparados através da metodologia da coprecipitação ou da decomposição térmica de diferentes percursores, tais como: hidróxidos, carbonatos, nitratos e oxalatos de cobalto e manganês (MAIA et al., 2014a; MAIA et al., 2014b; PEREIRA, 2014). Recentes estudos sobre a utilização de óxidos mistos na decomposição do óxido nitroso evidenciaram o grande potencial destes materiais como catalisadores (OKAMOTO et al., 2015; HENNEMANN; ANDRADE; COSTA, 2014).

2.3 Catalisadores Monolíticos

Nos últimos anos têm sido investigadas diversas configurações para reatores monolíticos capazes de decompor o H_2O_2, minimizando os fenômenos de difusão de massa e de calor no sistema. Scarlemann et al. (2006) realizaram um estudo no qual propuseram um leito catalítico monolítico para decomposição do H_2O_2 com formato em colmeia de abelha, com canais retangulares e escoamento paralelo pelos canais, similar ao monólito apresentado na Figura 4 (BONIFACIO, 2006). A solução apresentada por Scarlemann foi obtida a partir do estudo fluidodinâmico da geometria dos canais, comprimento do leito, propriedades mecânicas dos materiais do suporte e revestimento utilizado. Como resultado deste estudo foi possível otimizar os seguintes parâmetros no catalisador monolítico: (*i*) formato retangular, (*ii*) comprimento de 11 a 15 mm, (*iii*) mulita zircônia no suporte, (*iv*) γ-Al_2O_3 + mulita como revestimento e (*v*) $NaMnO_4$ como fase ativa. A Tabela 1 apresenta os resultados encontrados por Scarlemann et al (2006) relativos ao desempenho de um propulsor com H_2O_2. No ensaio realizado por Scarlemann et al (2006) o catalisador monolítico utilizado na montagem do propulsor possuía as seguintes características: comprimento de 15,5 mm, seção retangular de 9,1 mm x 9,5 mm com 223 cpsi (células por polegada quadrada), suporte em mulita, e fase ativa de $NaMnO_4$. Este catalisador monolítico definido por Scarlemann et al (2006) com canais retangulares ainda apresentava grande similaridade com os monólitos utilizados no setor automobilístico desde os anos 70, obtidos a partir do processo de extrusão (BONIFACIO, 2006; SCARLEMANN et al., 2006).

Tabela 1 - Performance do catalisador monolítico proposto por Scarlemann.

Parâmetro	Valores
Empuxo	100 – 500 mN
impulso específico	140 – 180 s
Vazão de propelente	0,055 – 0,36 g/s
Variação de velocidade - ΔV	50 – 300 m/s
Tempo de vida	16 h

Fonte: Adaptado de Scarlemann et al (2006)

A Tabela 2 apresenta a comparação entre algumas propriedades do leito monolítico proposto por Scarlemann et al (2006) com um leito empacotado, admitindo geometria e condições de escoamento newtoniano similares. Pode-se verificar que a perda de carga no leito monolítico é duas ordens de grandeza inferior a do leito empacotado. Vale destacar que a fração de sólido nos monólitos é 50% inferior a do leito empacotado e as demais são similares entre os dois diferentes tipos de leitos catalíticos (IRANDOUST; ANDERSSON, 1998; BONIFACIO, 2006)

Tabela 2 - Comparação das propriedades do leito monolítico com o leito recheado

Parâmetros	Leito Empacotado	Leito Monolítico
Perda de carga [bar/m][a]	0,23	2,8 x 10-3
Perda de carga [bar/m][b]	$5,1 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-4}$
Fração sólida [%]	60	30
Razão Superfície / Volume	2.400	1.900

Fonte: Adaptado de Irandoust; Andersson (1998)
Notas: [a] - ar: 1,1 m/s @ 293K
[b] - água: $1,3 \times 10^{-3}$ m/s @ 293K

Figura 4 - Suporte catalítico monolítico retangular com canais paralelos

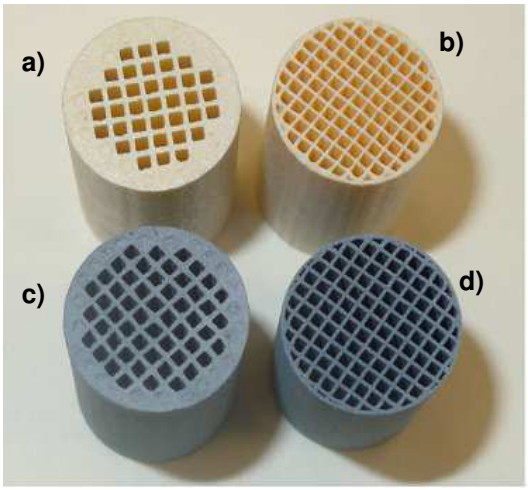
Fonte: (BONIFACIO, 2006)

Embora o leito monolítico proposto por Scarlemann possuísse significativas vantagens frente ao leito empacotado, ele apresentava um escoamento inicial laminar, o que reduzia a taxa reacional e, por consequência, gerava um retardo de

ignição superior ao apresentado pelo leito empacotado (10 a 20 ms) (AMARIEI et al., 2010). Com o objetivo de criar turbulência inicial, sem incrementar a perda de carga, Amariei et al. (2010) propuseram outras geometrias de monólitos como a espuma, colmeia com células quadráticas e triangulares (AMARIEI et al., 2010)

No trabalho realizado por Batonneau et al. (2014) foram estudadas várias geometrias de catalisadores monolíticos, porém, mantendo a estrutura de colmeia de abelha (*honeycomb*), conforme apresentado na Figura 5, na qual verificam-se os formatos de distribuição quadrática e triangular (BATONNEAU et al., 2014). Estes monolíticos foram obtidos pelo método de extrusão, seguido da sinterização dos materiais. Após esta etapa, o suporte recebeu o revestimento de γ-Al_2O_3, para criar certa porosidade, elevando assim a área específica do material. Sobre o revestimento foi impregnada a fase ativa, neste caso constituída de platina e manganês (BATONNEAU et al., 2014).

Figura 5 - Amostras de monólito com diâmetro de 12,5 mm e comprimento de 20 mm, fabricados por extrusão.



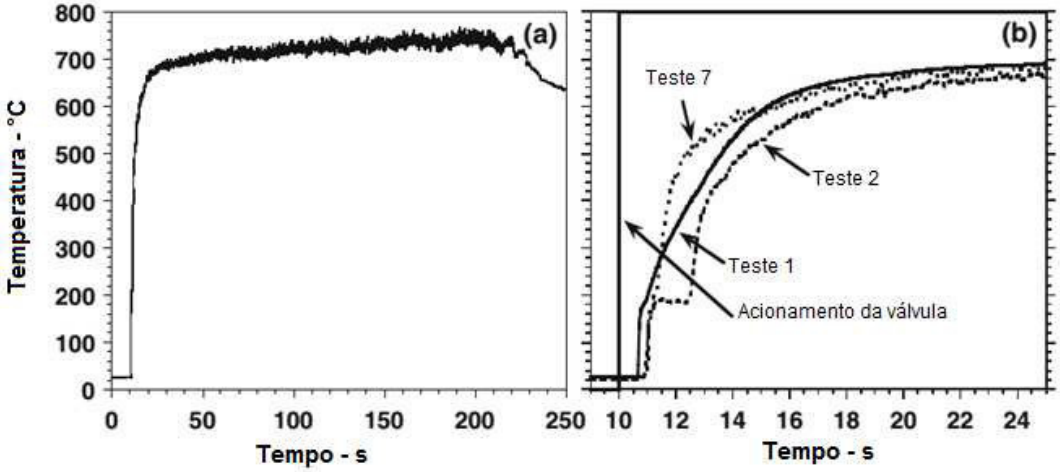
Fonte: Adaptado de Batonneau et al., (2014)
Notas: a) Fabricado em corderita com 400 cpsi (células por polegada quadrada)
b) Fabricado em corderita com 600 cpsi
c) Fabricado em SiC com 400 cpsi
d) Fabricado em SiC com 600 cpsi

A Figura 6 apresenta o perfil de temperatura da decomposição do H_2O_2 com concentração de 87,5 % em massa, usando o catalisador monolítico. Na Figura 6a, verifica-se o perfil de temperatura de um catalisador monolítico do tipo colmeia com 600 cpsi (cpsi - células por polegada quadrada), tendo o MnO_x como fase ativa e atingindo uma temperatura de reação em torno de 700ºC. O estágio transiente é

mostrado na Figura 6b, a qual apresenta três testes, nos quais foram verificados retardo na decomposição de 0,6 a 1 s após abertura da válvula. Segundo Batonneau este retardo não depende somente do catalisador, mas também do tempo necessário para o propelente atingir o leito catalítico, do período dispensado para ser adsorvido pelos poros do revestimento e do tempo para reagir com o catalisador e gerar os produtos da decomposição (BATONNEAU et al., 2014). O autor não apresenta os resultados com outros tipos de geometria dos monólitos.

A análise por elementos finitos, realizada por Krejci, et al (2012), do processo de decomposição do H_2O_2 sobre um catalisador monolítico tipo colmeia, correlacionou a vazão de alimentação de propelente com o comprimento linear do catalisador, de forma a obter uma taxa de conversão acima de 95% (KREJCI et al., 2012). Neste estudo o autor constatou através dos perfis de temperatura o retardo de resposta devido ao escoamento inicial laminar (KREJCI et al., 2012). Uma alternativa para impedir a ocorrência do escoamento inicial laminar foi proposta pela empresa norte-americana *Robocasting* (ROBOCASTING 3-D PRINTING OF CERAMICS, 2018), a qual desenvolveu estruturas tridimensionais por meio da MA em material cerâmico, promovendo assim uma turbulência inicial sem grandes elevações na perda de carga (MILLER et al., 2008; CAI et al., 2012). A Figura 7 apresenta os monólitos fabricados pela *Robocasting* em cerâmicas, via manufatura aditiva.

Figura 6 - Desempenho do catalisador durante a decomposição do H_2O_2



Fonte: Adaptado de Batonneau et al (2014)
Notas: a) Perfil típico de temperatura para a decomposição do H_2O_2 usando um catalisador monolítico de canais quadráticos com 600 cpsi tendo como fase ativa o MnO_x
b) Variabilidade no estágio transiente após vários testes com o mesmo catalisador monolítico

Figura 7 - Monólitos fabricados pela *Robocast* em $Co_{0,67}Fe_{2,33}O_4$/YSZ via manufatura aditiva

Fonte: (MILLER et al., 2008)

2.4 Manufatura Aditiva

O termo prototipagem rápida (RP) foi criado inicialmente na década de 80 para descrever os processos e máquinas destinados a produzir protótipos tridimensionais de forma rápida e genérica a partir de arquivos digitais. Atualmente, os processos e máquinas de fabricação aditiva não se destinam a produzir somente protótipos, mas sim, produtos acabados customizados, utilizando para isto, uma ampla gama de materiais poliméricos, metálicos e cerâmicos (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015). Este fato, tornou o termo RP inadequado pois não englobava todos os processos de manufatura, como também, não incorporava as recentes inovações tecnológicas. Neste contexto, os comitês da ISO e da ASTM definiram por meio da norma ISO/ASTM 52900:2015 a Manufatura Aditiva (MA) como o termo que descreve os equipamentos e processos capazes de produzir objetos, protótipos ou produtos acabados, por meio de adição de camadas a partir de modelo tridimensional digital obtido por software 3D de CAD (*Computer Aided Design*) (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015; RODRIGUES et al., 2017).

Em comparação a manufatura subtrativa, que utiliza métodos convencionais como a usinagem e inúmeras passos até obter o produto, a MA apresenta como características a redução do número de etapas de fabricação, economia e combinação de materiais, e liberdade de geometria. Estas particularidades da MA representam um diferencial em questões de redução de custo e tempo para projetistas no desenvolvimento de novos produtos, bens complexos utilizados no

setor aeroespacial ou prótese médicas personalizadas (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015; TIWARI et al., 2015).

A MA apresenta algumas etapas entre o modelo digital em CAD e a peça final obtida. Ressalta-se, no entanto, diferentes etapas de emprego da MA na fabricação de produtos ou protótipos. Apresentando situações na qual obtém-se a peça final após a etapa de construção na impressora não necessitando de processamento posterior. Entretanto, existem circunstâncias em que o componente confeccionado necessita passar por uma etapa de pós-processamento tal como: tratamento térmico, preparação de superfície, pintura, entre outros. Em geral, a MA é composta de oito etapas são elas: modelo digital tridimensional em CAD, conversão para arquivo STL, transferência do arquivo para máquina (impressora), setup da máquina, construção, remoção, pós-tratamento e aplicação. A Figura 8 apresenta as etapas da MA desde o modelo digital até a peça acabada.(GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015)

Figura 8 - Etapas de fabricação da Manufatura Aditiva

Fonte: Adaptado de Gibson, Rosen, Stucker (2015)

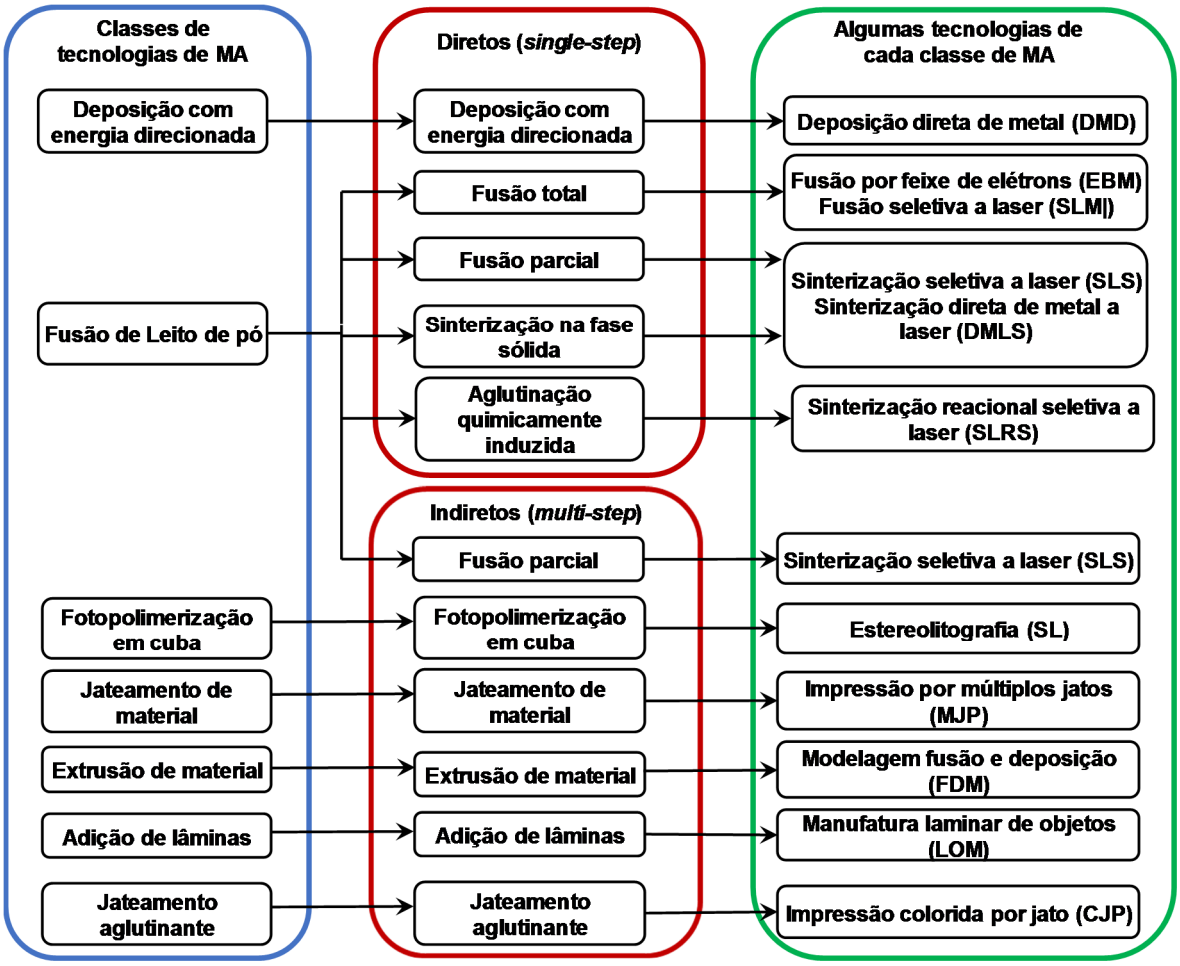
Existem atualmente, diversas formas de agrupar os processos de MA. Dentre eles destacam-se os dois mais comuns, são eles: o primeiro refere-se à classificação de acordo com o padrão tecnológico em lasers, jato e extrusão já o segundo separa de acordo com o estado da matéria prima dividindo-os em pó, liquido e sólido. O problema destas categorizações é que elas acabam relacionando como similares tecnologias de MA totalmente distintas. Como exemplo, ao classificar de acordo com o estado da matéria prima, a tecnologia de SLS é ordenada junto com a técnica de impressão por múltiplos jatos (MJP) o que é inapropriado (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015; VOLPATO et al., 2017).

Com a finalidade de definir um padrão de classificação para as técnicas de MA os comitês da ISO e da ASTM estabeleceram na norma ISO/ASTM 52900:2015 sete classes de processos de MA, são elas: fotopolimerização em cuba, extrusão de material, jateamento de material, jateamento aglutinante, fusão de leito de pó, adição de lâminas e deposição com energia direcionada. Tais processos de MA estão subdivido em dois grupos. Diretos (*single-step*), obtendo peças acabadas com geometria, propriedades em uma única etapa; e indiretos (*multi-step*), que necessitam de duas ou mais operações posteriores a construção da geometria para alcançar a peça final (DECKERS; VLEUGELS; KRUTH, 2014; VOLPATO et al., 2017). Além de classificar as técnicas de MA outro objetivo da norma ISO/ASTM 17296 foi definir para cada uma das sete categorias de processos de MA qual tipo de matéria prima utilizada, qual o mecanismo de ligação, qual a fonte de energia e quais os tipos de pós-processamentos são necessários. A Figura 9 apresenta as categorias de processo da MA subdivididos em dois blocos como diretos e indiretos e as técnicas de processamento de MA utilizadas (DECKERS; VLEUGELS; KRUTH, 2014).

Dentre as classes de MA ressaltasse a fusão por leito de pó como sendo o processo que utiliza a energia térmica para fundir regiões delimitadas do leito de pó. Verifica-se nesta classe, a ocorrência de diferentes tipos de mecanismos de ligação entre as partículas tais como: sinterização no estado sólido, sinterização líquida parcial, fusão total e ligação quimicamente induzida. Geralmente a energia térmica necessária para promover a ligação entre as partículas do pó provem de um feixe de laser ou feixe de elétrons. Neste aspecto, a definição de tecnologia de processamento de MA utilizada baseia-se na fonte de energia térmica utilizada e mecanismo de ligação do pó, podendo ser a fusão por feixe de elétrons (EBM),

fusão seletiva a laser (SLM) ou sinterização seletiva a laser (SLS) direto ou indireto (DECKERS; VLEUGELS; KRUTH, 2014; KRUTH et al., 2007)

Figura 9 - Classificação dos processos de MA segundo a norma ISO/ASTM 52900:2015



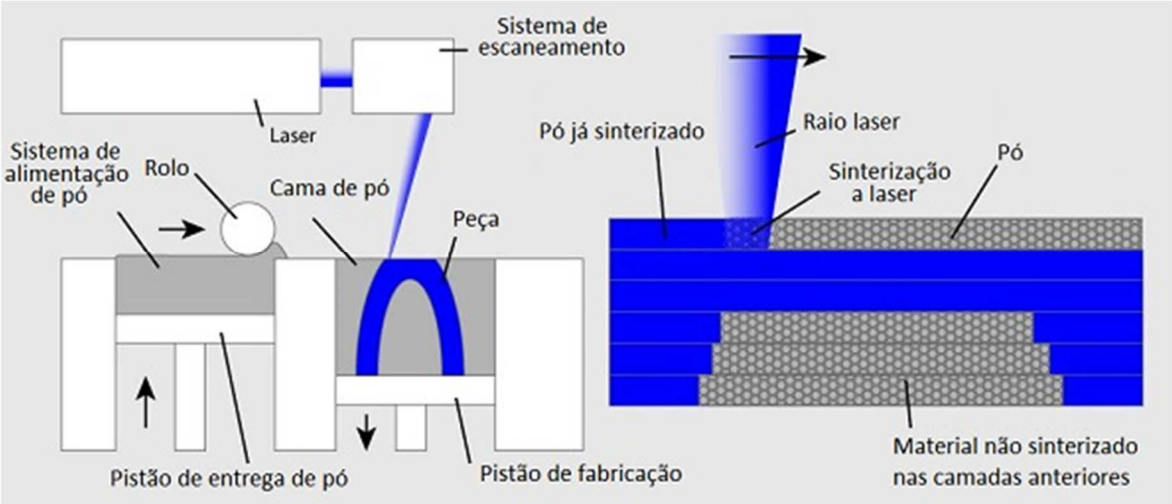
Fonte: Adaptado de Dekers, Vleugels, Kruth (2014) e Volpato et al (2017)

2.4.1 Sinterização Seletiva a Laser

A técnica de processamento de MA por sinterização seletiva a laser (SLS) pertencente a classe fusão por feixe de pó utiliza o laser como fonte de energia térmica, podendo ser aplicada em sistemas de fabricação diretos e indiretos. As matérias primas utilizadas na SLS podem ser cerâmicas, poliméricas ou metálicas na condição de pó. Sendo capaz de produzir peças com geometrias de elevado grau de complexidade, sem a necessidade de desenvolvimento de suporte (SCHMID et al., 2014; DECKERS; VLEUGELS; KRUTH, 2014).

A SLS é uma das mais conhecidas técnicas de MA existente no mercado. A diversidade de materiais e, consequentemente, de propriedades físico-químicas consiste no grande diferencial desta técnica em relação aos outros processos de manufatura aditiva (PAGGI, 2008; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015). A Figura 10 apresenta uma ilustração esquemática do equipamento básico de SLS. Esta técnica funciona como os demais processos de manufatura aditiva, através da adição de sucessivas camadas. No caso do processo SLS, o material na forma de pó sobre uma plataforma móvel no eixo *z* a qual é mantida aquecida por resistências elétricas, visando manter a temperatura entre 20 ou 30ºC abaixo da temperatura de fusão (T_f) do particulado. Lâmpadas de infravermelho também ajudam a manter o pó na referida temperatura no interior da câmara de construção. A energia necessária para promover a sinterização do material é fornecida por um feixe laser de CO_2, o qual varre, de acordo com o arquivo STL, a fina camada de material depositada previamente na plataforma. Terminada esta varredura, a plataforma é movimentada para baixo e uma nova camada de pó é depositada em sua superfície, iniciando novamente o processo (PAGGI, 2008; LIU et al., 2014; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015).

Figura 10 - Ilustração esquemática do equipamento SLS



Fonte: Adaptado de Materialgeeza (2018)

O processamento de diferentes materiais via SLS torna-se possível devido à flexibilidade de seus paramentos de processo, tais como: densidade de energia fornecida pelo laser, temperatura de pré-ativação, estratégia com a qual o laser percorre a superfície do pó, atmosfera interna da câmara, espessura da camada e,

características geométricas e superficiais do pó (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015; NASCIMENTO, 2013; HOPKINSON; HAGUE; DICKENS, 2006)

A densidade de energia (J/mm³) é o parâmetro que define a quantidade de energia cedida pelo laser por unidade de volume. Este parâmetro é diretamente proporcional à potência do laser e inversamente proporcional à velocidade de varredura e ao diâmetro do feixe. A potência se correlaciona com a intensidade instantânea do feixe, enquanto a velocidade de varredura define o tempo no qual a energia incide sobre o pó (PAGGI, 2008; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015; SHAHZAD et al., 2013).Considerando um intervalo, pois cada material absorve diferentemente a energia do laser, a Equação 1 apresenta a densidade de energia do laser no processo de SLS.

$$e=\frac{LP}{sv_v l} \tag{1}$$

sendo: **e** a densidade de energia (J/mm³), **LP** a potência do laser (W), **s** o espaçamento entre os feixes de laser, $\mathbf{v_v}$ a velocidade de varredura (mm/s) e **l** a espessura da camada (mm) (SHAHZAD et al., 2013; PAGGI, 2008a).

Para evitar o empenamento da peça e obter um bom nível de sinterização do material é desejável manter o pó e a plataforma de construção sempre aquecidos. A temperatura a ser utilizada varia para cada tipo de material, no caso dos polímeros cristalinos, a janela de processamento deve ficar acima da temperatura de transição vítrea (T_g) e abaixo da temperatura de fusão (T_F) (GOODRIDGE; TUCK; HAGUE, 2012; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015). Nesta faixa de temperatura o laser irá produzir apenas um pequeno acréscimo de energia, de forma que ocorra a união entre as partículas e, consequente, o coalescimento. (PAGGI, 2008; DRUMMER; RIETZEL; KÜHNLEIN, 2010).

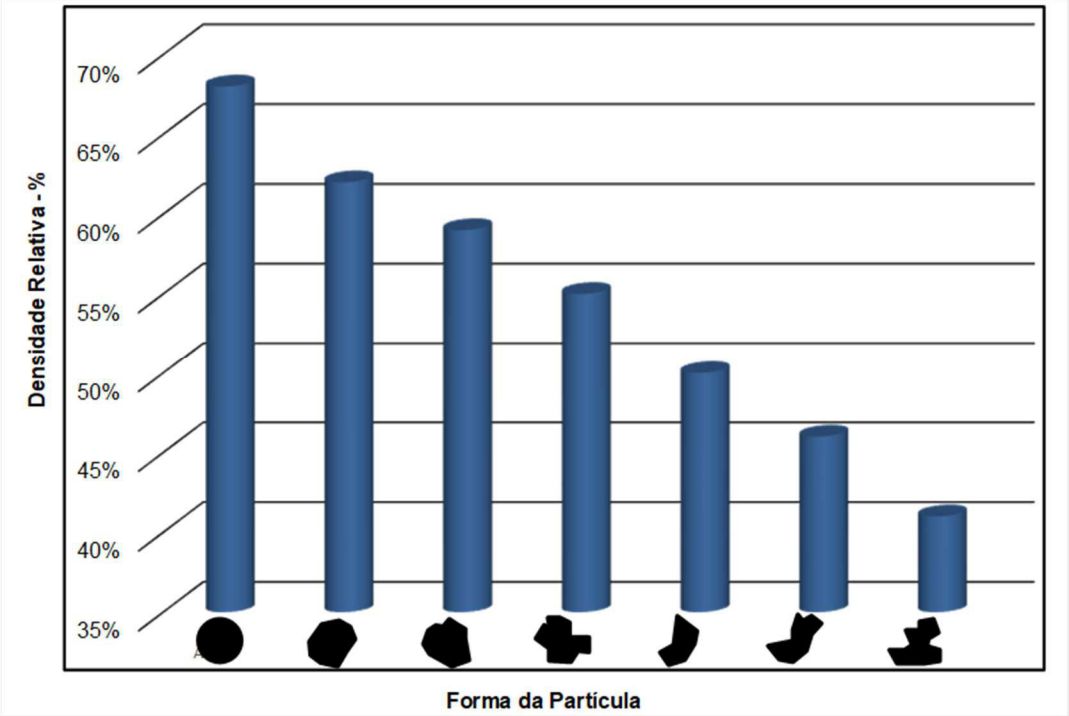
A estratégia de construção consiste em definir o traçado que o laser irá realizar durante a varredura da superfície do pó promovendo assim, a sinterização entre as partículas. As diferentes trajetórias podem ocasionar diferentes taxas de transferência de calor ao material, variando assim as características de sobreposição entre as sucessivas varreduras, bem como a profundidade de penetração do laser. Basicamente, como estratégia de construção, temos vários tipos de varreduras. Em uma construção que utiliza um escaneamento com

trajetória zague o feixe de laser irá iniciar a ação sempre do mesmo lado e percorrendo sempre a mesma direção. Neste caso temos um intervalo de tempo em que o laser passa por uma superfície até voltar ao mesmo ponto. Neste período irá ocorrer a solidificação do material sinterizado, devido à perda de calor. Na construção que utiliza varredura com trajetória ziguezague o feixe de laser inicia o caminho em uma extremidade, movimentando até a outra e retornando a posição inicial. Nesta trajetória, ambas as extremidades recebem calor de forma constante e sem tempo para eventual resfriamento, isto pode provocar modificações na microestrutura do material, devido aos efeitos térmicos (GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015; PAGGI, 2008).

No caso de processamento de materiais poliméricos pela técnica SLS o efeito da temperatura, aliado a uma atmosfera oxidante, pode provocar a ocorrência de reações químicas na superfície do material, degradando a cadeia polimérica. Para evitar este efeito durante o processamento via SLS, utiliza-se um fluxo de gás inerte (normalmente nitrogênio), preservando assim a integridade e as propriedades mecânicas do material polimérico (HOPKINSON; HAGUE; DICKENS, 2006; GOODRIDGE; TUCK; HAGUE, 2012). Outro parâmetro de controle é a espessura das camadas, cuja importância se torna fundamental quando se tem por objetivo a alta qualidade superficial. Considerando o contexto estético, espessuras maiores reduzem a capacidade de resolução de superfícies complexas, gerando o efeito escada (ABE et al., 2001; HOPKINSON; HAGUE; DICKENS, 2006).

Os princípios da metalurgia do pó são empregados ao processo SLS quando se objetiva a elevação da densificação do material na mesa de construção da impressora. Neste aspecto, partículas regulares e esféricas tendem a um arranjo mais eficiente durante a sua deposição, aumentado a densidade do pó solto (GOODRIDGE; TUCK; HAGUE, 2012; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015). A Figura 11 apresenta a relação entre o efeito da forma da partícula e a densidade relativa. Para obter densidades relativas próximas a 0,84 é necessária uma razão entre pós grossos e finos de 1:7. Esta mistura é conhecida como distribuição multimodal, onde as partículas menores ocupam os espaços vazios entre as partículas maiores, aumentando assim a densificação do material na mesa de construção (PAGGI, 2008; GIBSON; ROSEN; STUCKER, 2015)

Figura 11 - Relação entre o efeito da forma da partícula e a densidade relativa



Fonte: Adaptado de Paggi, (2008)

2.4.2 Sinterização Seletiva a Laser de Materiais Cerâmicos

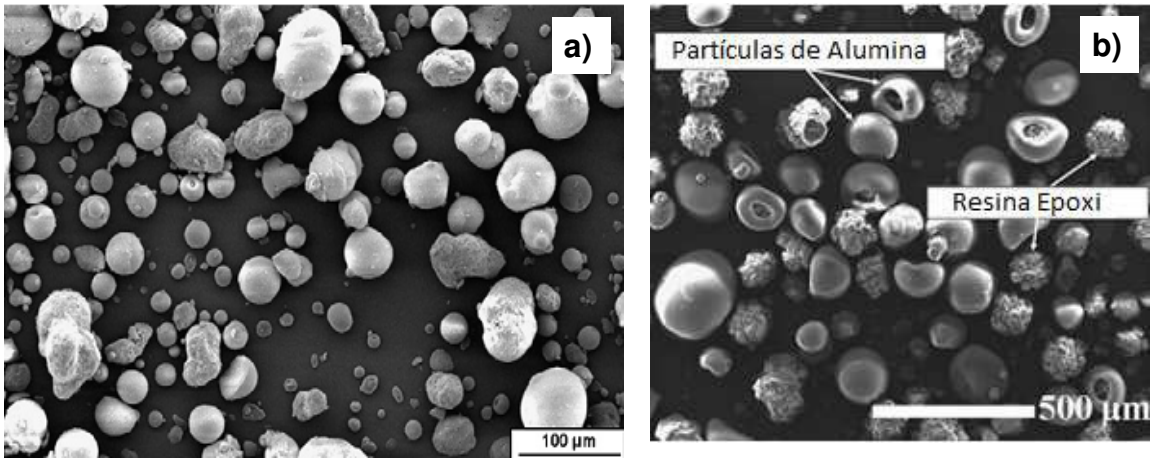
Desde seus primórdios, nas décadas de 80 e 90, a MA via SLS teve grande parte de suas pesquisas direcionadas aos materiais metálicos e poliméricos, alcançando resultados excepcionais no desenvolvimento de funcionalidades, texturas e propriedades. Entretanto, no mesmo período, as pesquisas de aplicação dos materiais cerâmicos empregando as técnicas de MA, em especial a SLS, foram significativamente menores (ZOCCA et al., 2015). Uma das explicações sobre a reduzida quantidade de pesquisas ligadas a aplicação de cerâmicas por SLS, reside nos desafios que a metodologia deve superar ao dar forma a materiais cujas propriedades são: alto ponto de fusão, baixa resistência ao choque térmico, reduzida plasticidade e baixa absorção do laser (SHAHZAD et al., 2013; LIU et al., 2014). No início, foi mais explorada a técnica SLS direta, através da deposição das camadas, promovendo a sinterização no estado sólido já no formato final da peça (ZOCCA et al., 2015; LIU et al., 2014). Desta forma, para superar a baixa resistência ao choque térmico, reduziu-se o tempo de interação entre o laser e a cerâmica, ocasionando desta forma uma sinterização pobre, com trincas e perda de coesão da peça (ZOCCA et al., 2015; LIU et al., 2014) Com o intuito de impedir o

surgimento de trincas, foi buscado o pré-aquecimento do leito de construção com temperaturas superiores a 1600ºC, com elevado custo, obtendo assim peças densas, porém com baixa precisão e aspecto superficial rugoso (SHAHZAD et al., 2012).

A alternativa encontrada para contornar estes problemas foi o desenvolvimento da técnica SLS indireta para os materiais cerâmicos. No processo SLS indireto o material de partida constitui-se basicamente de partículas cerâmicas revestidas com uma camada de polímero (ZOCCA et al., 2015). Nesta técnica, a peça é obtida em duas etapas: na primeira ocorre a fusão da fase polimérica (SHAHZAD et al., 2012), dando forma a peça e, na segunda etapa a temperatura é elevada para remover o polímero e promover sinterização da cerâmica, aumentando a densidade e obtendo o artefato no formato final (SHAHZAD et al., 2013).

Atualmente, o recobrimento de partículas cerâmicas por uma camada polimérica tem sido realizado por diversas técnicas: suspensão, imersão, polimerização, *spray dryer* e separação de fases termicamente induzida (TIPS) (SHAHZAD et al., 2012). A Figura 12 mostra as partículas de alumina revestidas com poliamida, obtidas pelo processo TIPS e por *spray dryer*.

Figura 12 - Micrografias das microesferas de compósito alumina/PA12



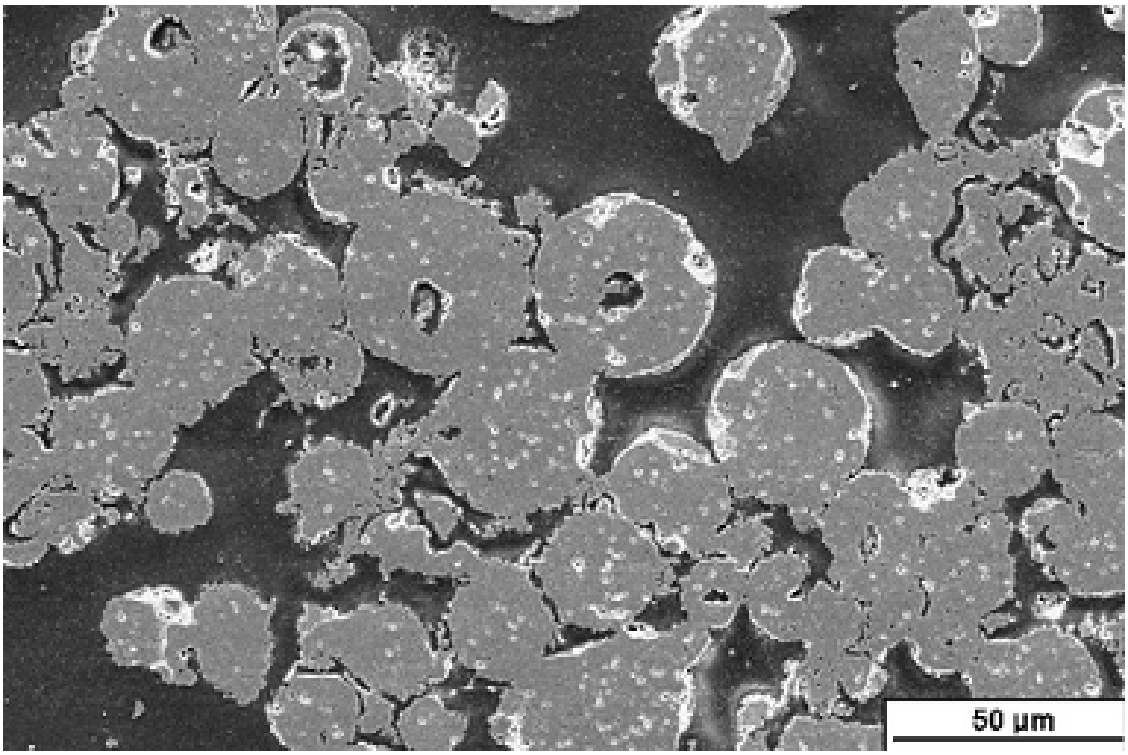
Fonte:a) Adaptado de Shazad (2013a); b) Adaptado de Liu et al (2014)
Notas: a) Esferas de alumina (Al_2O_3) revestidas com PA12, obtidas pelo processo de separação de fases termicamente induzida
b) Esferas de alumina (Al_2O_3) revestidas com Polivinil Alcool, obtidas pelo processo de *spray dryer*

Após primeira etapa da técnica SLS indireta, obtém-se a peça “a verde” a qual será submetida à etapa de remoção da fase polimérica, através da

decomposição térmica ao ar em temperaturas em torno de 600ºC. Para evitar trincas e distorções na peça, esta etapa deve ser realizada com taxas de aquecimento da ordem de 0,5°C/min (SHAHZAD et al., 2012; LIU et al., 2014). Após o término da extração da fase polimérica, eleva-se a temperatura para promover a etapa de sinterização, empregando temperatura de 1600ºC (SHAHZAD, 2013b). Nesta etapa ocorre o processo clássico de sinterização, formando o pescoço intragranular da cerâmica, reduzindo a porosidade, elevando a densidade e retraindo a dimensão da peça.

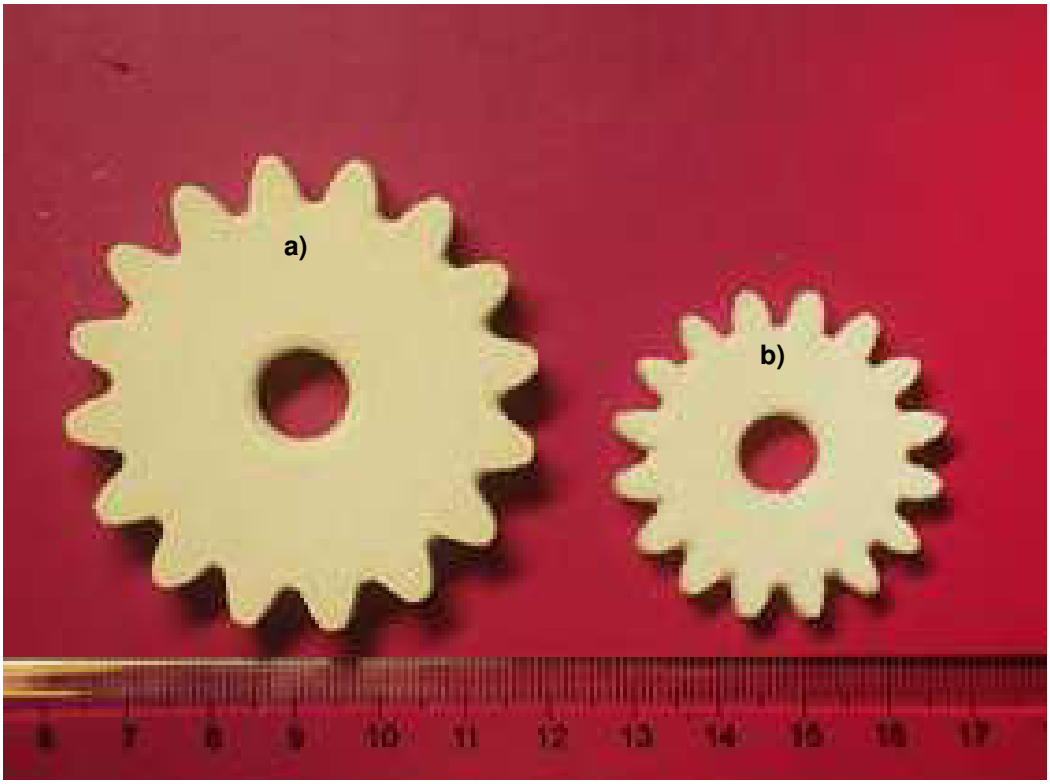
A Figura 13 exibe a micrografia de uma peça obtida por MA via SLS indireta, sinterizada a 1600ºC por 60 min (SHAHZAD et al., 2013). A partir das medidas das dimensões da peça verde e da sinterizada, foi possível correlacionar a retração volumétrica (na ordem de 60%) entre as peças a verdes, obtidas após SLS, e as sinterizadas, de forma a garantir as corretas dimensões à peça acabada (TIAN et al., 2009). A Figura 14 ilustra a diferença das dimensões de peças de Al_2O_3 fabricadas pelo método SLS indireto, antes e após o processo de sinterização da peça (LIU et al., 2014).

Figura 13 - Micrografia de uma peça de alumina obtida por MA via SLS e sinterizada a 1600ºC



Fonte: (SHAHZAD, 2013a)

Figura 14 - Peças de Al_2O_3, obtidas pela manufatura



Fonte:(LIU et al., 2014)
Notas: a) Peça a verde, obtida após a impressão SLS
b) Peça sinterizada, obtida após o tratamento térmico e sinterização a 1600°C

2.5 Separação de Fases Termicamente Induzida (TIPS)

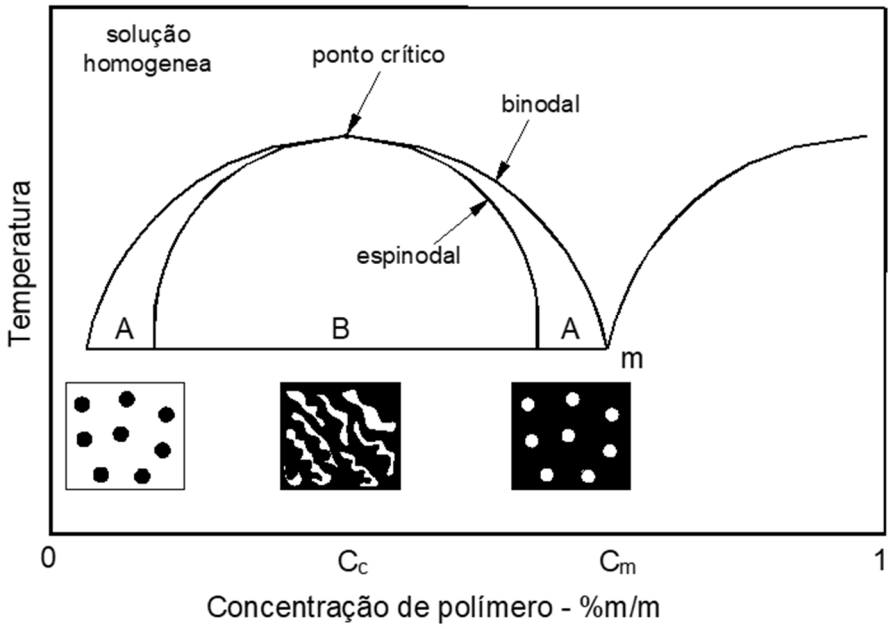
Segundo Matsuyama et al 2000, o processo TIPS tem sido amplamente utilizado para obtenção de membranas absorventes, suportes catalíticos e na produção de nanopartículas destinadas a liberação de fármacos em organismos vivos (MATSUYAMA et al., 2000; FREIBERG; ZHU, 2004). A técnica de produção de partículas cerâmicas revestidas com um polímero, via TIPS, foi pesquisada por Blaker et al (2008) e, posteriormente, por Feng et al (2015). Nestes trabalhos, os autores definiram os parâmetros a serem controlados para obtenção de partículas revestidas de polímero com controle de morfologia, porosidade e granulometria (BLAKER; KNOWLES; DAY, 2008; FENG et al., 2015).

Para aplicar a técnica de MA via SLS indireta aos materiais cerâmicos, foi necessário, primeiramente, arredondar e revestir as partículas cerâmicas com uma camada de polimérico via TIPS. O encapsulamento polimérico tem como objetivo conferir ao material as seguintes características: facilidade de escoamento na plataforma de construção, elevação da taxa de compactação do pó durante a MA

e permitir a coesão das partículas devido a fusão do revestimento no momento da incidência do laser otimizando assim, a primeira etapa de sinterização. Através deste processo se obtém partículas regulares e esféricas, que tendem a um arranjo mais eficiente durante a sua deposição, aumentado assim à densidade do pó solto (GOODRIDGE; TUCK; HAGUE, 2012).

A técnica TIPS empregada baseia-se na solvatação com posterior precipitação de um polímero por um solvente. Em temperaturas superiores ao ponto de solubilização, a interação polímero-solvente é superior à interação polímero - polímero o que mantem o sistema homogêneo (monofásico). Ao reduzir a temperatura e a pressão da solução, ocorre um enfraquecimento na interação polímero-solvente, permitindo a colisão entre as macromoléculas, iniciando assim as contrações e floculações das cadeias poliméricas. Assim, inicia a separação de fases no sistema. Primeiramente, ocorre a separação liquido-líquido e, em seguida, a sólido-líquido, tendo como resultado uma matriz polimérica de estrutura porosa, cuja morfologia obtida é função direta da concentração de polímero na solução (WITTE et al., 1996; FREIBERG; ZHU, 2004; BLAKER; KNOWLES; DAY, 2008). O diagrama de fase esquematizado do sistema binário polímero-solvente utilizado na técnica TIPS está representado na Figura 15 (WITTE et al., 1996).

Figura 15 - Diagrama de fase esquemático do sistema binário polímero solvente e a morfologia obtida através da TIPS



Fonte: Adaptado de Witte et al., (1996)

Nesta representação, em altas temperaturas, a solução se mantém homogênea. O início da separação liquido-líquido é definido pela curva binodal e a partir deste contorno o sistema se torna bifásico, sendo uma fase rica em polímero e outra pobre. Normalmente, a região de separação líquido-líquido é subdividida em uma região de decomposição espinodal, caracterizada pela curva espinodal (região instável “B”), cuja flutuação na composição resulta em uma membrana de estrutura bi-contínua. Por outro lado, na região “A”, entre as curvas binodal e espinodal, obtém-se uma condição metaestável, definida pelos mecanismos de nucleação e crescimento com baixa flutuação na concentração. O ponto onde as duas curvas se unem é conhecido como ponto crítico. No caso de soluções com concentração polimérica abaixo da concentração crítica “Cc” a fase rica em polímero irá nuclear e crescer em uma matriz de fase pobre em polímero, favorecendo com isto a síntese de partículas com formato esférico dispersas. Caso a concentração polimérica na solução esteja acima da concentração crítica “Cc”, a fase pobre em polímero irá nuclear e crescer em uma matriz com fase rica em polímero, favorecendo assim a formação de uma estrutura celular reticulada (WITTE et al., 1996).

Um dos pontos críticos da técnica TIPS na síntese de partículas de com formato esférico é o controle da temperatura e da concentração polimérica durante a etapa de resfriamento. Caso o sistema polímero-solvente atinja a região de decomposição espinodal, a morfologia microestrutural será alterada, prejudicando as propriedades de escoamento e a densificação do material. Neste sentido, os dois fatores que impedem a decomposição espinodal são a composição polímero-solvente estável e a taxa de resfriamento lenta (WITTE et al., 1996).

2.6 Propriedades Intrínsecas e Extrínsecas dos Materiais da MA

Os materiais utilizados na MA via SLS indireto possuem como características fundamentais a boa fluidez, taxa de densificação elevada e temperaturas de recristalização (T_g) e fusão (T_f) distintas. Estas propriedades, foram alcançadas através do revestimento polimérico das partículas cerâmicas.(SHAHZAD, 2013a).

A caracterização da fluidez e taxa de compactação do pó empregado na MA via SLS tem sido objeto de estudo de diversas pesquisas (AMADO et al., 2011; VAN DEN EYNDE; VERBELEN; VAN PUYVELDE, 2015; VERBELEN et al., 2016).

Dentre as pesquisas, destaca-se o estudo apresentado por Amado et al., (2011), que classificou as propriedades dos pós utilizados na SLS como sendo intrínsecas, relativa a natureza química e físico química do material, e extrínsecas, ou seja, decorrentes não da natureza química destes materiais, mas sim do processo pelo qual eles foram produzidos (AMADO et al., 2011). As análises de perfil granulométrico, empacotamento, morfologia e fluidez definem as propriedades extrínsecas dos materiais utilizados na MA via SLS. Enquanto, as análises de TG, DSC e picnometria de hélio caracterizam as propriedades intrínsecas dos materiais empregados na SLS (AMADO et al., 2011; SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014).

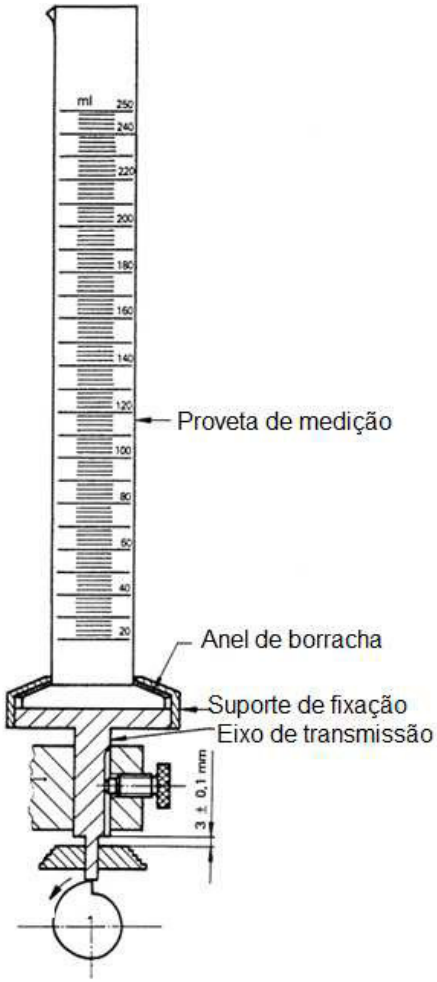
No estudo realizado por Amado et al 2011 o autor analisou a morfologia e o escoamento de materiais utilizados na MA via SLS, bem como a correlação das características de fluxo e densificação dos pós com as propriedades de dispersão, empacotamento e homogeneidade das camadas do material na mesa de construção da impressora SLS (AMADO et al., 2011). Neste sentido, procurou-se caracterizar a fluidez das partículas revestidas de polímero. Utilizou-se como técnicas de fluidez as análises do ângulo de repouso definida pela norma (ASTM B213, 2014) e proporção de Hausner (PH) segundo a norma (ASTM D7481, 2016).

A PH tem sido amplamente utilizada para descrever o comportamento do escoamento de pós. Indiretamente este parâmetro fornece informação sobre a morfologia e sua fluidez do material, pois, partículas esferoidais apresentam poucos espaços vazios entre elas, fato este que facilita o seu rolamento e consequentemente o escoamento (SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014; SPIERINGS et al., 2016). No campo da MA a PH tem sido utilizada como indicador de fluidez de pós cerâmicos (ZOCCA et al., 2014). A Figura 16 apresenta de forma esquematizada a aparelhagem utilizada para medir o volume inicial da amostra bem como o volume final obtido após os ciclos de golpes previstos na norma ASTM D7481. O cálculo da PH está representado na Equação 2 (AMADO et al., 2011).

$$Proporção\ de\ Hausner = \frac{V_0}{V_f} \tag{2}$$

Sendo: V_0 o volume inicial e V_f o volume final após os ciclos de golpes.

Figura 16 - Proveta utilizada para medir o volume inicial e o volume final obtido após os ciclos de golpes previstos na norma ASTM D7481.

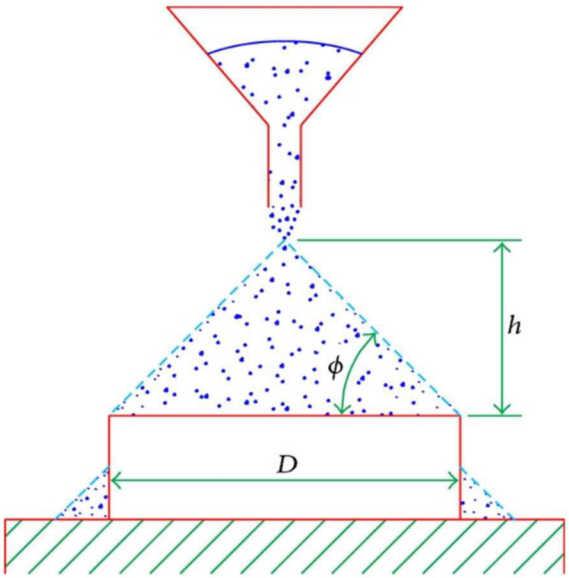


Fonte: Adaptado de Abdullah, Geldart (1999)

Outra propriedade extrínseca utilizada para determinar a fluidez do pó foi o ângulo de repouso. Fisicamente este ensaio mede a capacidade de um pó fluir através de um orifício e depositar em superfície livre (LUMAY et al., 2012). Segundo Spiering et al 2016 no ano de 2014 a ASTM recomendou esta técnica como parâmetro de caracterização de pós metálicos utilizados na MA. No estudo de Spiering et al 2016 pós com boa fluidez possuem ângulos de repouso baixos inferiores a 30° e pós coesivos com fluidez pobre apresentam ângulos altos superiores a 50° (SPIERINGS et al., 2016). Os principais fatores que influenciam na medida do ângulo de repouso são a granulometria, morfologia da partícula e umidade do material (LUMAY et al., 2012). A Figura 17 e a Equação (3) apresentam a forma como é medido o ângulo de repouso de pós e a Tabela 3 apresenta a correlação entre o ângulo de repouso e a proporção de Hausner, com as

características de escoamento de pó (SPIERINGS et al., 2016; ABDULLAH; GELDART, 1999; CAMPOS; FERREIRA, 2013).

Figura 17 – Medição do ângulo de repouso (ϕ) de pós



Fonte: (CAMPOS; FERREIRA, 2013)

$$\hat{A}ngulo\ de\ Repouso\ (\emptyset) = arctg\left(\frac{h}{D/2}\right) \quad (3)$$

Sendo: ϕ o ângulo de repouso, h a altura da pilha de pó, D o diâmetro da base da pilha de pó

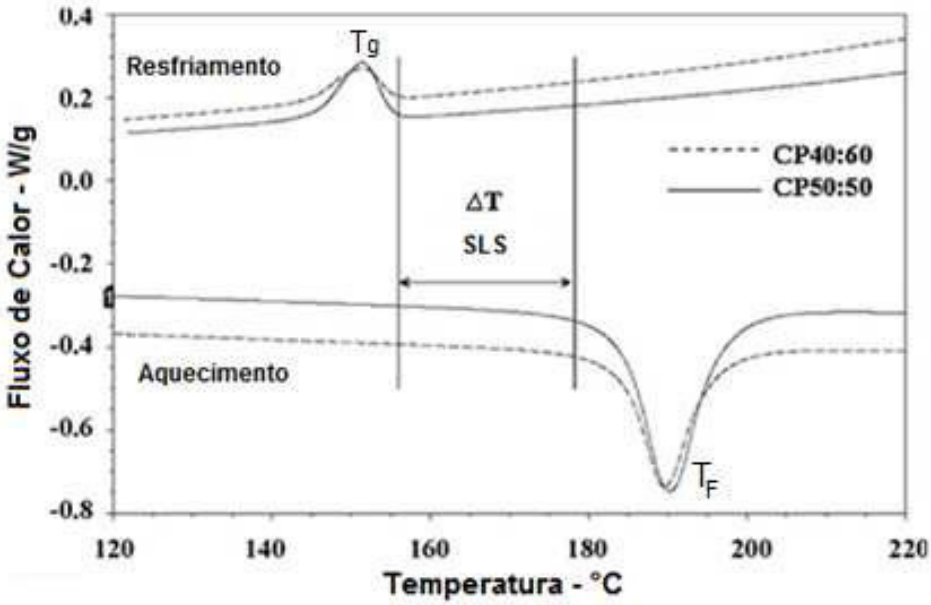
Tabela 3 - Correlação entre o ângulo de repouso e proporção de Hausner com as características de escoamento de pós

Característica de escoamento	Proporção de Hausner (ASTM D7481, 2016)	Ângulo de Repouso [°] (ASTM B213, 2014)
Excelente	1,00 - 1,11	25 - 30
Bom	1,12 - 1,18	31 - 35
Aceitável	1,19 - 1,25	36 - 40
Passável	1,26 - 1,34	41 - 45
Pobre	1,35 - 1,45	46 - 55
Muito pobre	1,46 - 1,59	56 - 65
Extremamente pobre	>1,60	>66

Fonte: Adaptado de Abdullah, Geldart (1999)

Dentre as propriedades intrínsecas, destacam-se as características físicas, químicas e físico-químicas do material tais como ponto de fusão, temperatura de transição vítrea, densidade, calor específico e composição química. A definição das temperaturas de fusão e transição vítrea do material obtidas a partir da análise por DSC é de fundamental importância para a manufatura aditiva via SLS, pois, definem a faixa operacional de temperatura da técnica. A Figura 18 apresenta a análise Calorimétrica de Varredura Diferencial (DSC) das partículas de alumina revestidas com poliamida. Neste gráfico, verifica-se a janela de processamento (ΔT), ou seja; a faixa de temperatura de operação da técnica SLS indireta, situada acima da temperatura de transição vítrea (T_g) e abaixo da temperatura de fusão (T_F) (SHAHZAD et al., 2012).

Figura 18 - DSC das partículas de alumina revestidas com poliamida pela técnica de TIPS



Fonte: Adaptado de Shahzad et al (2012)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

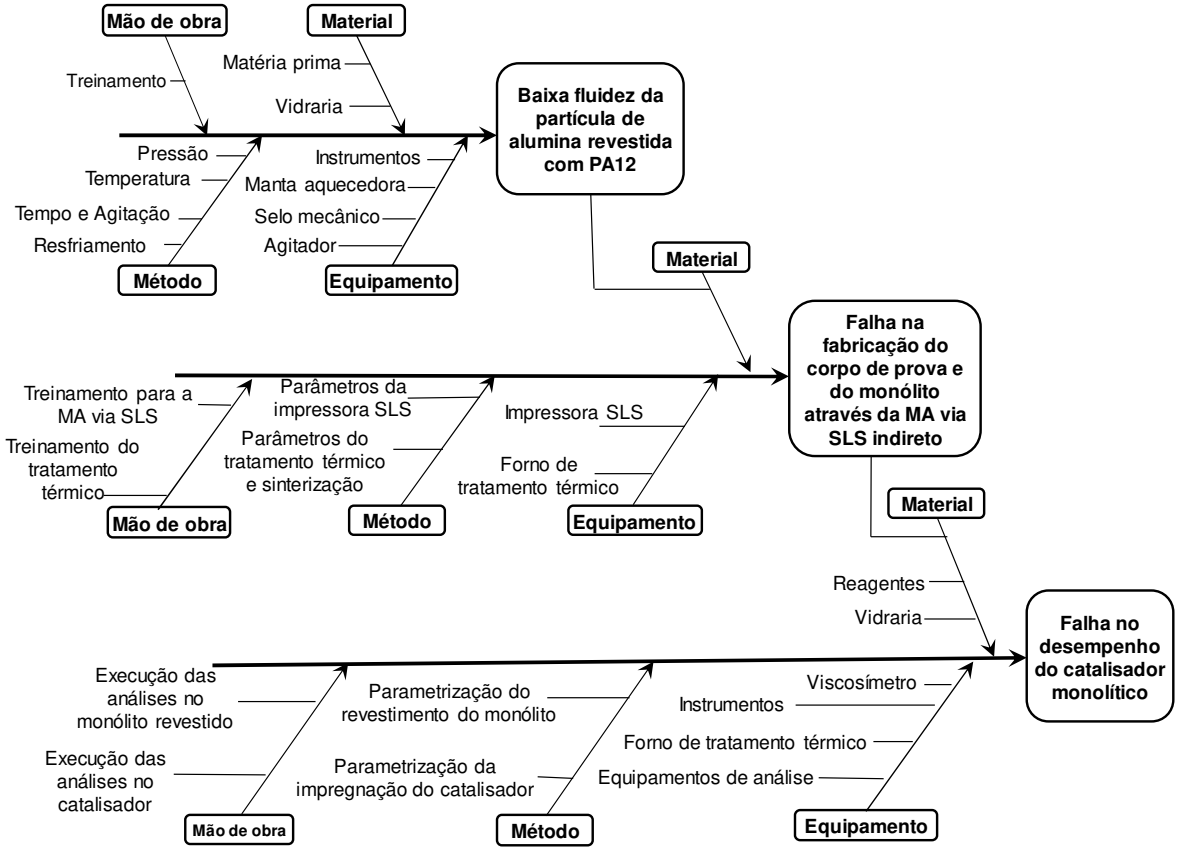
Os materiais utilizados para a fabricação do monólito, obtido pela manufatura aditiva via SLS indireta, bem como no desenvolvimento do *washrevestimento* e impregnação da fase ativa do catalisador foram:

a) Alumina: Al_2O_3 SM8, marca Baikowski (BAIKOWSKI, 2016), com diâmetro médio de 0,30 µm, utilizada como material estrutural do monólito;
b) Poliamida 12 (PA12) DuraForm, (3D Systems Corporation, 2017), com diâmetro médio de 50 µm, utilizada como fase polimérica ligante;
c) Dimetilsulfoxido (DMSO) PA-ACS com 99,9% em volume, marca Synth, utilizado como solvente para solubilizar o polímero (PA-12) no processo de obtenção das microesferas de compósito via TIPS;
d) Nitrato de magnésio hexahidratado ($Mg(NO_3)_2$ $6H_2O$) PA-ACS com 99,0% em massa, marca Merck, utilizado como aditivo a α-Al_2O_3 no monólito;
e) Etanol (CH_3CH_2OH) PA-ACS com 99,5% em volume, marca Synth, foi utilizado para lavagem das microesferas do compósito após a etapa TIPS;
f) Nitrato de alumínio nonahidratado ($Al(NO_3)_3$ $9H_2O$) PA-ACS com 98,5% em massa, marca Merck, utilizado no desenvolvimento do *washrevestimento* do monólito;
g) Pseudo-boemita ($AlO(OH)$-H_2O) G-250, fornecida pela Basf (BASF CORPORATION, 2017), utilizada no recobrimento da superfície do monólito, para elevar a porosidade e a área superficial específica do material;
h) Nitrato de lantânio hexahidratado ($La(NO_3)_3$ $6H_2O$) PA-ACS com 99,9% em massa, marca Merck, utilizado para impedir a mudança de fase de γ-Al_2O_3 para α-Al_2O_3;
i) Nitrato de cobalto hexahidratado ($Co(NO_3)_2$ $6H_2O$) PA-ACS com 99,0% em massa, marca Merck, utilizado como fase ativa do catalisador durante a etapa de impregnação;
j) Nitrato de manganês tetrahidratado ($Mn(NO_3)_2$ $4H_2O$) PA-ACS com 98,5% em massa, marca Merck, utilizado como fase ativa do catalisador durante a etapa de impregnação.

3.2 Métodos

O presente projeto de tese foi desenvolvido em seis etapas, a saber: 1º) preparação das partículas de alumina revestidas com PA12; 2º) definição dos parâmetros da MA via SLS indireta; 3º) fabricação do monólito via SLS indireta 4º) desenvolvimento do revestimento de pseudo-boemita e nitrato de alumínio a ser empregado no monólito; 5º) impregnação dos óxidos de cobalto e manganês no suporte catalítico monolítico; 6º) Caracterização do catalisador e análise do seu desempenho na decomposição do H_2O_2. Com o objetivo de expor os pontos críticos de possíveis falhas no desenvolvimento do suporte catalítico monolítico foi proposto um diagrama de causa e efeito contemplando todas as seis etapas informadas anteriormente. A Figura 19 apresenta o diagrama de causa e efeito do desenvolvimento do suporte catalítico monolítico para fins aeroespaciais empregando a MA via SLS indireta

Figura 19 - Diagrama com a sequência das seis etapas metodológicas da tese



Fonte: Próprio do autor

3.2.1 Síntese das Partículas de Alumina Revestidas com PA12

O método TIPS utilizado foi baseado na técnica empregada para síntese de microesferas de compósito de alumina/PA12 proposta por Shahzad et al (2012). Assim, foi preparado inicialmente, em um balão de 2 L, uma suspensão contendo 90% v/v de DMSO, 6% v/v de PA12 e 4% v/v de alumina. Afim de garantir a total solubilização do polímero, o sistema foi aquecido até a temperatura de 143±2°C, mantendo nesta temperatura por 15 minutos. Decorrido este período, iniciou-se o resfriamento natural da solução até a temperatura ambiente (de 25 a 30°C). Foi mantida uma atmosfera inerte de nitrogênio, tanto no aquecimento quanto no resfriamento do material, bem como uma agitação mecânica da ordem de 300 rpm. A Figura 20 apresenta o desenho esquemático do sistema reacional empregado. Após o resfriamento, a suspensão foi filtrada a vácuo, separando o DMSO do precipitado do compósito de alumina/poliamida. O precipitado obtido foi lavado três vezes com etanol e em seguida secado em estufa a 75°C durante 48 horas. Após a secagem, o compósito foi peneirado em uma malha com abertura de 150 µm. Produziu-se em cada batelada 180 g de partículas de alumina revestidas com PA12.

As partículas de alumina revestidas com PA12 obtidas pela técnica TIPS, apresentaram uma composição volumétrica de 40% de α-alumina e 60% de PA12. Primeiramente, foram analisadas as propriedades intrínsecas dos materiais utilizados através dos seguintes ensaios:

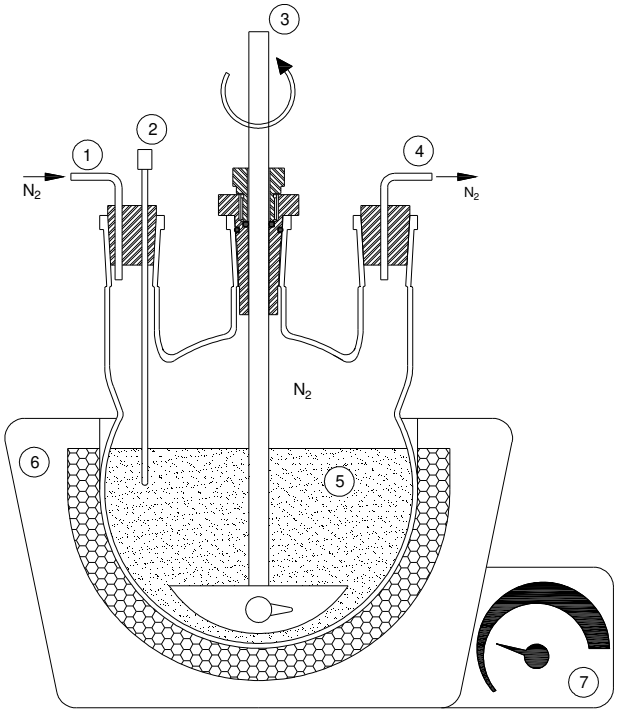
a) Análise termogravimétrica (TG/DSC), através de um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449F3;
b) Análise de massa específica, por picnometria a hélio, através de um aparelho da marca Quantachrome, modelo 1200E.

Em uma segunda etapa, buscou-se caracterizar as propriedades extrínsecas dos materiais empregados no estudo. Utilizou-se nessa caracterização as técnicas:

a) Análise morfológica das partículas, por Microscopia Eletrônica de Varredura, através de um microscópico da marca Jeol, modelo JSM5310 locado no Laboratório de Materiais (LABAS) do INPE;
b) Análise das propriedades de fluxo, a partir de ensaios de ângulo de repouso, com um fluxímetro da marca Erweka, modelo GTB;

c) Análise da proporção de Hauner (PH), através de um equipamento Tap Denity Tester da marca Electrolab, modelo ETD-1020;
d) Análise da distribuição de tamanho de partículas, por difração de laser, através de um aparelho da marca Malven, modelo MasterSizer 3000.
e) Realização de testes exploratórios de MA via SLS indireto para definir os parâmetros de processo da TIPS.

Figura 20 - Sistema reacional de síntese do compósito alumina/poliamida:



Fonte: Próprio do autor
Notas: 1 entrada de nitrogênio;
2 termômetro;
3 agitador mecânico;
4 saída de nitrogênio;
5 suspensão (Al_2O_3 – PA12 – DMSO);
6 manta aquecedora
7 controlador de temperatura

3.2.2 Definição dos Parâmetros de Operação da MA via SLS

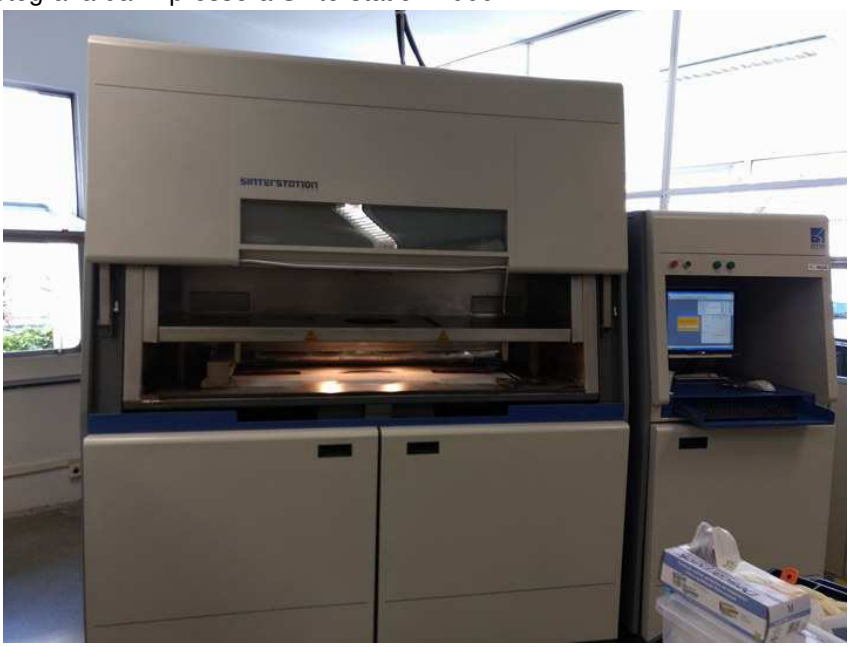
A MA via SLS indireto dos monólitos foi realizada no Núcleo de Tecnologias Tridimensionais (NT3D) do Centro de Tecnologia da Informação (CTI) Renato Archer, em Campinas, SP. Para parametrização do processo de manufatura aditiva

via SLS foi utilizada uma impressora a laser de CO_2 modelo Sinterstation 2000, fabricada pela 3D System, com potência máxima de 100 W, comprimento de onda de 11,3 μm e diâmetro de feixe máximo de 400 μm. A Figura 21 apresenta a fotografia da impressora utilizada no CTI.

Inicialmente, foram realizados ensaios exploratórios de MA via SLS indireto com o objetivo de ajustar o processo TIPS de revestimento das partículas de alumina com PA12 bem como desenvolver o *setup* da impressora para o novo material. Ao todo foram 3 (três) campanhas com 5 (cinco) corpos de prova cada. Estes ensaios exploratórios permitiram definir a concentração de PA12 a ser utilizada no processo TIPS, sequência de tratamento térmico e sinterização.

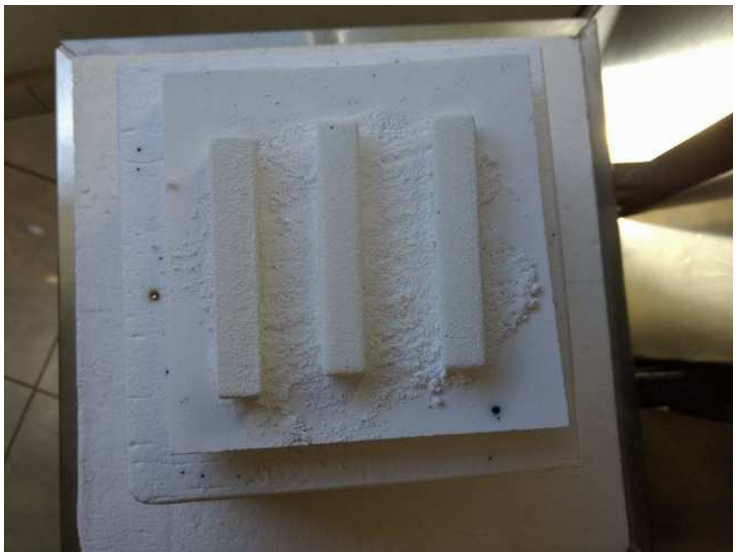
Para definir os parâmetros de operação do laser foi efetuada, primeiramente, a manufatura aditiva de corpos de prova prismáticos com dimensões de 75 x 12 x 9 mm. Nesta etapa foi realizado um Planejamento de Experimento do tipo composto central, variando os seguintes parâmetros da impressora SLS: potência do laser (LP) em 2,2; 3,0; 5,0; 7,0 e 7,8W e a distância de varredura do feixe (SFSS) em 108, 130, 150, 180 e 192 μm. A Figura 22 mostra os corpos de prova verdes, obtidos por manufatura aditiva via SLS indireta. A Tabela 4 apresenta as condições operacionais do Planejamento Experimental aplicado ao processo SLS indireto. As condições dos demais parâmetros da impressora SLS estão relatados na Tabela 5

Figura 21 - Fotografia da impressora Sinterstation 2000



Fonte: Próprio do autor

Figura 22 - Corpos de prova prismáticos com dimensões de 75 x 12 x 9 mm obtidos pela MA via SLS Indireta.



Fonte: Próprio do autor

Tabela 4 - Planejamento estatístico de composto central aplicado ao processo SLS Indireto para definição dos parâmetros de operação.

Amostra	**x**	**y**	**Potência do Laser [W]**	**Espaçamento do feixe (SFSS) [μm]**
W3,0SFSS130	-1,00	-1,00	3,00	130
W3,0SFSS180	-1,00	1,00	3,00	180
W7,0SFSS130	1,00	-1,00	7,00	130
W7,0SFSS180	1,00	1,00	7,00	180
W5,0SFSS150	0,00	0,00	5,00	150
W5,0SFSS108	0,00	-1,41	5,00	108
W5,0SFSS192	0,00	1,41	5,00	192
W2,2SFSS150	-1,41	0,00	2,20	150
W7,8SFSS150	1,41	0,00	7,80	150

Fonte: Próprio do autor

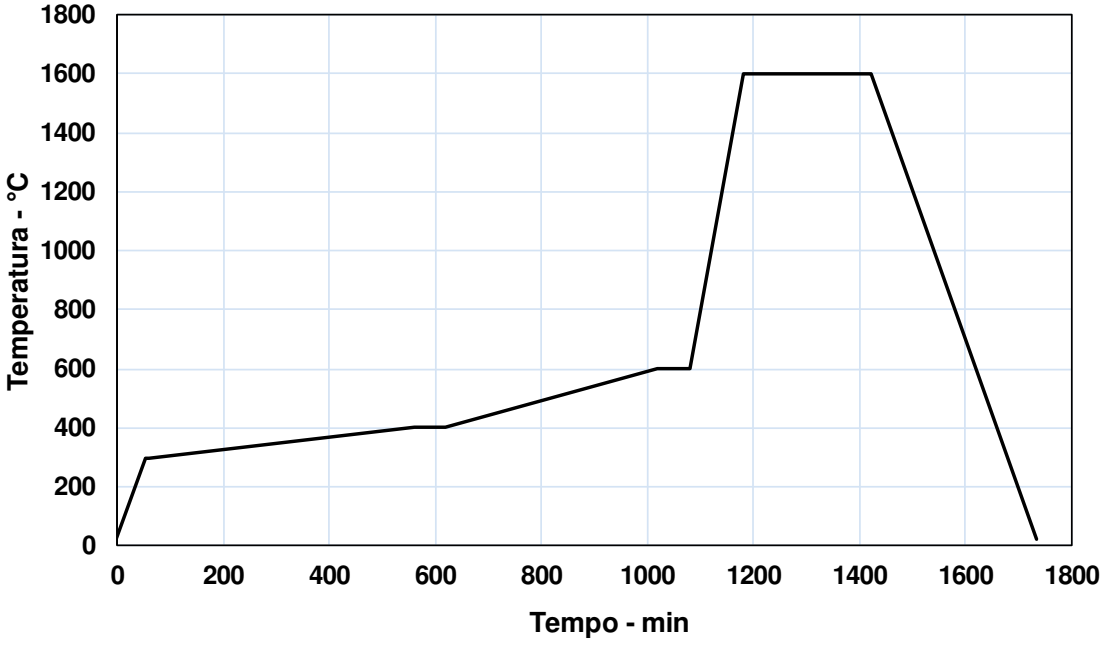
Após a MA via SLS indireto, foi realizado a medição das dimensões dos corpos de prova “a verde”. Na sequência, estas peças foram colocadas em um forno elétrico, onde ocorreu a degradação térmica da fase polimérica. Foi dada uma atenção especial a esta etapa, devido a sua relevância para o processo SLS indireto, pois caso a volatilização da fase polimérica ocorresse em uma taxa de aquecimento não adequada, poderiam ocorrer fissuras e deformações na peça.

Para evitar as trincas e, por consequência, perdas de peças, durante o tratamento térmico, empregou-se a seguinte sequência de aquecimento:

a) De 25°C até 300°C taxa de aquecimento de 5°C/min;
b) De 300°C até 400°C taxa de aquecimento de 0,2°C/min;
c) Isoterma de 60 minutos a 400°C;
d) De 400 a 600°C taxa de aquecimento de 0,5°C/min;
e) Isoterma de 60 minutos a 600°C.

Após a volatilização do polímero foi realizada a sinterização das peças a 1600°C por 4 h, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, partindo de 600°C até 1600°C. A Figura 23 apresenta a curva de tratamento térmico utilizada para vaporizar a PA12 e promover a sinterização da fase cerâmica dos corpos de prova.

Figura 23 – Curva de tratamento térmico e sinterização dos corpos de prova



Fonte: Próprio do autor

O equipamento utilizado para realizar a etapa de extração térmica da fase polimérica e sinterização da cerâmica foi um forno da marca Fortlab, modelo ME1700. A Figura 24 apresenta a fotografia do forno empregado para promover a degradação térmica da poliamida e a sinterização cerâmica. Após a sinterização, verificou-se o dimensional das peças a fim de conferir a taxa de retração linear e volumétrica do processo de sinterização. A porosidade dos corpos de prova

sinterizados foi realizada a partir do ensaio de Porosimetria de mercúrio, utilizando um aparelho marca Quantachrome, modelo Poremaster 33.

Figura 24 - Forno utilizado para promover a degradação térmica da poliamida e sinterização cerâmica

Fonte: Próprio do autor

Tabela 5 - Parâmetros operacionais da impressora SLS utilizados durante os ensaios de MA.

Parâmetro	Condição de processo utilizada
Temperatura de leito	155 °C
Velocidade de varredura	2000 mm/s
Temperatura do alimentador	80 °C
Número de varreduras	1
Espessura da camada	100 µm
Diâmetro do feixe	400 µm
Velocidade do rolo dispersor	127 mm/s

Fonte: Próprio do autor

3.2.3 Fabricação do Monólito via SLS Indireta

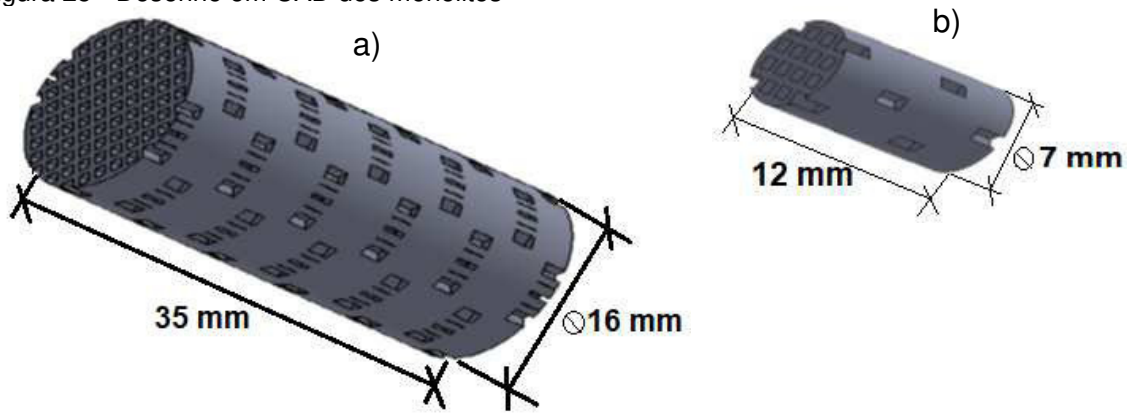
O monólito foi projetado com auxílio do software CAD, sendo delineado a partir de telas empilhadas, separadas por um espaçador e rotacionadas em 45°.

Optou-se por utilizar uma abertura de poro de 1,0 mm e espessura de fio de 0,6 mm, o espaçamento entre telas ficou em 1,75 mm. As dimensões finais do monólito foram definidas a partir do dimensional da câmara de decomposição catalítica de um propulsor de 2 N, a saber: diâmetro de 16 mm e comprimento de 35 mm.

Com o objetivo de obter resultados representativos para os ensaios de porosidade e superfície específica (BET), bem como otimizar o desenvolvimento do revestimento de pseudo-boemita a ser empregado, optou-se por construir também outro tamanho de monólito com malha de furos, espessura de fios bem como espaçamento idênticos ao propulsor de 2 N. Tal fato permitiu a colocação deste monólito menor inteiro, sem a necessidade de fragmentação da peça, dentro das celas de amostragem dos referidos equipamentos. Este monólito menor foi confeccionado de maneira a apresentar diâmetro final de 7 mm e comprimento de 12 mm.

A partir da definição das dimensões iniciais dos monólitos, bem como das suas dimensões finais, foi possível projetar as peças as serem fabricadas por manufatura aditiva via SLS indireta. Para este projeto, levou-se em consideração as taxas de retração linear e volumétrica do processo de sinterização e os parâmetros de operação da impressora SLS. A Figura 24 apresenta os desenhos tridimensionais dos monólitos fabricados por manufatura aditiva via SLS indireta. De posse das peças na condição a verde, foi procedido o tratamento térmico dos monólitos e posterior sinterização.

Figura 25 - Desenho em CAD dos monólitos



Fonte: Próprio do autor
Notas: a) Monólito a ser utilizado no propulsor de 2N;
b) Monólito a ser utilizado nas análises de BET e porosimetria e desenvolvimento do revestimento de pseudo-boemita

3.2.4 Desenvolvimento do Revestimento no Monólito

Devido a elevada temperatura de sinterização o monólito obtido apresentou baixa área superficial específica e baixo volume de poros. Em termos catalíticos tal condição é desfavorável, pois mesmo com a dispersão dos óxidos na superfície do monólito, o material final não oferecerá uma alta superfície específica da fase ativa. Para elevar a superfície específica e porosidade do material, faz-se necessário o recobrimento da superfície do monólito com fase cerâmica que possua elevada superfície específica.

Embora a literatura apresente diversas técnicas de recobrimentos em monólitos, a maior parte destas estão direcionadas ao setor automotivo e ambiental. Neste sentido, foi necessário desenvolver uma metodologia particular de revestimento para este trabalho. Para tanto, foi utilizado como base o desenvolvimento de recobrimentos empregados por Batonneau et al., (2014), Twigg; Richardson, (2002) e Nijhuis et al., (2001b). A Tabela 6 apresenta as formulações utilizadas no desenvolvimento do revestimento do presente trabalho. Tal estudo foi realizado variando as massas de nitrato de alumínio e pseudo-boemita, afim de obter uma formulação otimizada em termos de superfície específica, porosidade e viscosidade.

Tabela 6 - Formulações do revestimento utilizadas para recobrir o monólito

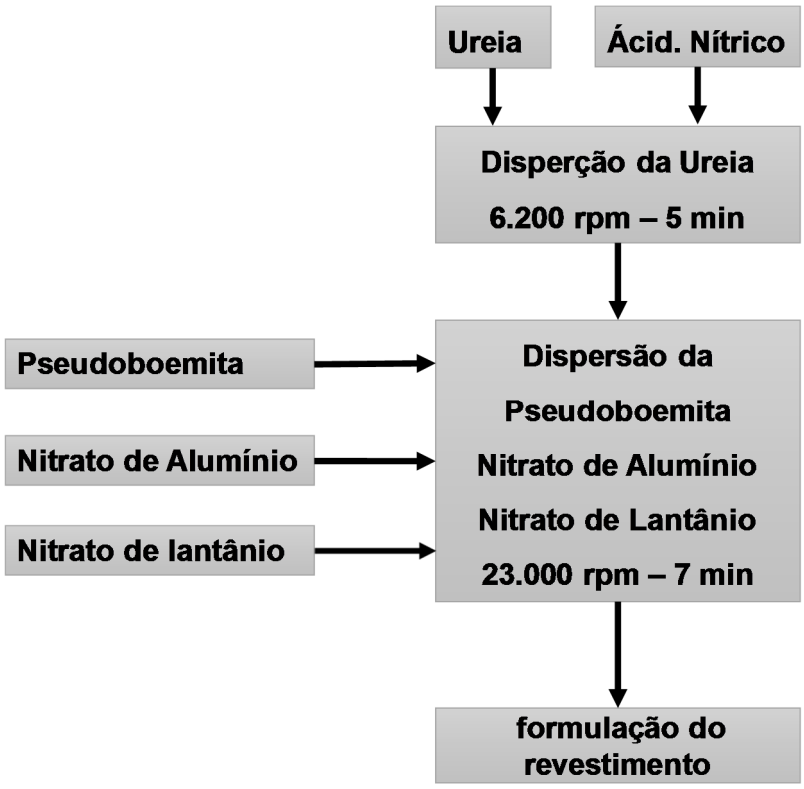
Formulação	Massas [g]				
	HNO_3 (0,3 M)	Ureia	Nitrato de Alumínio	Pseudo-boemita	Nitrato de Lantânio
W100/0	100,00	20,00	40,00	0,00	1,35
W90/10	100,00	20,00	36,00	4,00	1,35
W80/20	100,00	20,00	32,00	8,00	1,35
W50/50	100,00	20,00	20,00	20,00	1,35
W20/80	100,00	20,00	8,00	32,00	1,35
W10/90	100,00	20,00	4,00	36,00	1,35
W0/100	100,00	20,00	0,00	40,00	1,35

Fonte: Próprio do autor

A dispersão dos componentes de cada formulação foi realizada com base no trabalho de AMROUSSE et al., (2010), utilizando um dispersor da marca

Marconi, modelo 104. A sequência de preparação das formulações iniciou-se com a dispersão da ureia em ácido nítrico 0,3 M, com velocidade de agitação de 6.500 rpm durante 5 minutos. Em seguida, foi adicionado o nitrato de alumínio, a pseudo-boemita e o nitrato de lantânio, agitando por 7 minutos a 23.000 rpm. A Figura 26 apresenta um diagrama com as etapas empregadas para preparar cada formulação de revestimento.

Figura 26 – Diagrama da dispersão da formulação do revestimento



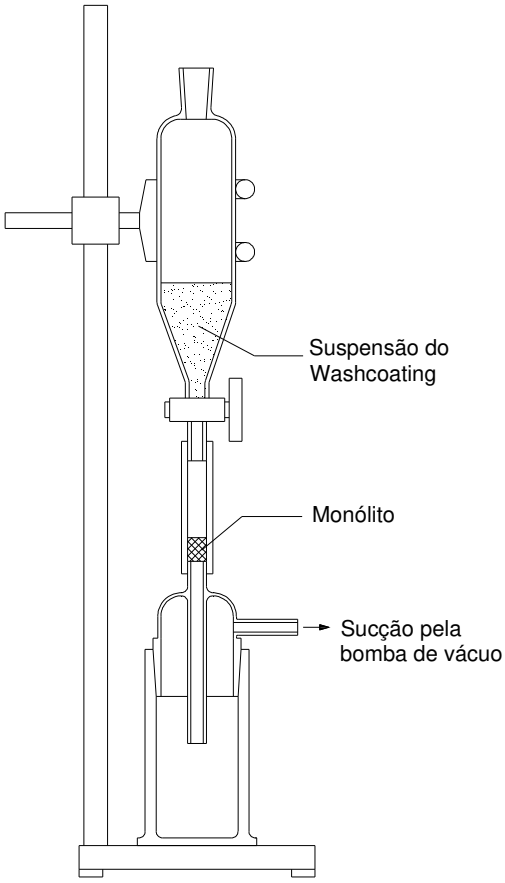
Fonte: Próprio do autor

Segundo os trabalhos de BATONNEAU et al., (2014) e AMARIEI et al., (2010), uma das principais propriedades da suspensão a ser utilizada no recobrimento do monólito deve ser a viscosidade, cujo limite máximo seria em torno de 200 cP. Para quantificar a viscosidade de cada formulação foi utilizado um viscosímetro marca Brookfield, modelo LV.

Após a caracterização da viscosidade, foi efetuada a impregnação dos monólitos para cada formulação. A Figura 27 apresenta o esquema da vidraria utilizada para promover o revestimento no monólito. Já a Figura 28 descreve as etapas do processo de recobrimento e de tratamento térmico do monólito. Este

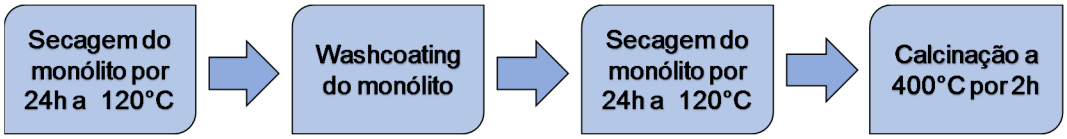
método foi baseado no trabalho proposto por RICHARDSON; PENG; REMUE, (2000). Após a impregnação, os monólitos foram caracterizados quanto a superfície específica e porosidade. A partir dos resultados de superfície específica dos monólitos impregnados e das viscosidades das suspensões, foram definidas as melhores formulações para o revestimento dos suportes.

Figura 27 - Esquema de vidraria utilizado para promover o revestimento no monólito



Fonte: Próprio do autor

Figura 28 - Etapas do processo de revestimento utilizado

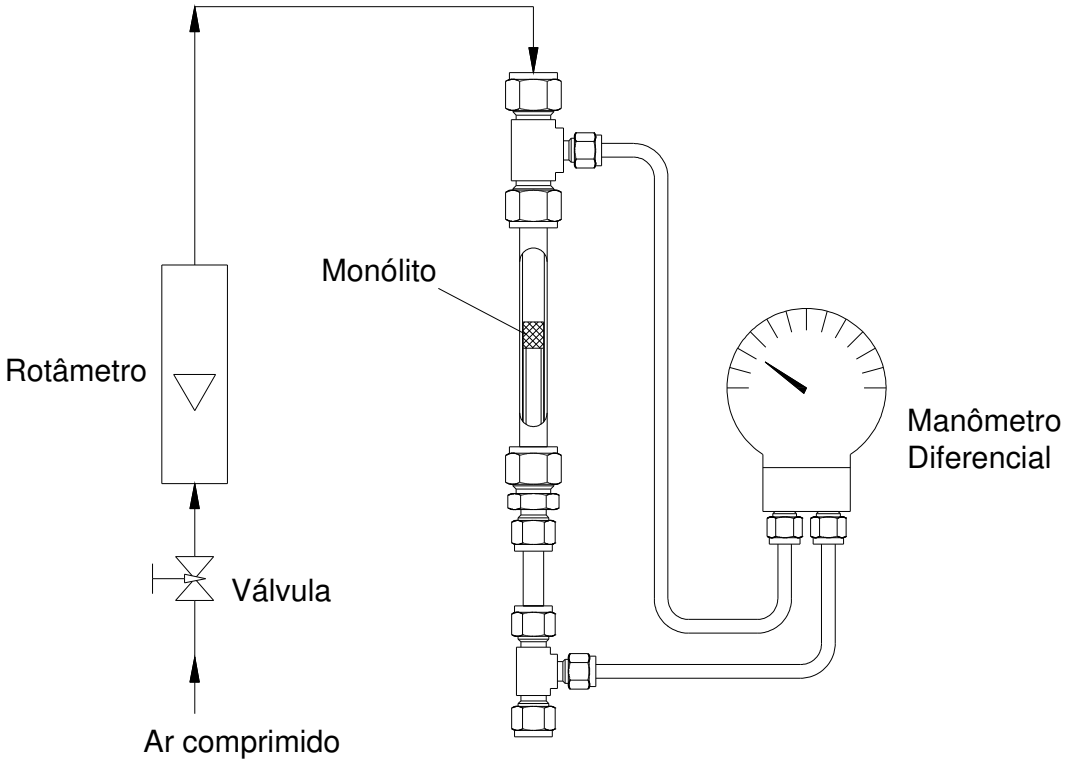


Fonte: Próprio do autor

A partir da definição das formulações de revestimento mais promissoras, foram efetuadas três impregnações sucessivas nos monólitos e medidas a superfície específica, a distribuição de poros e a perda de carga dos monólitos. A

Figura 29 apresenta o aparato utilizado para medição da perda de carga no monólito. Após a definição da formulação de revestimento a ser empregada, os monólitos recobertos seguiram para a etapa de impregnação da fase ativa do catalisador.

Figura 29 - Aparato utilizado para medir a perda de carga no monólito



Fonte: Próprio do autor

3.2.5 Impregnação dos Óxidos (Co/Mn) no Suporte Catalítico

Em paralelo ao desenvolvimento do revestimento, foram preparados os materiais à base de cobalto e manganês. Segundo Kovanda et al (2006) e Pereira (2017), a escolha dos elementos cobalto e manganês se deve ao fato destes elementos formarem óxidos do tipo espinélios, com estados de oxidação variáveis, ativos na decomposição do H_2O_2. A estrutura cristalina formada em grande parte por espinélios de cobalto/manganês, permitem elevada mobilidade de elétrons, promovendo a atividade de superfície redox (PEREIRA, 2017). Por tais características, os elementos cobalto e manganês receberam lugar de destaque na pesquisa de catalisadores heterogêneos empregados em sistemas reacionais de oxirredução (PEREIRA, 2017; JIRÁTOVÁ et al., 2009).

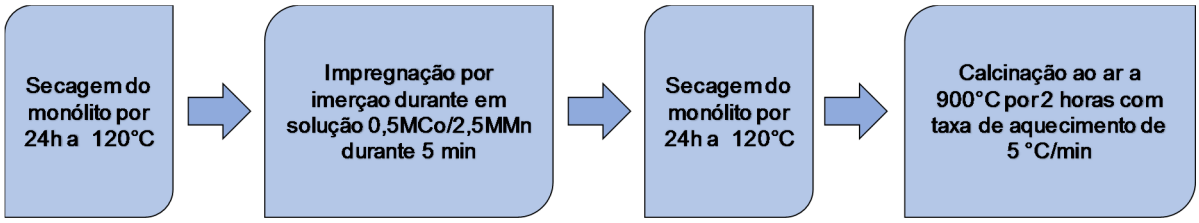
O LABCP, em Cachoeira Paulista, possui vasta experiência na utilização do cobalto e manganês em sistemas catalíticos mássicos ou suportados para fins aeroespaciais, empregados tanto na decomposição do H_2O_2, como também do óxido nitroso (N_2O) (MAIA et al., 2014a; PEREIRA, 2014; PEREIRA, 2017; OKAMOTO et al., 2015).

Pereira (2017) empregou um sistema catalítico constituído de grãos de γ-alumina como suporte catalítico, impregnados com óxidos mistos de cobalto/manganês, similar ao sistema em estudo no presente trabalho. Neste aspecto, a impregnação da fase ativa foi realizada a partir de solução contendo a mesma concentração de íons de cobalto (Co^{2+}) e manganês (Mn^{2+}) definida no trabalho de Pereira (2017). O objeto de estudo da impregnação da fase ativa no monólito concerne apenas à avaliação da influência do teor cobalto e manganês no desempenho catalítico do material na decomposição espontânea do H_2O_2 concentrado. A incorporação da fase ativa ao monólito foi realizada pelo método de imersão, semelhante ao descrito por Kappenstein, C. et al (2006).

Foi preparada uma solução contendo 14,85 g de nitrato de cobalto e 64,69 g de nitrato de manganês diluídos em 100 mL de água destilada. Esta foi a solução mãe usada para a impregnação dos suportes catalíticos. O método de impregnação utilizado foi o de imersão, mantendo durante 5 minutos o suporte catalítico mergulhado na solução. Após a imersão, o monólito foi secado em estufa a 120ºC por 24 h. Após a secagem o monólito foi calcinado a 900ºC a uma taxa de 5ºC/min, mantendo na temperatura máxima durante 2 horas. Após a etapa de calcinação os monólitos foram transferidos para um dessecador onde finalizou-se o processo de resfriamento até a temperatura ambiente e mantendo-os para posterior caracterização. Vale lembrar que para evitar sucessivas impregnações, parte da solução mãe foi diluída à metade (C/2) para preparar o catalisador denominado ½(0,5Co/2,5Mn) e à quarta parte (C/4) para o catalisador ¼(0,5Co/2,5Mn).

A Figura 30 apresenta a sequência de etapas realizadas durante a impregnação dos óxidos no suporte catalítico. Ainda com o objetivo de definir o melhor teor de fase ativa no suporte, foram efetuadas sucessivas impregnações, sendo que após cada impregnação foi efetuado a secagem e a calcinação do material.

Figura 30 - Sequência de etapas utilizadas durante a execução da impregnação da fase ativa Co/Mn no monólito



Fonte: Próprio do autor

3.2.6 Caracterização do Catalisador Monolítico

O catalisador monolítico preparado foi caracterizado por Espectroscopia de Emissão Ótica com Fonte de Plasma (ICP-OES), Adsorção de Nitrogênio, Quimissorção de CO e Microscopia Eletrônica de Varredura. Com base nos resultados de caracterização foi possível parametrizar a técnica de fabricação do monólito e da preparação do revestimento.

Para verificar a morfologia microestrutural do monólito fabricado por manufatura aditiva via SLS indireta, foi empregada a técnica de análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde as imagens foram geradas a partir do sinal de elétrons secundários. O equipamento utilizado para esta análise foi um Microscópico Eletrônico da marca Hitachi, modelo TM 3000. Devido à baixa condutividade elétrica dos materiais a serem analisados pela técnica de MEV, foi necessário, primeiramente, a metalização das amostras de monólito com um filme de prata. Tal medida tornou as peças eletricamente condutivas. Foi utilizada uma metalizadora da marca *Revestimento System*, modelo MED 020. A magnificação utilizada para caracterizar a morfologia da microestrutura dos monólitos ficou nas seguintes faixas: 40X, 500X e 2500X. Tanto o microscópico quanto a metalizadora utilizados foram disponibilizados pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

Para execução das análises de Espectroscopia de Emissão Atômica com Fonte de Plasma (ICP-OES) foi necessário, primeiramente, realizar a digestão ácida das amostras. Nesta técnica, uma amostra na forma de grãos, com massa conhecida e previamente secada em estufa a 120°C por 12 h, foi colocada em uma autoclave com 7 mL de ácido clorídrico concentrado (pureza de 37%) e 1 mL de ácido nítrico concentrado. A autoclave foi aquecida até 240°C e mantida nesta

temperatura por 14 horas, promovendo assim a solubilização completa da amostra. O digestor utilizado para abrir as amostras foi um da marca Berghof. A solução resultante foi resfriada até a temperatura ambiente e avolumada para um balão volumétrico de 100 mL e em seguida, foi encaminhada para análise por Emissão Atômica. A técnica de ICP-OES baseia-se na detecção de radiação eletromagnética emitida pelos átomos na região do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. Para determinação quantitativa dos teores de cobalto e manganês, presentes na solução avolumada, foi necessário primeiramente construir uma curva de calibração para estes dois elementos. As soluções para construção da curva de calibração foram preparadas a partir de uma solução padrão multielementar, SpecSol, lote F16K0215K marca G17V, contendo os seguintes elementos: Ag, Al, B, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Sr, Ti, V e Zn na concentração de 100 ppm. As concentrações de cobalto e manganês na curva de calibração foram definidas em: 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm e 25 ppm. Já os comprimentos de onda escolhidos para a análise do cobalto foram: 228.616nm, 238.892nm, 237.862nm e 230.786nm. No caso do manganês os comprimentos escolhidos foram: 257.610nm, 259.373nm, 260.569nm e 293.930nm.

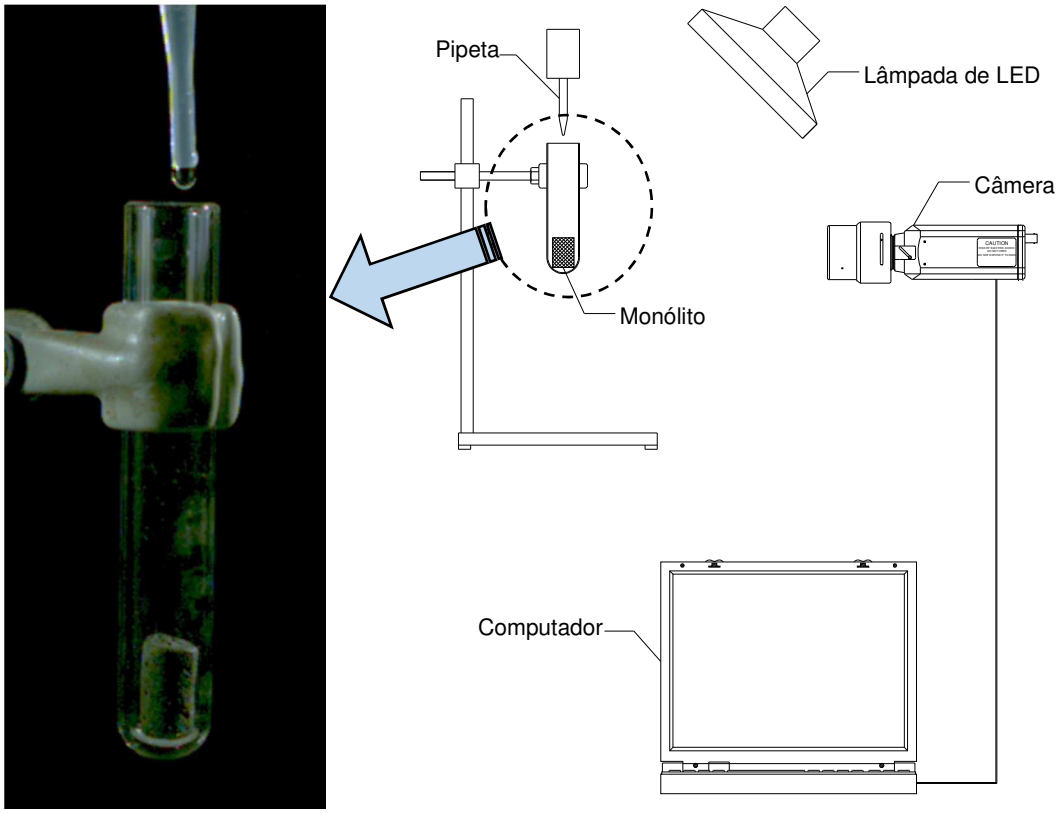
A análise de superfície específica dos monólitos durante o desenvolvimento do revestimento, bem como após impregnados com a fase ativa, foi realizada pela técnica de Adsorção de Nitrogênio. Este método consiste em determinar a quantidade de nitrogênio necessária para formar uma monocamada sobre a superfície a ser medida. Utiliza-se como modelo a isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET) para a quantificação da monocamada e determinação da superfície específica do material. Utilizou-se para estas análises um equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP2020C, também disponível no LABCP.

O mesmo equipamento utilizado nas medidas de superfície específica foi também empregado para determinar a densidade de sítios ativos na superfície do catalisador monolítico, por meio da técnica de Quimissorção de CO. Nesta técnica o volume de CO quimicamente adsorvido na superfície do catalisador se correlaciona com a quantidade de sítios ativos de óxidos na superfície do catalisador.

3.2.7 Teste da gota (*droptest*)

Utilizou-se como análise de desempenho do catalisador monolítico o teste da gota. Neste ensaio foi empregada uma câmera de vídeo de alta velocidade marca FASTEC, modelo S100, operando com velocidade de 3000 quadros por segundo e resolução de 800 x 600 dpi como mostra o esquema na Figura 31. O teste inicia-se com o gotejamento do H_2O_2 85% sobre a superfície do catalisador monolítico. A partir da filmagem com alta velocidade, foi possível quantificar o tempo necessário para o início da decomposição (tempo de indução) e, com isto, avaliar a eficiência do catalisador nesta reação. Neste aspecto, quanto menor o tempo de indução maior será a eficiência do catalisador na decomposição do H_2O_2. Os testes da gota também foram realizados no LABCP.

Figura 31 – Esquema do teste de gota.



Fonte: Próprio do autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

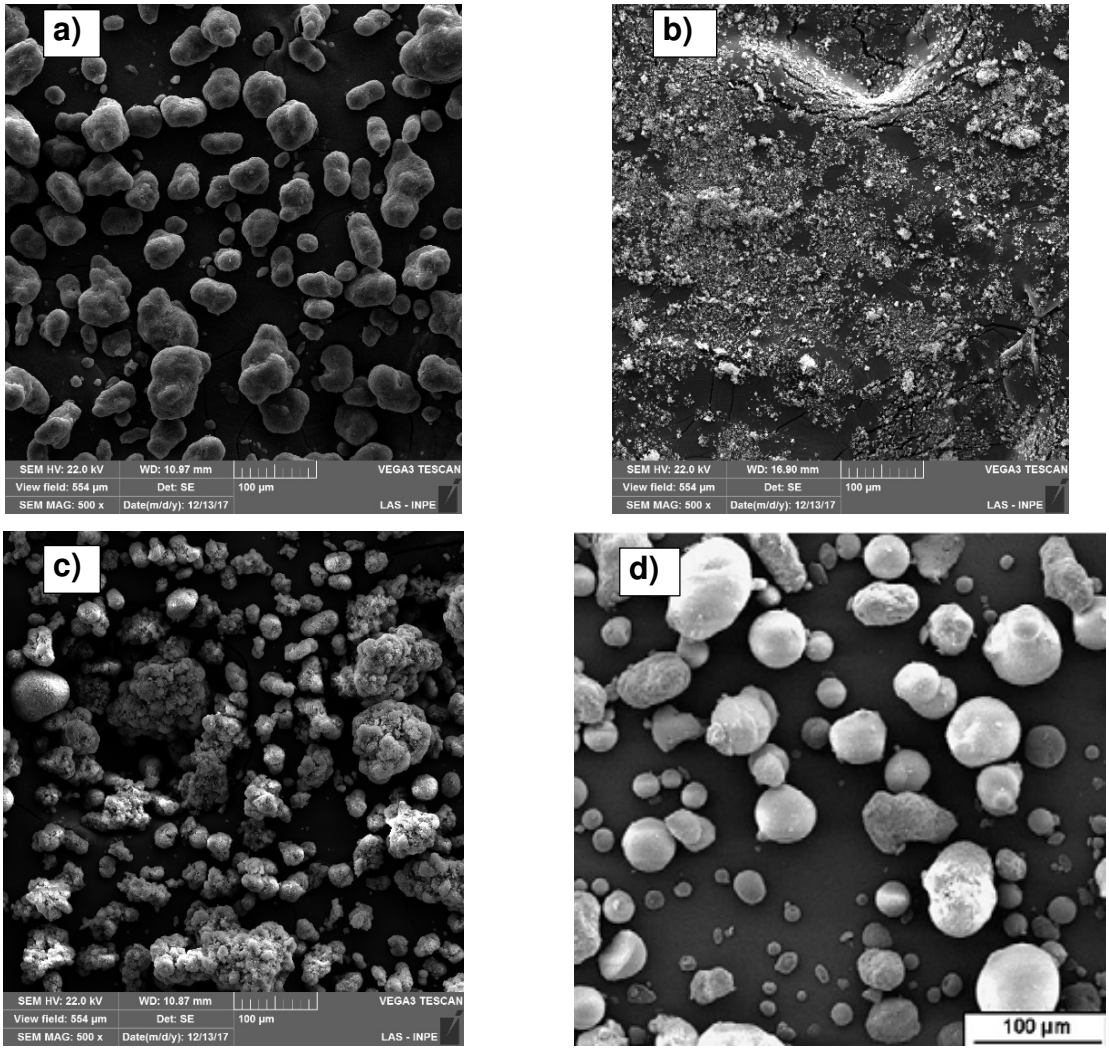
4.1 Síntese das Partículas de Alumina Revestidas com PA12

A morfologia das matérias primas, PA12 e Alumina, bem como as partículas de alumina revestidas com PA12 estão apresentadas na Figura 32, a qual mostra as micrografias obtidas por MEV. A micrografia apresentada na Figura 32a exibe a PA12, material padrão de uso corrente nos processos de MA via SLS. Nota-se que a partícula de alumina revestida apresentada na Figura 32c, tem agregados com formato esférico, similar ao do material PA12, evidenciando assim a eficiência do processo de revestimento e de esferodização polimérica proposto. Neste contexto, pode-se comparar ainda a similaridade morfológica entre a partícula revestida obtidas no presente trabalho (Fig. 32c) com as partículas sintetizadas por Shahzad et al (2012), representadas na Figura 32d, as quais foram posteriormente utilizadas em processos de MA via SLS. Por fim, verifica-se a discrepância microestrutural entre a alumina (Figura 32b) e a PA12 (Figura 32a) utilizadas como matéria primas, mostrando assim a eficácia do processo TIPS em pelotizar e revestir partículas cerâmicas com uma fase polimérica.

Os perfis granulométricos dos materiais utilizados neste trabalho estão apresentados na Figura 33, cujos dados foram obtidos a partir de difração por laser. Através da curva da PA12, pode-se verificar uma estreita amplitude de distribuição e diâmetro médio de 55,9 µm. Comparativamente, a partícula de alumina revestida com PA12 apresentou uma larga amplitude de distribuição e diâmetro médio de 33,5 µm, inferior ao da poliamida. Este comportamento se deve a característica granulométrica de um dos componentes da partícula revestida que é a alumina a qual apresentou, amplitude de distribuição larga e diâmetro médio de 0,93 µm, ou seja, 60 vezes inferior ao da PA12. Outra análise a ser realizada sobre a distribuição granulométrica da partícula revestida é o fato desta apresentar, além do pico de distribuição principal entre 10 e 100 µm, um segundo pico entre 1 e 10 µm. Esta fração abaixo de 10 µm indica a presença de alumina que eventualmente não tenha sido encapsulada pelo polímero. Vale lembrar que este mesmo comportamento foi verificado no trabalho apresentado por Shahzad et al (2012). A partir dos dados da distribuição granulométrica, pode-se confirmar a eficácia da técnica TIPS no que

tange a aglomeração e pelotização de pós disformes submicrométricos em partículas esferoidais micrométricas (SHAHZAD et al., 2012; DECKERS et al., 2013; LIU et al., 2014).

Figura 32 - Micrografias das partículas de alumina revestidas e das matéria primas utilizadas

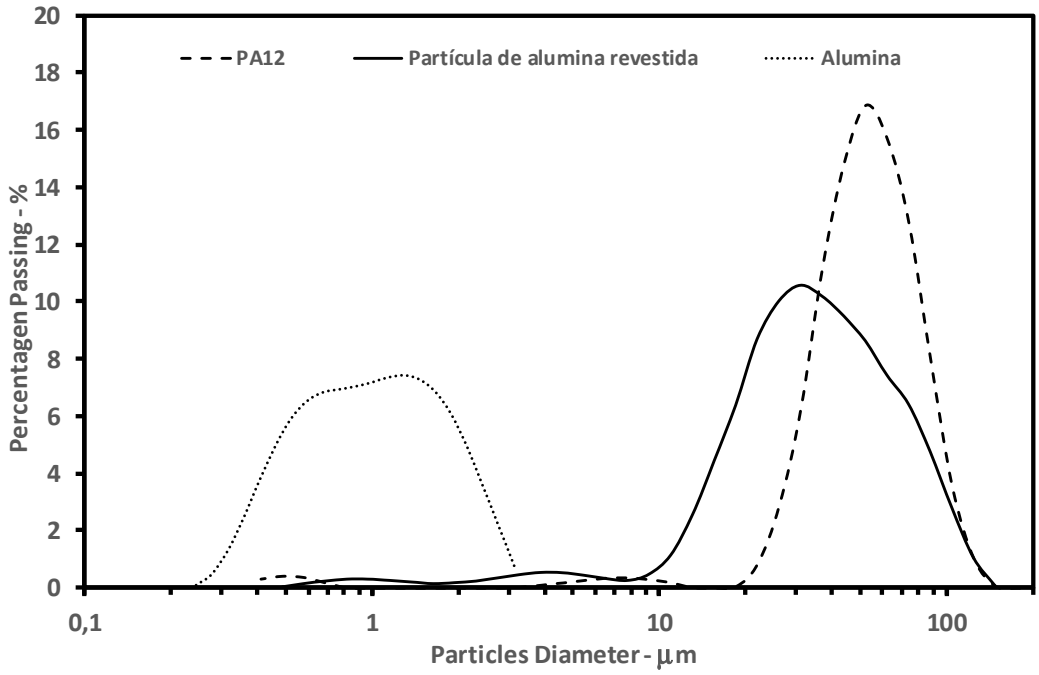


Fonte: a), b), c) Próprio do autor; d) Adaptado de Shahzad et al (2012).
Notas: a) PA12;
b) Alumina;
c) Partícula de alumina revestida com PA12;
d) Partículas de alumina encapsuladas com PA12.

No que tange as propriedades extrínsecas dos materiais utilizados na MA via SLS a fluidez do pó é um dos principais parâmetros que afetam os processos de MA (SPIERINGS et al., 2016b; VERBELEN et al., 2016). Desta forma, caracterizou-se a fluidez da partícula revestida, bem como das matérias primas PA12 e alumina. Para isso, foi empregada como técnica de análise a medida do ângulo de repouso, calculado a partir da Equação (3), e a proporção de Hausner

(PH), calculado a partir da Equação (2). A Tabela 7 apresenta os valores obtidos para a proporção de Hausner e o ângulo de repouso para a partícula revestida e para as matérias primas. Na primeira coluna, estão apresentados os resultados da proporção de Hausner (adimensional), obtidos a partir da razão entre o volume inicial e final do ensaio (ZOCCA et al., 2014).

Figura 33 - Distribuição granulométrica da alumina, PA12 e da partícula de alumina revestida.



Fonte: Próprio do autor

Tabela 7 - Propriedades de densificação e escoamento da PA12, alumina e da partícula de alumina revestida.

Material	Proporção de Hausner PH[1]	Ângulo de Repouso[2]	Esferodicidade[3]
Alumina	1,45	50°	0,0611
PA12	1,15	29°	0,8013
Partícula revestida	1,24	33°	0,5607

Fonte: Próprio do autor
Notas: [1] (ASTM D7481, 2016);
[2] (ASTM B 213, 2017);
[3] (ZOU; YU, 1996)

Com base no trabalho proposto por Abdullah e Geldart (1999), que classificou as propriedades de fluxo de materiais cerâmicos, foi observado que a partícula revestida, com PH = 1,24, apresentou escoamento aceitável, inferior ao

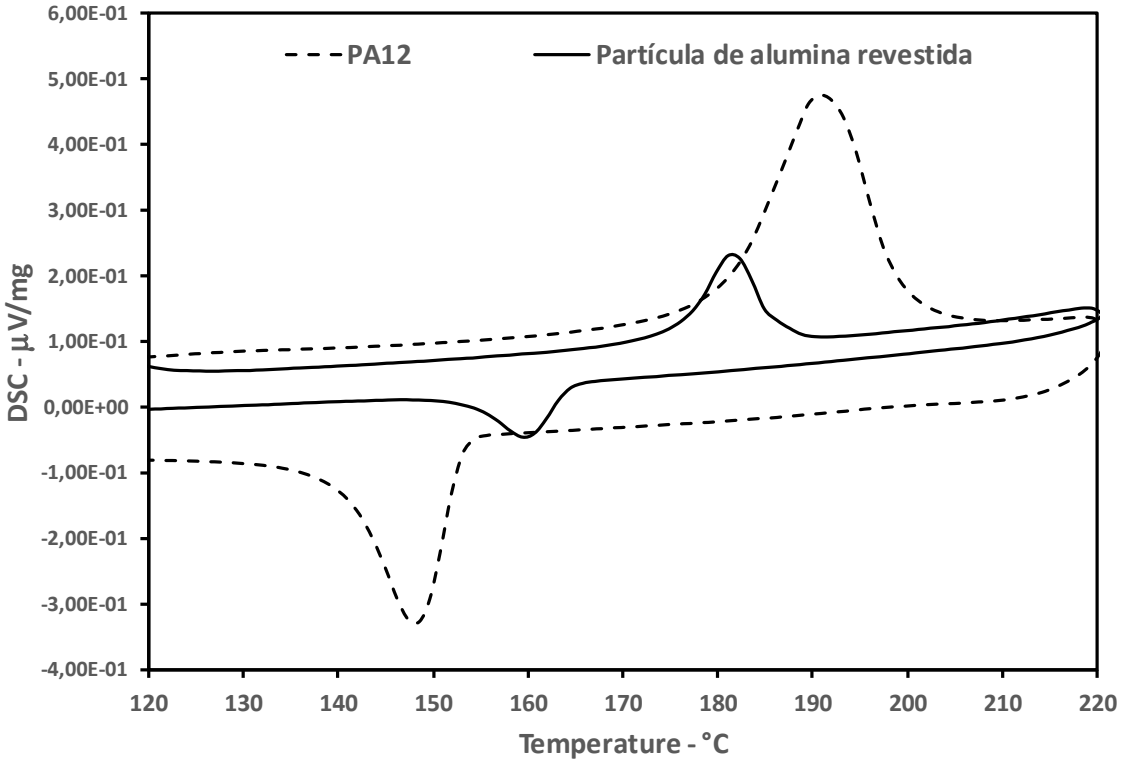
material de uso padrão da SLS que é a PA12. Esta última, como já era esperado apresentou um bom escoamento caracterizado pela PH de 1,15. Já a alumina, com PH = 1,45, apresenta um escoamento pobre (ABDULLAH; GELDART, 1999). A explicação do fato das partículas revestidas exibirem um escoamento inferior ao da PA12, se deve a presença de agregados com formatos não esféricos no material os quais podem ser verificados na micrografia da Figura 32c. Esta constatação pode ser confirmada também pelo índice de esferodização (Ψ) proposto por Zou e Yu (1996), que quantifica a similaridade entre o formado de uma partícula qualquer com uma esfera. Neste trabalho os autores correlacionaram a esferodicidade com a proporção de Hausner, sendo representada pela equação: $PH = 1{,}478 \times 10^{-0{,}136\Psi}$. Segundo os autores quanto menor a PH maior será a esferodicidade e melhor será a fluidez do material (ZOU; YU, 1996).

Por fim, como última propriedade extrínseca do material calculou-se segundo a norma ASTM B213 o ângulo de repouso da partícula revestida e das matérias primas, PA12 e alumina. Os valores obtidos encontram-se apresentados na terceira coluna da Tabela 7. Utilizando a classificação proposta por Abdullah, Geldart (1999) na Tabela 3, verificou-se que a partícula revestida, com ângulo de repouso de 33°, possui boa fluidez e a PA12, com ângulo de 29°, apresenta uma fluidez excelente. Por apresentarem perfis granulométricos similares e mesma umidade, a diferença entre os ângulos de repouso dos dois materiais está no formato de suas partículas. Esta afirmação pode ser confirmada pelas micrografias apresentadas nas Figuras 32a e 32c. Pelo fato das partículas revestidas apresentarem boa fluidez, PH e esferodicidade adequadas, o seu comportamento na mesa de construção da impressora SLS foi similar ao verificado para a PA12.

A técnica SLS indireta de MA utilizada no presente trabalho promove em sua primeira etapa de fabricação a sinterização da fase polimérica (ZOCCA et al., 2015). Desta forma, para evitar distorções ou imprecisões geométricas nas peças produzidas é fundamental o conhecimento das temperaturas de cristalização e fusão do polímero utilizado no compósito (SHAHZAD et al., 2012). O conhecimento do comportamento térmico do polímero visa definir a janela de temperaturas ótimas para a correta operação do laser na impressora SLS. Neste contexto, diversos trabalhos definiram como condição térmica ideal a faixa de temperaturas localizada acima do ponto de transição vítrea (T_g) e abaixo da temperatura de fusão (T_F) (SHAHZAD et al., 2012; VAN DEN EYNDE; VERBELEN; VAN PUYVELDE, 2015;

SCHMID; AMADO; WEGENER, 2014). O comportamento térmico da PA12 e da partícula revestida foi determinado a partir da análise de DSC (Figura 34). Verifica-se para ambos os materiais a existência de picos distintos, referentes a transição vítrea e fusão comuns aos polímeros semicristalinos. Nota-se também que o pico de transição vítrea da partícula revestida apresenta uma temperatura de Tg superior e intensidade de leitura inferior à da PA12. Este comportamento se deve à presença da alumina no material, a qual atua como isolante, retardando assim o início da transição vítrea do material. A diferença de intensidade dos picos, verificada nas curvas de DSC entre a PA12 e a partícula revestida, está relacionada ao fato desta última possuir somente 30% m/m de fase polimérica, o que implica em uma menor leitura de intensidade quando comparada ao polímero puro (PA12). A presença da fase cerâmica na partícula revestida influenciou também a redução da temperatura do pico referente a fusão, devido a menor quantidade de polímero disponível para fundir. A transformação de fase ocorreu desta forma, ou seja, no início do pico da T_F da PA12.

Figura 34 - Análise de DSC para a PA12 e da partícula de alumina revestida com PA12



Fonte: Próprio do autor

A Tabela 8 apresenta os valores das temperaturas de recristalização e de fusão para a PA12 e para a partícula de alumina revestida, obtidas durante o ensaio de DSC. Segundo Shahzad et al (2012), para evitar distorções ou empenos das peças durante o processo de MA via SLS, é recomendável que a diferença entre as temperaturas de fusão e de recristalização seja superior a 5°C fato que caracteriza a maior cristalinidade do material (SHAHZAD et al., 2012). Esta condição foi atendida para a partícula de alumina revestida, que apresentou uma faixa entre a temperatura de recristalização e fusão de 22°C. Baseados nos processos de MA via SLS descritos na literatura, que empregam PA12 e utilizam uma temperatura de construção em torno de 180°C. Para a partícula de alumina revestida a temperatura de construção utilizada foi de 170°C (159 +22/2 = 170°C) tal valor, foi utilizado como parâmetro para a temperatura do leito de pó.

Tabela 8 - Temperaturas de cristalização e fusão para a PA12 e partícula de alumina revestida com PA12.

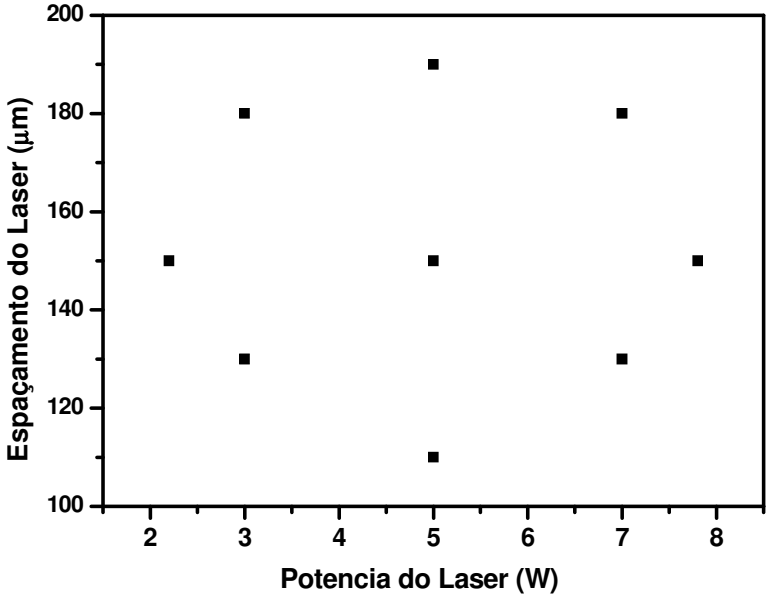
Material	**Temperaturas [°C]**	
	Recristalização (T_g)	**Fusão (T_F)**
PA12	148	190
Partícula de alumina revestida com PA12	159	181

Fonte: Próprio do autor

4.2 Parametrização do Processo de SLS Indireto

A partícula de alumina revestida obtida via TIPS apresentou boa fluidez na mesa de construção da impressora SLS. Para definir os parâmetros de operação do processo de manufatura aditiva via SLS Indireta, utilizou-se um Planejamento de Experimentos do tipo estrela, com composto central, para definir os parâmetros. Como informado no item 3.2.2 os parâmetros variados foram a potência do Laser e o espaçamento entre feixe. A Figura 35 apresenta os parâmetros variados no presente estudo. O objetivo da realização do Planejamento de Experimentos é definir, a partir das respostas obtidas nos ensaios físicos, a condição ótima de operação da impressora SLS para a partícula de alumina revestida com PA12.

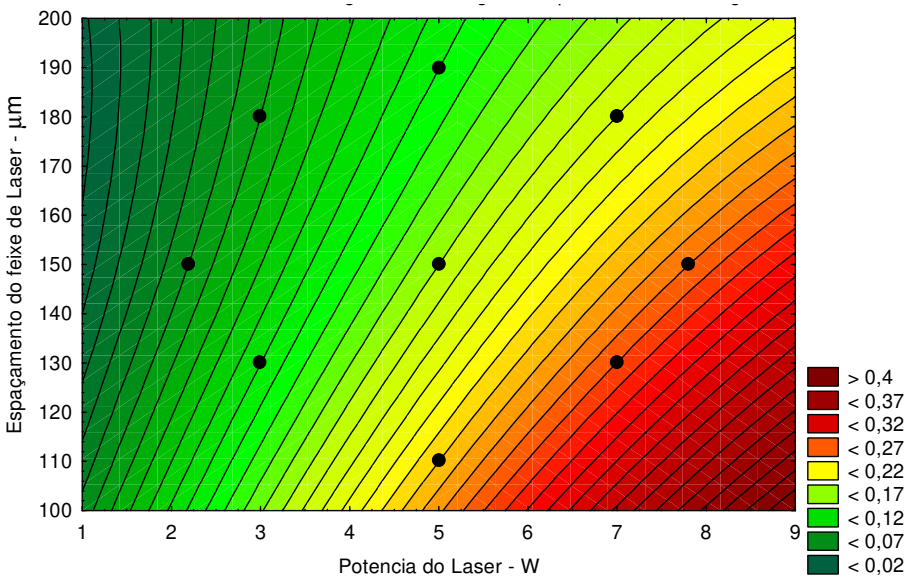
Figura 35 - Representação gráfica dos parâmetros variados no Planejamento de Experimentos



Fonte: Próprio do autor

No estudo para definir o ponto ótimo de operação da impressora SLS, primeiramente foi calculada, a partir da Equação (1), a densidade de energia (J/mm³) envolvida com a variação dos parâmetros. A Tabela 9 apresenta a densidade de energia envolvida para cada amostra e a Figura 36 mostra a alocação dos pontos de cada ensaio em uma superfície com as faixas de densidade de energia.

Figura 36 - Alocação dos pontos de cada ensaio em uma superfície com as faixas de densidade de energia.



Fonte: Próprio do autor

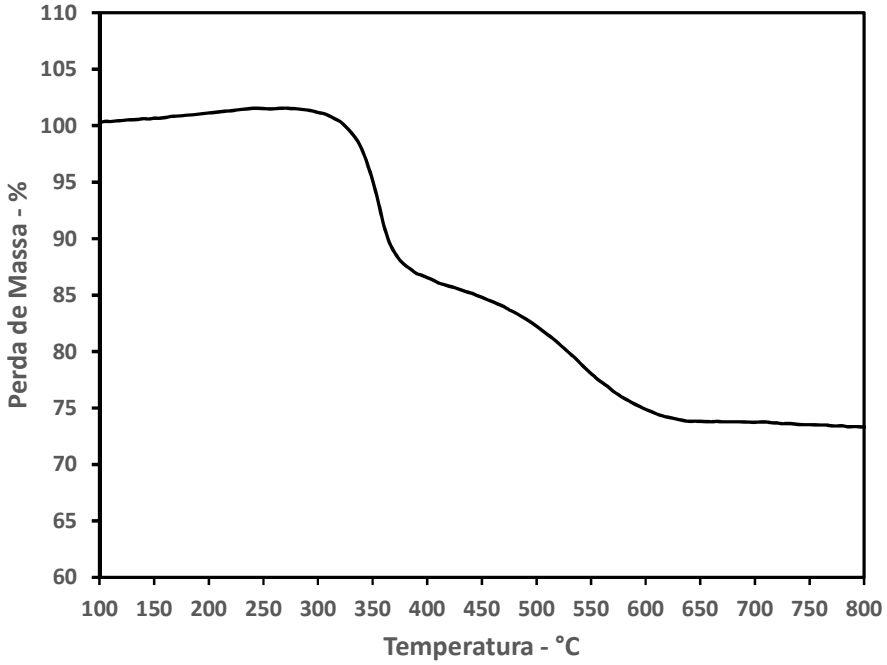
Tabela 9 - Densidade de energia envolvida para cada amostra

Amostra	Potência do Laser [W]	Espaçamento do Feixe do Laser [μm]	Densidade de energia [J/mm³]
W7,8SFSS150	7,8	150	0,26
W5,0SFSS110	5,0	110	0,23
W5,0SFSS190	5,0	190	0,13
W2,2SFSS150	2,2	150	0,07
W5,0SFSS150	5,0	150	0,17
W3,0SFSS130	3,0	130	0,12
W7,0SFSS130	7,0	130	0,27
W3,0SFSS180	3,0	180	0,08
W7,0SFSS180	7,0	180	0,19

Fonte: Próprio do autor

A segunda etapa do processo SLS indireto refere-se à remoção da fase polimérica e, posteriormente, à sinterização da peça final (ZOCCA et al., 2015). Nesta etapa, a extração do polímero deve ocorrer com taxas de aquecimento da ordem de 0,1 a 1,0°C/mim, de forma a evitar a ruptura e o surgimento de trincas na peça (SHAHZAD et al., 2012; LIU et al., 2014). A análise por termogravimetria do material identifica a perda de massa em função da temperatura. A curva de TG da partícula de alumina revestida com PA12, realizada com ar a uma taxa de aquecimento de 10°C/mim, está apresentada na Figura 37. Nesta curva verificou-se que a degradação da fração de PA12 iniciou em 300°C e finalizou em 600°C, comportamento similar ao encontrado por Shahzad et al (2012). Nota-se também a ocorrência de dois estágios de degradação, antes da completa remoção do polímero, sendo o primeiro entre 350 e 400°C e o segundo entre 500 e 600°C. Com base no comportamento da curva de TG do compósito, diversos autores propuseram como estratégia de remoção do polímero um primeiro estágio de aquecimento até 300ºC, com taxa de aquecimento de 4°C/min (LIU et al., 2014; YANG et al., 2003), seguido de um segundo estágio com aquecimento até 600°C, com taxa de aquecimento de 0,1°C/min (DECKERS et al., 2013; SHAHZAD et al., 2013; ZOCCA et al., 2015). Concluída a remoção da fração polimérica, a temperatura foi elevada até 1600°C, com uma taxa de aquecimento de 10ºC/min, para promover a sinterização da fase cerâmica (LIU et al., 2014; SHAHZAD et al., 2013).

Figura 37 - Análise de TG para a partícula de alumina revestida com PA12.



Fonte: Próprio do autor

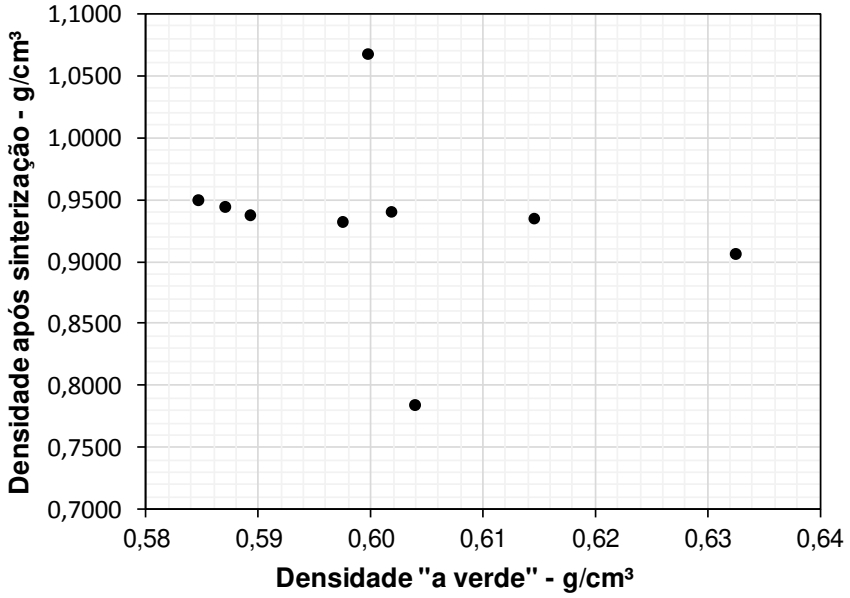
Após a confecção das peças por MA via SLS, foi aferido o dimensional e a massa das peças para verificar a densidade do material a verde. Seguidamente a esta quantificação, as amostras foram sinterizadas, sendo novamente conferido o dimensional e a massa das peças. A Tabela 10 apresenta os dados relativos as densidades das peças verdes (obtidas após a impressão SLS) e a densidade após sinterização. Pelos dados apresentados se verifica um comportamento diretamente proporcional entre a densidade a verde e a densidade após sinterização. Tal constatação pode ser verificada na Figura 38 que correlaciona a densidade a verde com a densidade após sinterização, mostrando que peças obtidas após a SLS com maior densidade produzirão após a sinterização corpos com densidade também elevada. Esta mesma conclusão foi obtida no trabalho de Shahzad et al (2013a) que descreveu não só comportamento linear entre estas duas propriedades, mas também, propôs técnicas de infiltração por pressão com o objetivo de elevar a densidade verde da peça e obter por consequência objetos finais densos (SHAHZAD, 2013a). Nota-se pelo gráfico da Figura 38 e Tabela 10 que as amostras W5,0SFSS150 e W3,0SFSS180 apresentaram desvio acentuado o que indica a existência de erros experimentais devido a estes fatos os valores relativos a estes dois experimentos foram desconsiderados.

Tabela 10 - Densidade verde das peças antes do tratamento térmico e densidade aparente após tratamento térmico.

Amostra	Densidade de energia [J/mm³]	Densidade "verde" [g/cm³]	Densidade após sinterização [g/cm³]
W7,8SFSS150	0,26	0,6325	0,9058
W5,0SFSS110	0,23	0,5974	0,9315
W5,0SFSS190	0,13	0,5997	1,0679
W2,2SFSS150	0,07	0,5845	0,9489
W5,0SFSS150	0,17	0,6145	0,9345
W3,0SFSS130	0,12	0,5892	0,9370
W7,0SFSS130	0,27	0,6018	0,9400
W3,0SFSS180	0,08	0,6038	0,7839
W7,0SFSS180	0,19	0,5870	0,9442

Fonte: Próprio do autor

Figura 38 – Relação entre a densidade a verde e densidade após sinterização

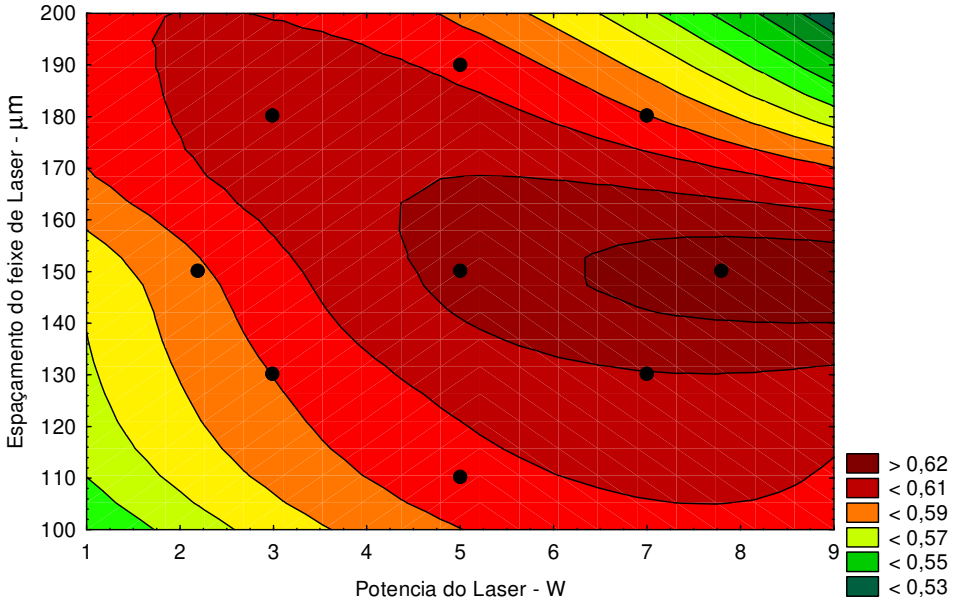


Fonte: Próprio do autor

A poliamida ao ser extraída durante a etapa de tratamento térmico deixa na microestrutura da peça vazios que contribuem para uma macro porosidade (DECKERS et al., 2013). A existência de macro e giga poros na microestrutura do material é benéfica em se tratando de suporte catalítico (TWIGG; RICHARDSON, 1995; RICHARDSON; PENG; REMUE, 2000). Contudo, necessita-se que a peça final, após sinterização, apresente resistência mecânica capaz de suportar os elevados gradientes de pressão e temperatura ocorridos durante a decomposição

do propelente em seu interior (MAIA, 2012). Nos materiais cerâmicos, as propriedades mecânicas se correlacionam linearmente com as taxas de sinterização e densificação. Neste aspecto, peças a verde com maiores densidades apresentarão taxas de densificação e sinterização maiores e por consequência melhores propriedades mecânicas (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1975). A Figura 39 mostra a curva de superfície de resposta entre a potência do laser e o espaçamento para as faixas de densidade verde. Verifica-se através da Figura 39 que a região com potência superior a 5W e espaçamento de 150 µm apresentou densidade verde maior que produzirão por consequência, peças finais mais densas e com melhores propriedades mecânicas.

Figura 39 - Densidade a verde das peças obtidas após a impressão SLS



Fonte: Próprio do autor

A partir da análise dimensional nas peças obtidas pela MA via SLS, antes e após a sinterização, foi possível determinar a taxa de retração volumétrica de cada amostra. A Tabela 11 apresenta a retração volumétrica das amostras ensaiadas, verifica, o valor de 54,08% como sendo o menor valor encontrado. Esta mesma peça apresentou uma das maiores densidades a verde ficando em 0,6145 g/cm³. Partindo da condição de que todas as peças fabricadas pela impressora SLS utilizaram o mesmo material composto de 60% em volume de poliamida e 40% em volume de alumina, pode-se concluir que um material com retração volumétrica de 54% possui maior porosidade (macro e giga poros) do que outro com retração

volumétrica de 59% (LIU et al., 2014). Neste sentido, a condição de equilíbrio entre a densidade a verde, que favorece as propriedades mecânicas, e a retração volumétrica, que se correlaciona com a porosidade, está em maximizar a primeira e reduzir a segunda.

Tabela 11 - Retrações volumétricas das amostras.

Amostra	Densidade de energia [J/mm³]	Retração Volumétrica [%]
W7,8SFSS150	0,26	55,64
W5,0SFSS110	0,23	57,81
W5,0SFSS190	0,13	56,46
W2,2SFSS150	0,07	59,94
W5,0SFSS150	0,17	54,08
W3,0SFSS130	0,12	56,81
W7,0SFSS130	0,27	57,06
W3,0SFSS180	0,08	57,46
W7,0SFSS180	0,19	56,00

Fonte: Próprio do autor

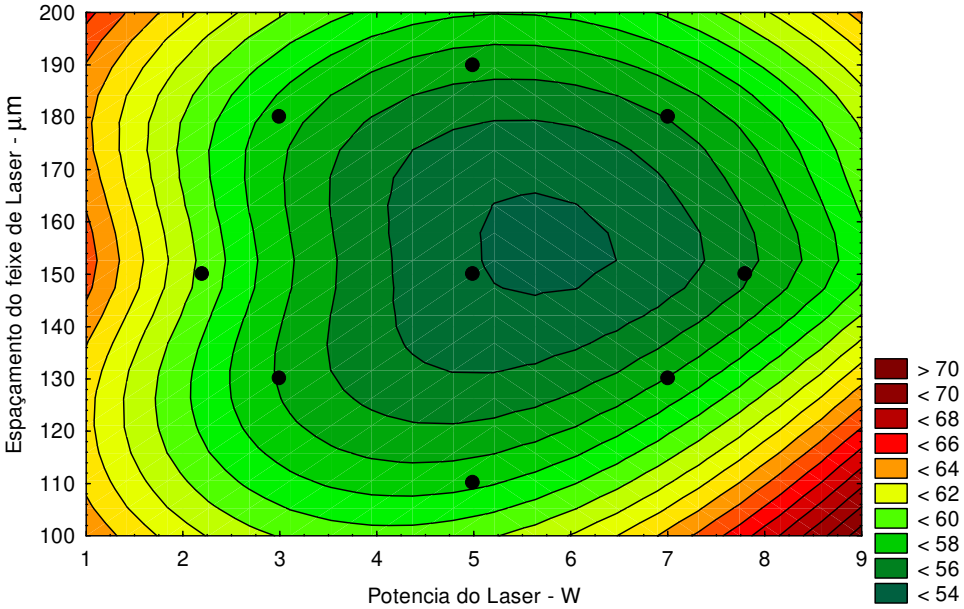
A Figura 40 apresentam os resultados da retração volumétrica das amostras ensaiadas. Verifica-se, pelos dados, que os menores índices de retração volumétrica foram obtidos com potência de laser de 5 W e espaçamento de 150 µm e densidade de energia de 0,17 J/mm³.

Como caracterização dos corpos de prova obtidos nas diferentes condições de operação da impressora SLS analisou-se também a porosidade das peças após sinterização a 1600°C. Os valores referentes a porosidade se encontram apresentados na Tabela 12. Embora tenha ocorrido uma elevada retração volumétrica nas peças (> 50%) a porosidade total se apresenta elevada (> 60%). Em termos de porosidade, esta característica, torna a estrutura dos corpos de prova obtidos após sinterização similares as espumas cerâmicas utilizadas em suportes catalíticos (TWIGG; RICHARDSON, 1995).

A partir destes resultados foi possível definir uma condição otimizada para operação do processo de manufatura aditiva via SLS indireta aplicada a partícula de alumina revestida com PA12. Esta parametrização foi definida se baseando na condição de a maior densidade a verde e a menor retração volumétrica. A amostra que atendeu esta otimização foi a W5,0SFSS150, cujas variáveis foram potência

do laser de 5,0 W e espaçamento do feixe de laser de 150 µm. Esta peça foi fabricada pela impressora SLS a partir de uma densidade de energia da ordem de 0,17 J/mm³ obtendo densidade a verde de 0,6145 g/cm³ e retração volumétrica de 54,08%. Salienta-se que a potência do laser apresentada neste estudo se refere ao valor utilizado no setup da impressora sinterstation 2000. Futuras aplicações em outras impressoras SLS deverão ser corrigidas conforme orientação do fabricante.

Figura 40 - Retração volumétrica das peças após sinterização.



Fonte: Próprio do autor

Tabela 12 - Porosidade das peças após sinterização

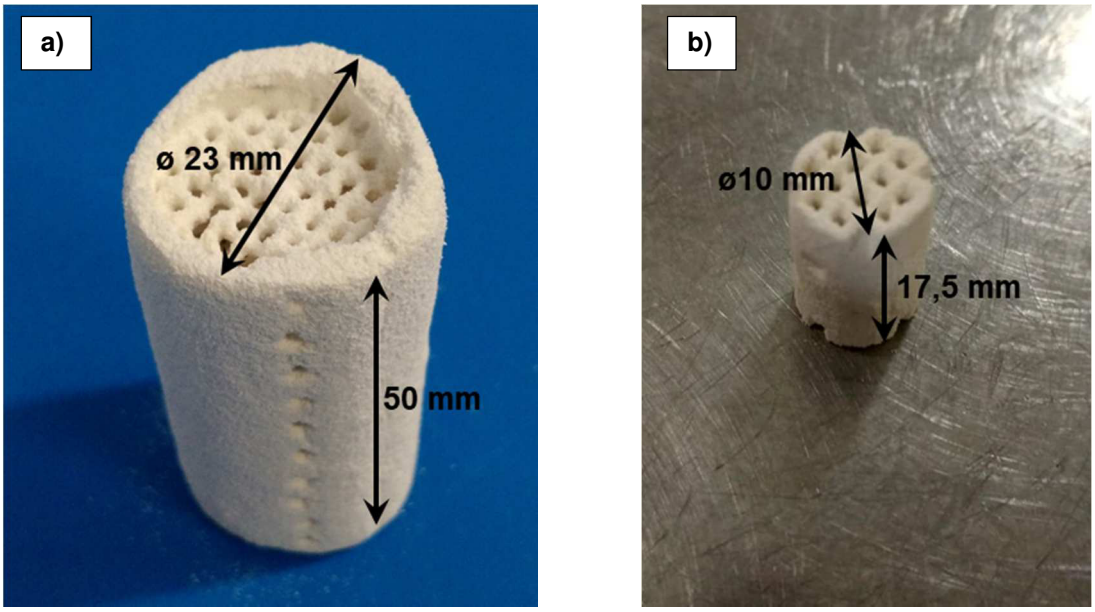
Amostra	Densidade de energia [J/mm³]	Porosidade total [%]
W7,8SFSS150	0,26	65,55
W5,0SFSS110	0,23	64,31
W5,0SFSS190	0,13	67,08
W2,2SFSS150	0,07	73,95
W5,0SFSS150	0,17	65,40
W3,0SFSS130	0,12	72,95
W7,0SFSS130	0,27	73,08
W3,0SFSS180	0,08	65,20
W7,0SFSS180	0,19	66,17

Fonte: Próprio do autor

4.3 Manufatura Aditiva via SLS do Monólito

Durante a construção dos monólitos, o pó apresentou o mesmo comportamento de fluidez e compactação verificado na etapa de fabricação dos corpos de prova. Esta característica demostra que a partícula de alumina revestida com PA12 não sofreu degradação térmica após a primeira bateria de ensaios de MA via SLS, sendo o mesmo também verificado por (SHAHZAD, 2013a). Os monólitos obtidos após a SLS estão representados nas fotos apresentadas na Figura 41. Foram produzidos monólitos compatíveis com o propulsor de 2N e monólitos menores para análise e desenvolvimento do revestimento.

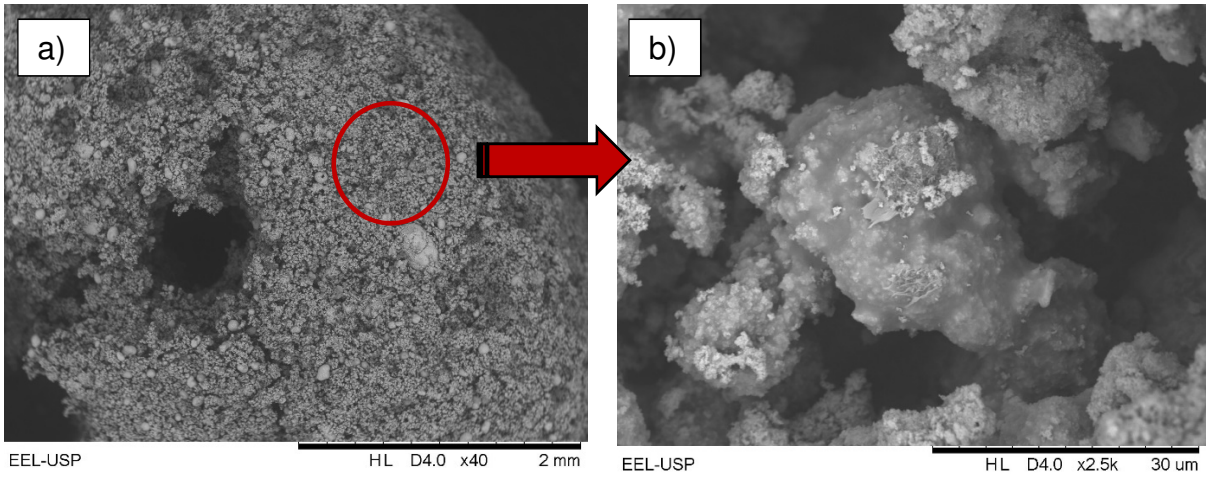
Figura 41 - Monólitos obtidos após a etapa de MA via SLS – Indireto



Fonte: Próprio do autor
Notas: a) Monólito a ser utilizado no propulsor de 2N;
b) Monólito utilizado para as análises e desenvolvimento do revestimento.

A Figura 42 exibe as micrografias obtidas por MEV de em um monólito após confeccionado pela impressora SLS (condição a verde). Verifica-se na Figura 35b a existência da formação de pescoço nas partículas do compósito, evidenciando a eficiência da técnica em formar peças utilizando a energia do laser. Esta etapa foi fundamental neste trabalho, pois conferiu resistência mecânica a peça verde, possibilitando o manuseio da peça, principalmente na retirada do pó remanescente do interior do monólito.

Figura 42 - Micrografia do monólito após a impressora SLS



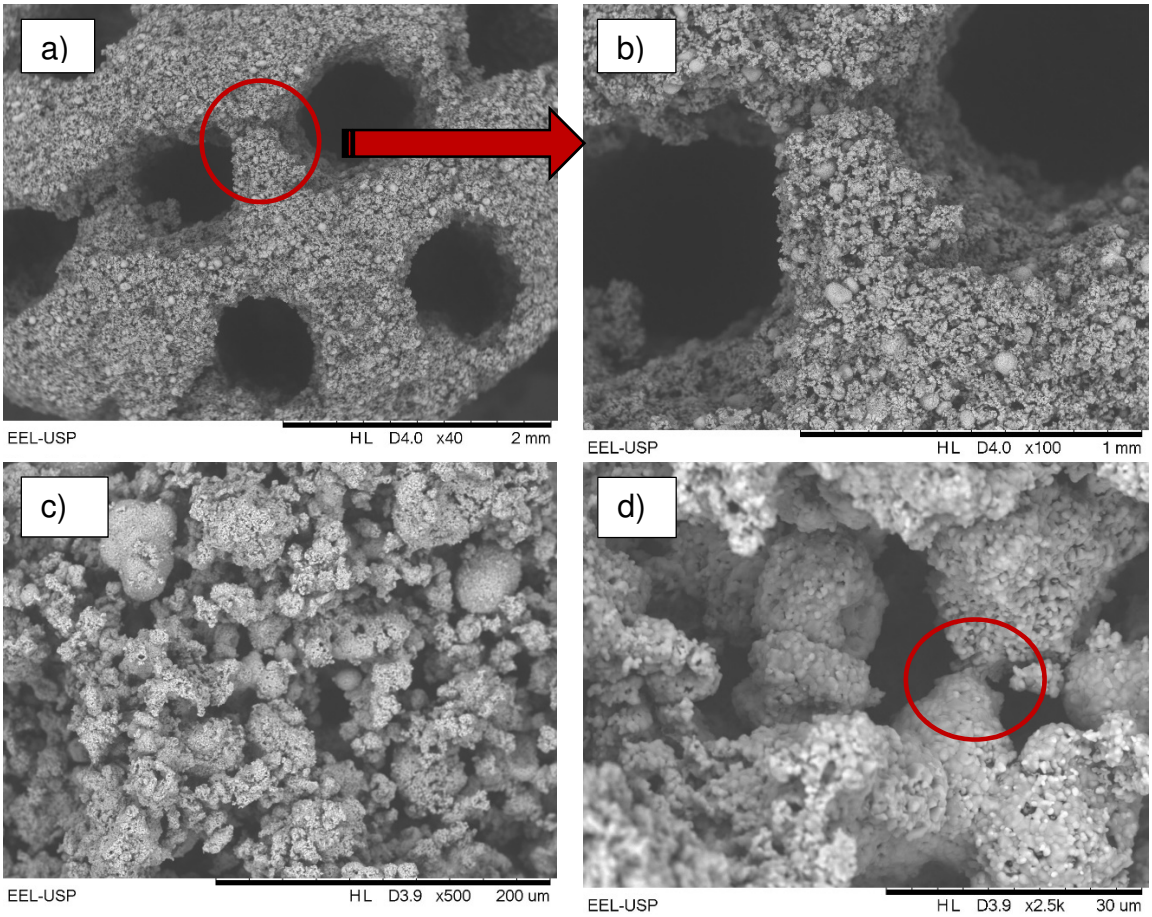
Fonte: Próprio do autor
Notas: a) Magnificação de 40X;
b) Magnificação de 2.500X.

Neste processo, promoveu-se primeiramente a degradação térmica da PA12 de forma lenta, possibilitando assim a saída dos vapores e gases provenientes da reação de degradação, sem incremento de pressão interna na estrutura da peça. Na segunda etapa após a volatilização da fase polimérica, a condição de tratamento térmico foi alterada para atingir a temperatura de sinterização de forma rápida, com taxa de aquecimento da ordem de 10°C/min. Tal fato, permitiu que fossem alcançadas temperaturas de sinterização e formação de pescoço, estruturando a peça e impedindo seu colapso. Esta mesma técnica foi utilizada nos trabalhos de (SHAHZAD, 2013b; LIU et al., 2014) e (DU et al., 2015). A Figura 43 apresenta as micrografias obtidas por MEV, em quatro magnificações diferentes, do monólito após o tratamento térmico e sinterização a 1600°C. Verificou-se que as peças cerâmicas, após o tratamento térmico, estavam íntegras e não apresentavam trincas ou fissuras visíveis. Este fato se deve as condições do tratamento térmico.

Verifica-se pelas micrografias dois fatos: o primeiro referente a sinterização cerâmica que está comprovada pela formação dos pescoços entre grãos (Figura 43d). O segundo, refere-se a rede de vazios e macro poros remanescentes na microestrutura, devido a extração da PA12. Esta porosidade foi também verificada no item anterior deste trabalho e se encontra acima de 65%. Tal característica favorece as etapas de revestimento e impregnação da fase ativa. Entretanto, a principal função desta rede de poros, para o caso específico como catalisador para decomposição de propelente, será em atuar como canais para a difusão de

reagentes e de gases oriundos da reação. Este meio poroso tende a facilitar o escoamento do propelente até os sítios ativos, como também, a liberação dos gases provenientes da decomposição catalítica.

Figura 43 - Micrografias do monólito após o tratamento térmico e sinterização a 1600°C



Fonte: Próprio do autor
Notas: a) Magnificação de 40X;
b) Magnificação de 100X;
c) Magnificação de 500X;
d) Magnificação de 2.500X.

As dimensões dos monólitos obtidos após a sinterização foram medidas de forma a verificar a retração ocorrida no processo. A Tabela 13 descreve o dimensional das peças na condição a verde e após sinterização. Observou-se retrações da mesma ordem as obtidas no item 4.2, confirmando assim a repetibilidade do processo de MA via SLS indireta. A Figura 44 apresenta de forma ilustrativa a retração entre uma peça a verde “a)” e após sinterização “b)”. Retrações similares também foram encontradas por Liu et al. (2014). Após o tratamento térmico dos monólitos, foi iniciado o desenvolvimento do processo de revestimento a ser utilizado, com o objetivo de elevar a superfície específica do

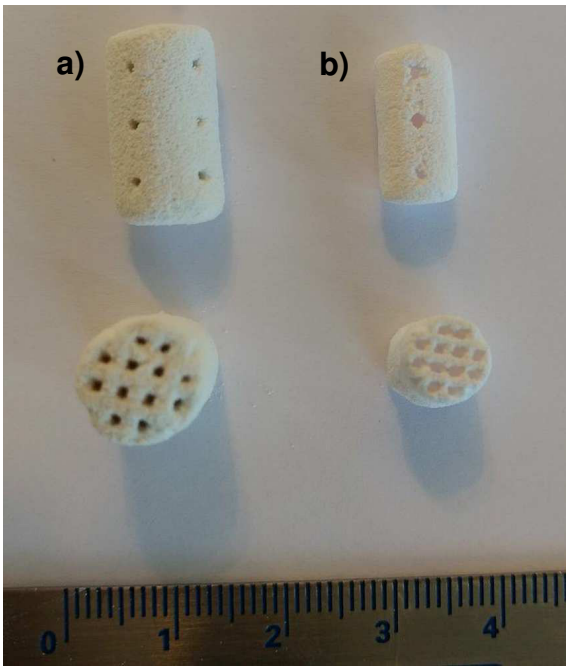
monolítico. No presente trabalho não foi feita a caracterização mecânicas das peças sinterizadas pois, objetivava-se evidenciar e caracterizar na tese o emprego da MA via SLS em obter de catalizadores monolíticos bem como sua performance química. Desta forma, a caracterização mecânica dos monólitos sinterizados será objeto de trabalhos futuros.

Tabela 13 - Dimensões dos monólitos na condição a verde obtidas pela impressora SLS e após tratamento térmico e sinterização.

		Dimensão [mm]		**Retração Volumétrica [%]**
		A verde	**Sinterizada**	
Monólito Menor	Diâmetro	10,3	7,3	62,18
	Comprimento	17,4	13,1	
Monólito Maior	Diâmetro	23,1	16,2	63,56
	Comprimento	49,8	36,9	

Fonte: Próprio do autor

Figura 44 - Variação dimensional dos monólitos



Fonte: Próprio do autor
Notas: a) Após impressão SLS condição “a verde”;
b) Após tratamento térmico e sinterização.

4.4 Desenvolvimento do Revestimento do Monólito

Para elevar a superfície específica e porosidade do monólito de alumina após a sinterização foi necessário promover um recobrimento (revestimento) com pseudo-boemita. O desenvolvimento deste revestimento foi baseado em diversos trabalhos (RICHARDSON; PENG; REMUE, 2000; AMARIEI et al., 2010; BATONNEAU et al., 2014) e (NIJHUIS et al., 2001a). Tendo como base estas referências bibliográficas definiram-se sete formulações de revestimento, conforme descrito no item 3.2.4.

Pode-se observar que dos valores de viscosidade apresentados na Tabela 14 que das sete formulações propostas, somente quatro apresentaram viscosidade inferior a 200 cP. Isso descartaria as três suspensões mais viscosas, pois segundo Nijhuis et al (2001a) uma das principais propriedades da suspensão de revestimento refere-se à viscosidade não podendo ultrapassar o limite de 200 cP. Tal limitação diz respeito a espessura recoberta no monólito. Suspensões com viscosidades superiores ao limite informado tendem a formar camadas mais espessas reduzindo-se a área livre frontal do monólito fato que provoca alteração na velocidade de escoamento e elevação da perda de carga (CORMING INCORPORATED, 1994).

Entretanto, prosseguiu-se o estudo sobre o revestimento com todas as sete formulações, afim de verificar o ganho de massa e de superfície específica nos materiais.

A Tabela 14 também apresenta os dados referentes a massa impregnada e a superfície específica obtida para cada formulação testada. A título de comparação, é apresentado também na Tabela 14 a medida de superfície específica do monólito antes de ser revestido. A partir dos resultados de superfície específica, viscosidade da formulação, aspecto físico dos monólitos recobertos e massa impregnada foi possível definir a formulação de revestimento adequada para ser empregada nos monólitos.

Analisando os dados apresentados na Tabela 14, verifica-se uma correlação diretamente proporcional entre o teor de pseudo-boemita com a porcentagem impregnada e com a superfície específica. Tal fato também foi evidenciado no trabalho de Amrousse, R. et al (2010). Embora os resultados das formulações W80/20; W50/50 e W20/80, em termos de massa impregnada e superfície

específica, tenham sido satisfatórios, tais formulações apresentaram viscosidade superior a 200 cP. Como comentado anteriormente, tal fato ocasionou entupimento dos vazios criados na estrutura do monólito produzidos pela MA via SLS. Isto inviabilizou a aplicação destes monólitos como suporte catalítico e, por consequência, a utilização das formulações W80/20; W50/50 e W20/80.

Tabela 14 - Viscosidade, massa impregnada e superfície específica de cada formulação testada

Formulação	Massa Impregnada [%]	Massa de pseudo-boemita na formulação [g]	Superfície específica [m²/g]	Viscosidade [cP]
Monólito	--	--	0,04	--
W100/0	2,96	0,00	8,52	4
W90/10	7,10	4,00	19,43	88
W80/20	7,26	8,00	22,40	1000
W50/50	10,56	20,00	27,89	3000
W20/80	14,67	32,00	31,50	850
W10/90	14,84	36,00	36,24	15
W0/100	12,65	40,00	37,34	10

Fonte: Próprio do autor

A formulação W0/100, após a calcinação, apresentou baixa aderência a superfície do monólito, formando escamação do recobrimento, bem como trincas e fissuras. Devido à baixa coesão de ligação entre a formulação W0/100 e o material do monólito, também foi descartada esta formulação como opção de revestimento.

Com baixa massa impregnada e deduzida superfície específica optou-se por excluir a formulação W100/0 como opção de recobrimento do monólito.

Portanto, das sete formulações testadas somente duas, a saber, a W90/10 e a W10/90, apresentaram características adequadas para serem empregadas como revestimento.

Somente com as formulações (W90/10 e W10/90), foram realizados o segundo e terceiro recobrimento nos monólitos. Em cada uma das etapas de recobrimento, foram acompanhados os ganhos de massa impregnada, bem como o aumento de superfície específica. A Tabela 15 apresenta os ganhos de massa impregnada e superfície específica relativos ao primeiro, segundo e terceiro recobrimento, com as formulações W90/10 e W10/90. Verifica-se que a formulação

W10/90 possui uma quantidade de massa de impregnada superior à formulação W90/10, incrementando consequentemente a superfície específica do material.

Segundo Richardson, J. T. et al (2000) e Beausergneur, P. et al (1994), suspensões com quantidades de pseudo-boemita superiores as de nitrato de alumínio, tendem a formar recobrimentos mais espessos, porém com menor energia de ligação entre a camada de revestimento e o substrato (RICHARDSON; PENG; REMUE, 2000)(BEAUSEIGNEUR, PATRICIA et al., 1994).

Tabela 15 - Massa impregnada acumulada e superfície específica obtidas durante a execução das três etapas de revestimento para as formulações W90/10 e W10/90

	Formulações			
	W90/10		**W10/90**	
	Massa impregnada [%]	**Superfície específica [m²/g]**	**Massa impregnada [%]**	**Superfície específica [m²/g]**
1º - revestimento	7,16	19,43	16,15	36,24
2º - revestimento	12,32	28,51	25,44	60,90
3º - revestimento	18,00	40,27	34,75	70,08

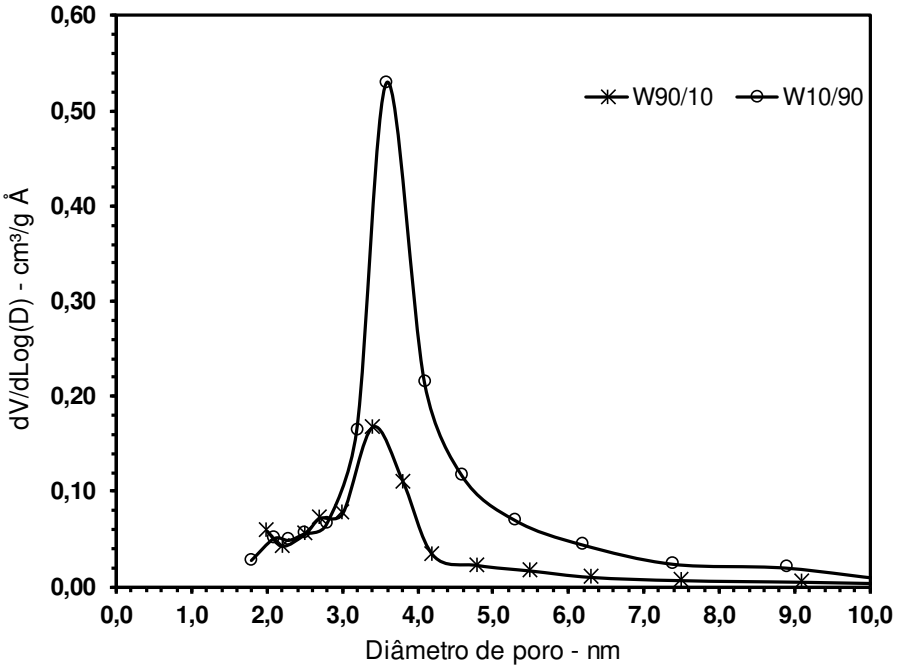
Fonte: Próprio do autor

Com o intuito de elucidar a escolha da formulação de revestimento, analisou-se também a distribuição de poros dos monólitos impregnados com as suspensões W90/10 s W10/90. As curvas de distribuição dos poros das formulações W90/10 e W10/90 é apresentada na Figura 45. Pode-se observar que a formulação W10/90 apresentou um maior volume de poros e, consecutivamente, maior superfície específica do que a formulação W90/10. Isso era previsível, uma vez que a primeira possui em sua composição maior quantidade de pseudo-boemita. Vale lembrar que estes resultados foram bastante similares aos obtidos por Richardson et al (2000) que utilizou um revestimento de nitrato de alumínio com pseudo-boemita em espumas cerâmicas empregadas como suporte catalítico.

A Figura 46a apresenta a micrografia do monólito com o 1º revestimento da formulação W90/10 e a Figura 46b a micrografia do monólito com o 1º revestimento da formulação W10/90. Verificou-se pelas imagens a grande distinção entre a forma de recobrimento promovida pelas duas formulações. Na micrografia da Figura 46a a deposição de material se deu nos poros do substrato, não sendo possível

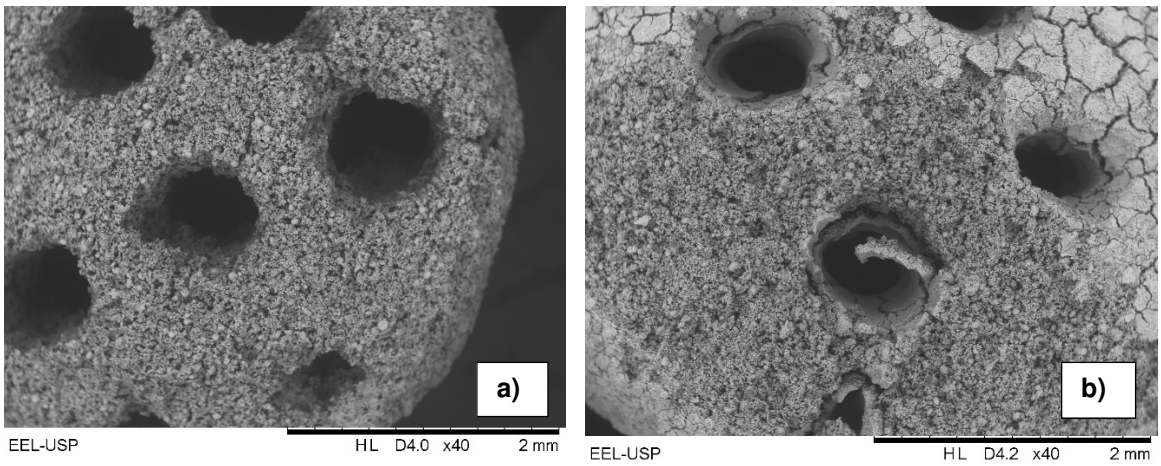
identificá-lo. Já a micrografia apresentada na Figura 46b, se verifica, que a deposição do revestimento ocorreu na superfície do substrato por meio de uma camada que provocou o fechamento de poros.

Figura 45 - Curva de distribuição de poros após aplicação do 3º revestimento nos monólitos



Fonte: Próprio do autor

Figura 46 - Micrografias dos monólitos



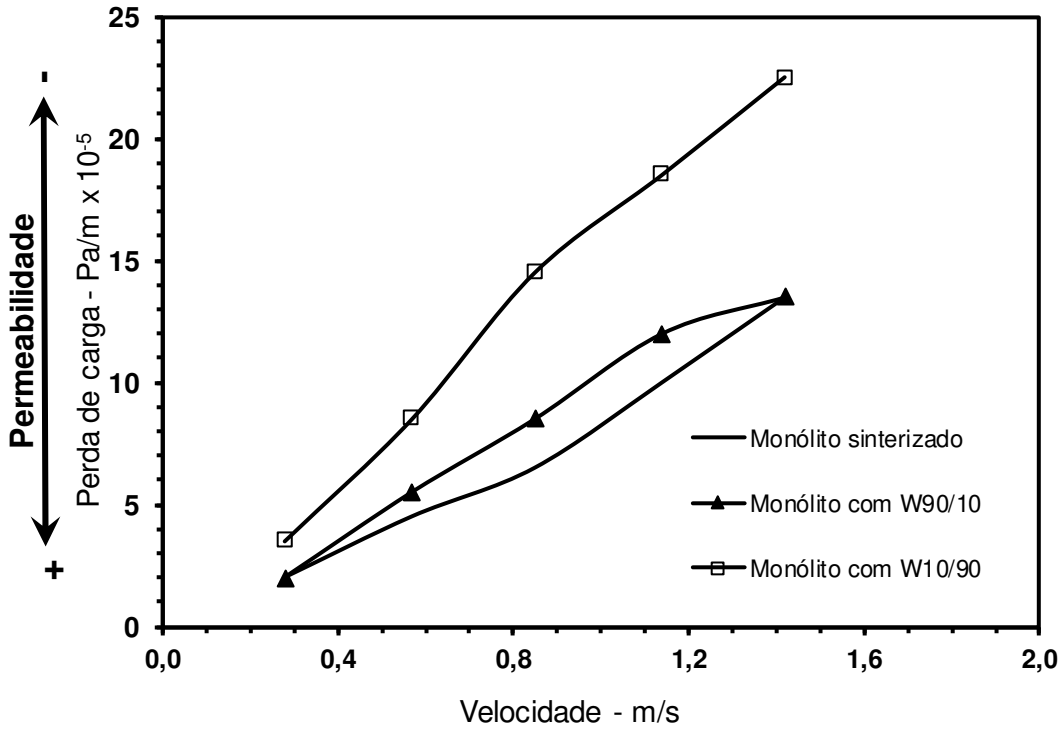
Fonte: Próprio do autor
Notas: a) Monólito com washrevestimento W90/10;
b) Monólito com o washrevestimento W10/90.

Segundo Nijhuis et al (2001a), trata-se de sistemas distintos de revestimento. Neste aspecto, o recobrimento que utilizou a formulação W90/10 empregou a técnica de preenchimento de poro (*pore-filling-coating*) via sol gel. Esta técnica

possui como característica uma elevada dispersão e uma alta afinidade química com a matriz porosa, resultando em uma impregnação homogênea, fortemente ligada ao substrato (NIJHUIS et al., 2001a). No caso da segunda formulação, a suspensão W10/90 apresentou outro sistema de impregnação, conhecido como recobrimento por lama (*slurry-coating*). Esta técnica se caracteriza por utilizar suspensões com partículas grandes (da ordem de micrometros), que se depositam na superfície da matriz porosa. Esta técnica promove uma elevada massa impregnada, o que incrementa a superfície específica do material. Entretanto, possui baixa interação química com a matriz, fato que causa uma fraca ligação entre o revestimento e o substrato.

Como etapa final da escolha da formulação do revestimento, foi realizado um ensaio com o objetivo de medir a perda de carga decorrente do escoamento de ar comprimido (permeabilidade) através do monólito recoberto com três revestimentos. A Figura 47 apresenta um gráfico que correlaciona a perda de carga com a velocidade de escoamento.

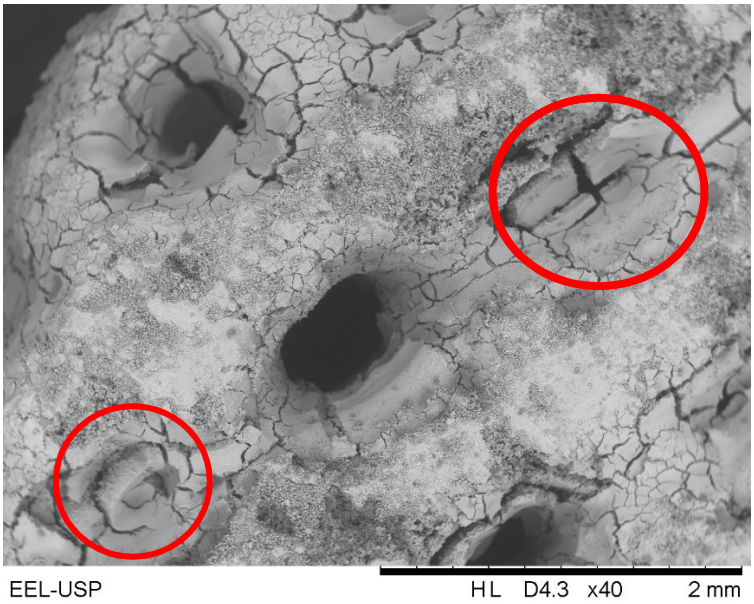
Figura 47 - Perda de carga devido ao escoamento de ar comprimido através do monólito



Fonte: Próprio do autor

Os materiais analisados neste ensaio foram o monólito sinterizado (sem revestimento) e os monólitos que receberam revestimento W90/10 e W10/90. Verifica-se que a perda de carga do monólito com a formulação W90/10 é similar a do monólito sinterizado que não recebeu recobrimento. Pode-se afirmar que a formulação W90/10, por ter ocorrido via recobrimento de poro, não apresentou restrição significativa ou entupimento dos vazios criados na estrutura produzidos MA via SLS. Ao analisar a curva de perda de carga do monólito que recebeu o revestimento W10/90, verifica-se o entupimento dos vazios ocorrido durante o recobrimento por lama, elevando assim a perda de carga do sistema. O entupimento dos vazios criados na estrutura do monólito após a sinterização pode ser evidenciado na micrografia apresentada na Figura 48.

Figura 48 - Micrografia do monólito com poros entupidos após o 3º revestimento com a formulação W10/90



Fonte: Próprio do autor

A partir dos resultados obtidos pelos ensaios de perda de carga, microestrutural, porosimetria, superfície específica e massa impregnada, pode-se definir que a formulação W90/10 foi a mais interessante para gerar o revestimento no monólito. Embora esta formulação tenha apresentado uma superfície especifica e volume de poros inferiores a formulação W10/90, isso foi compensado pela baixa perda de carga e elevada afinidade química do revestimento com a matriz do monólito. Tal característica não foi encontrada no revestimento com formulação

W10/90, o qual apresentou perda de carga maior devido ao entupimento dos vazios e fissuras bem como descolamentos entre a camada revestida e a matriz do monólito. Esta condição torna o sistema instável, podendo colapsar com a passagem do propelente, o que o inviabiliza para aplicação aeroespacial, como suporte de catalisador para decomposição de monopropelente.

Com a formulação W90/10 foram preparados oito monólitos com três revestimento cada um. Estes monólitos recobertos foram utilizados na etapa seguinte de impregnação da fase ativa de cobalto e manganês.

4.5 Impregnação do Catalisador no Monólito

A Tabela 16 apresenta a massa impregnada da fase ativa nos monólitos após a calcinação a 900°C. Embora os monólitos utilizados não apresentassem elevada superfície específica e volume de poros, a quantidade de material depositado foi bastante expressiva. Tal fato mostra uma das peculiaridades do monólito obtido pela manufatura aditiva via SLS indireta, pois ao evaporar a poliamida durante a etapa de tratamento térmico, criou-se uma rede de macroporos que retém a solução no interior do monólito

Tabela 16 - Porcentagem mássica impregnada nos monólitos das soluções de cobalto e manganês estudadas.

Catalisadores	Porcentagem mássica impregnada da solução [%]
¼ (0,5Co/2,5Mn)	2,20
½ (0,5Co/2,5Mn)	5,29
1 (0,5/2,5Mn)	14,21
2 (0,5/2,5Mn)	24,18
3 (0,5/2,5Mn)	38,40

Fonte: Próprio do autor

Em seguida, os catalisadores monolíticos foram submetidos ao teste de gota para avaliar o efeito do teor da fase ativa no desempenho catalítico do material na decomposição do H_2O_2 concentrado. Paralelo ao teste da gota, foi realizada a caracterização do catalisador, a qual está detalhada no próximo item desta tese.

4.6 Caracterização do Catalisador Monolítico.

Os catalisadores monolíticos foram caracterizados por Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma (ICP-OES), Adsorção de Nitrogênio e Quimissorção de CO.

4.6.1 Análise por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma

A análise do teor de cobalto e manganês, por ICP-OES, foi realizada para todos os catalisadores estudados, com o objetivo de determinar os teores dos metais presentes na fase ativa impregnada nos suportes catalíticos.

A Tabela 17 apresenta os resultados dos teores de cobalto e manganês impregnados nos suportes catalíticos. Estas análises foram realizadas nos suportes catalíticos que receberam até três impregnações sucessivas da fase ativa, bem como naqueles que foram impregnados por imersão de uma única vez na solução impregnante diluída pela metade e quatro vezes.

Foi observado que, independentemente do número de impregnações, a razão molar cobalto/manganês (1/5) se manteve praticamente a mesma. Já o teor da fase ativa duplicou, respeitando a concentração dos íons metálicos da solução impregnante, isso quando efetuada apenas uma impregnação. No caso de 2 ou 3 impregnações sucessivas, não foi observada uma duplicação dos teores da fase ativa. Isso pode ter ocorrido, provavelmente, devido a elevada interação entre a fase ativa e o suporte. Nesta ótica, na segunda impregnação parte da superfície já estava ocupada pelos óxidos depositados na primeira impregnação, restando uma menor superfície para a ancoragem da fase ativa e, assim, sucessivamente.

Tabela 17 - Teores de cobalto e manganês nas amostras analisadas por ICP-IOES

Catalisador	Teor Mn [%]	Teor Co [%]	Teor fase ativa [%]
¼ (0,5Co/2,5Mn)	0,20	0,03	0,33
½ (0,5Co/2,5Mn)	0,41	0,06	0,67
1 (0,5Co/2,5Mn)	0,87	0,18	1,50
2 (0,5Co/2,5Mn)	1,36	0,28	2,35
3 (0,5Co/2,5Mn)	1,86	0,41	3,25

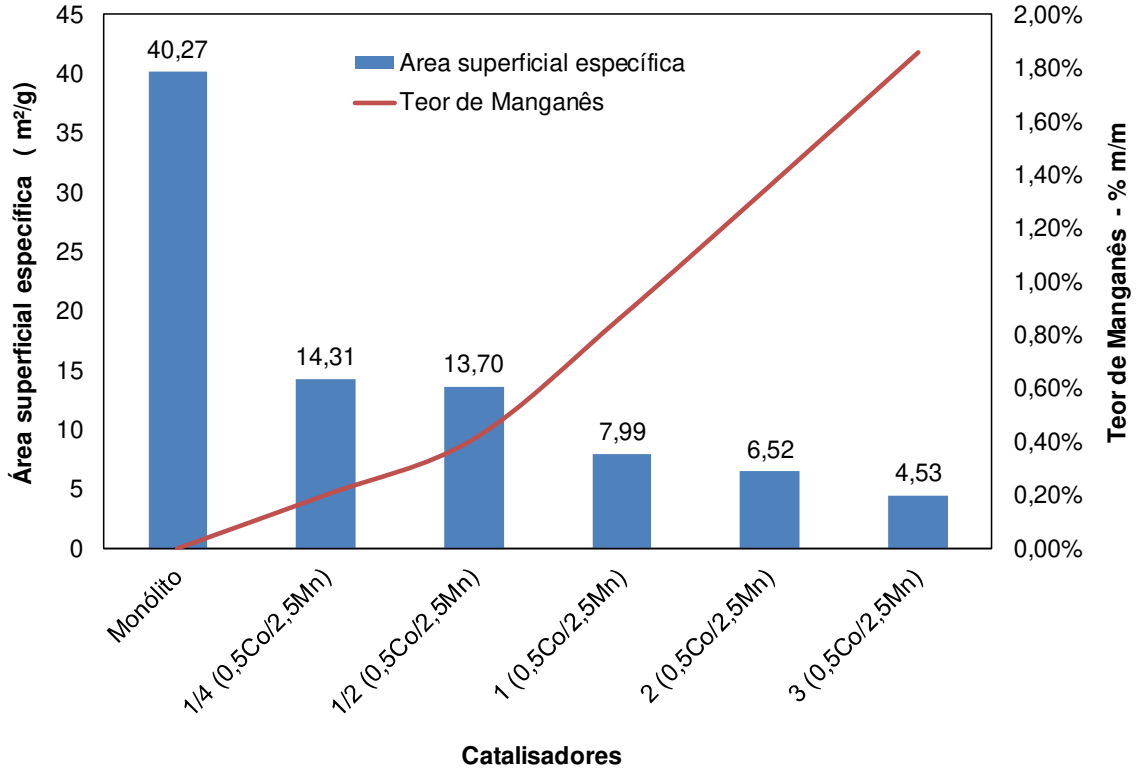
Fonte: Próprio do autor

Análises de XPS mostram que quando impregnado óxidos de cobalto e manganês, nestas proporções molares, sobre alumina, observa-se principalmente presença das espécies Co_2O_3 e Mn_2O_3 no catalisador (PEREIRA, 2017). Desta forma, é possível calcular o teor dos óxidos nos catalisadores. Assim, a Tabela 17 mostra os teores aproximados do óxido misto de cobalto e manganês nos catalisadores, podendo ser representado da seguinte maneira: 0,33% $Mn_{0,5}Co_{2,5}O_4/Al_2O_3$ para o catalisador que sofreu uma única impregnação ¼ (0,5Co/2,5Mn), imerso na solução contendo um quarto da concentração da fase ativa.

4.6.2 Análises por Adsorção de Nitrogênio

Pela análise de Adsorção de Nitrogênio, foi possível quantificar a área superficial específica dos catalisadores antes e após a etapa de impregnação da fase ativa. A Figura 49 apresenta os resultados de área superficial específica dos catalisadores.

Figura 49 - Área superficial específica dos catalisadores impregnados com a fase ativa de Cobalto e Manganês

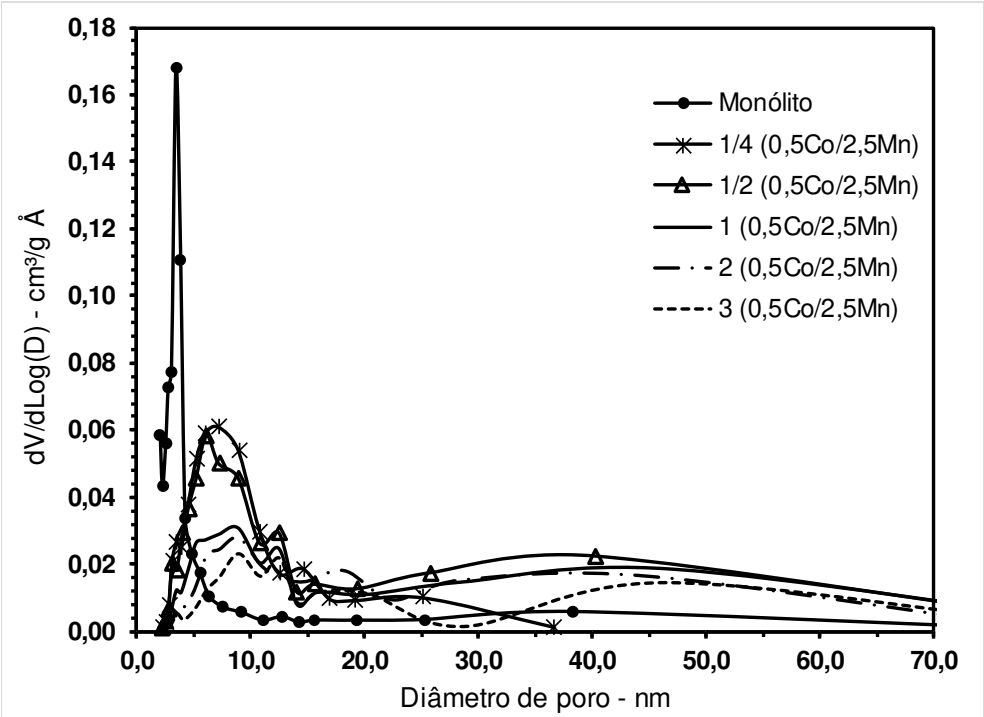


Fonte: Próprio do autor

Avaliando os resultados apresentados na Figura 49, pode-se observar uma redução na área superficial específica do suporte catalítico após a impregnação da fase ativa. Isto ocorre devido a dois fatores. Em parte, devido ao alto teor de manganês impregnado, cuja a mobilidade atômica é significativamente maior do que a do cobalto, possibilitando que o manganês se difunda para o interior dos poros do revestimento, por meio da rede de vacâncias criada pelas elevadas temperaturas de calcinação do material, reduzindo assim a área específica do catalisador (PEREIRA, 2017). O outro fator, refere-se ao número de impregnações. Neste caso, a área superficial específica tende a diminuir devido à sequência de tratamentos térmicos que o catalisador foi submetido. Estes tratamentos térmicos fornecem energia para a difusão dos átomos de regiões externas para o interior do material, sendo tal mobilidade acompanhada da redução da área.

Com o objetivo de esclarecer o comportamento da área superficial específica durante a impregnação da fase ativa, foi realizado um estudo sobre a evolução da distribuição do diâmetro de poros nos catalisadores. Este estudo está apresentado no gráfico da Figura 50, que correlaciona dV/d(logD) por diâmetro de poro segundo o método BJH (Barrett, Joyner e Halenda) durante a desorção de nitrogênio na análise.

Figura 50 - Distribuição dos poros em função do volume dessorvido segundo o método BHJ



Fonte: Próprio do autor

Segundo a curva de distribuição de poros exibida na Figura 43, pode-se observar uma variação no perfil de distribuição de poros dos catalisadores preparados. Primeiramente, observa-se que a impregnação de fase ativa elimina totalmente os microporos gerados pela adição do revestimento. Como a área superficial específica é influenciada fortemente pela presença de microporos, a oclusão destes provocou também a redução acentuada da área do material. Também pode ser observado uma geração de mesoporos entre 5 e 70 nm, principalmente com a adição da fase ativa em concentrações mais baixas. Com o aumento do teor da fase ativa impregnada no suporte, ocorre uma gradativa redução na mesoporosidade gerada. Pode-se ainda observar que esta redução é multimodal, provavelmente, devido a deposição de partículas de óxidos de cobalto e manganês nos macros e gigaporos criados pelo revestimento. Quanto maior é o teor de fase ativa impregnada menor será o volume mesoporoso e a área superficial do catalisador.

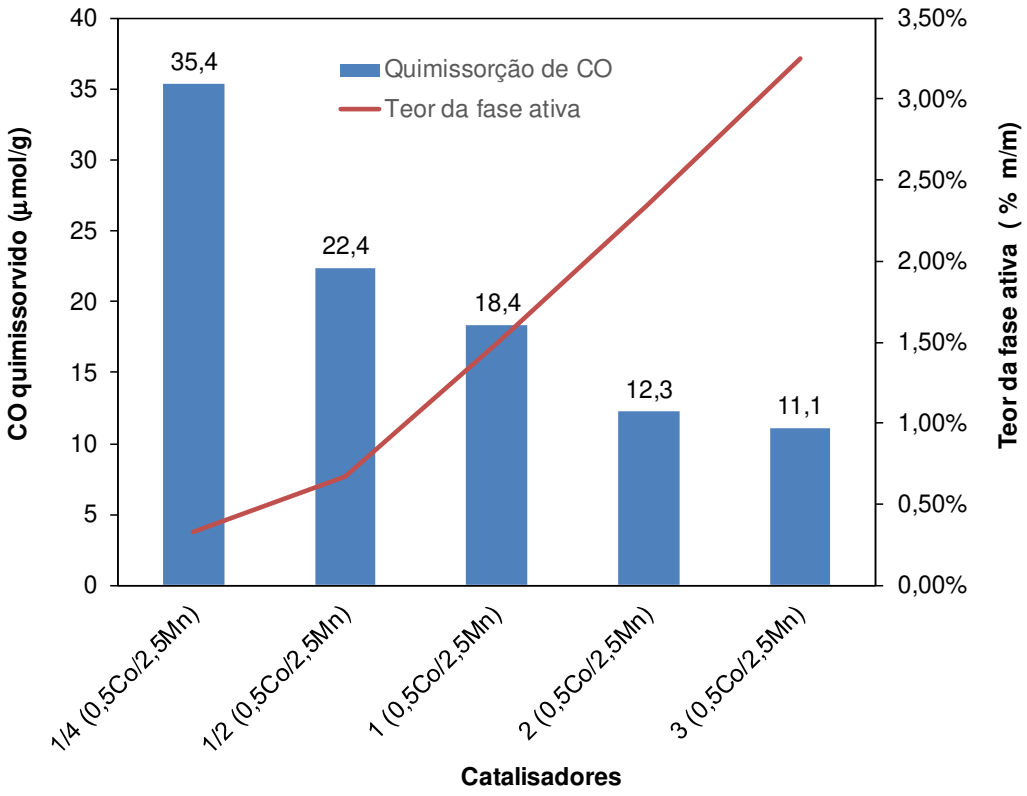
4.6.3 Análise por Quimissorção de CO

Visando determinar a densidade dos sítios ativos presentes na superfície do catalisador, realizou-se as medidas de Quimissorção de CO. Nesta análise o parâmetro de controle foi à quantidade de moléculas de CO que o catalisador é capaz de adsorver. A Figura 51 apresenta a evolução da quantidade de gás adsorvido pelos materiais em função do teor de fase ativa impregnado nos materiais.

Pode-se observar que a densidade de sítios ativos decresce com a elevação dos teores da fase ativa. Estes dados confirmam os resultados obtidos por Fisissorção de Nitrogênio, indicando que durante o processo de impregnação ocorreu uma baixa dispersão da fase ativa na superfície do suporte catalítico, ocasionando a sobreposição das partículas dos óxidos, formando calotas (*bulk*) e consequentemente atenuando a superfície específica do material. Também pode se supor que a oclusão dos mega e gigaporos do revestimento tendem a confinar partículas de óxidos no seu interior, reduzindo consequentemente a área da fase ativa. Nos catalisadores que passaram por até três impregnações pode-se inferir que, embora o teor metálico da fase ativa tenha aumentado estas deposições

reduziram a área exposta e o volume poroso, fatos que contribuíram para reduzir também a quimissorção de CO.

Figura 51 - Resultados da análise de quimissorção de CO dos catalisadores estudados



Fonte: Próprio do autor

4.7 Teste da gota (*droptest*)

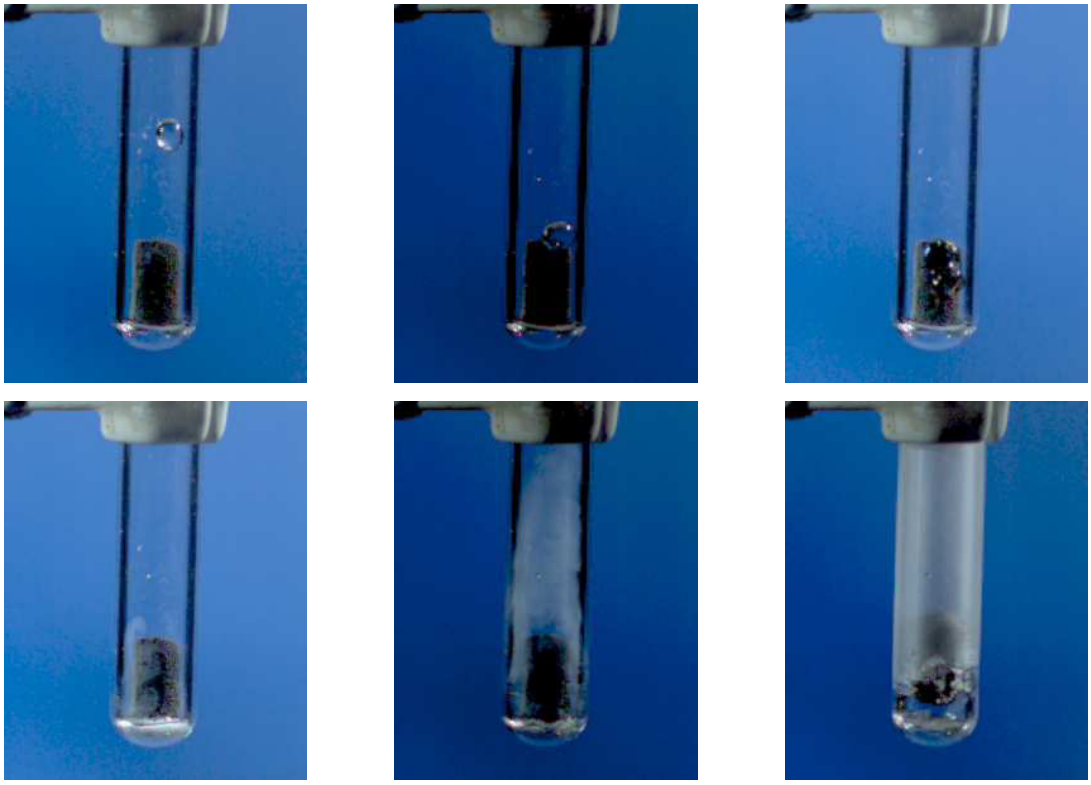
Conforme descrito no item 3.8, o teste da gota foi realizado como ensaio para verificar o desempenho do catalisador monolítico na decomposição do H_2O_2 concentrado. Sendo assim, por meio deste teste foi estudado o efeito do teor da fase ativa no tempo de indução da reação

Os testes foram monitorados por uma câmera de alta velocidade, operando a 3000 quadros por segundo. Nesta condição, foi possível avaliar o intervalo de tempo entre o contato da gota com a superfície do catalisador monolítico e o início da decomposição do propelente (tempo de indução).

Os tempos de indução para cada catalisador estão apresentados na Tabela 18 e a Figura 52 apresenta uma sequência de imagens captadas pela câmera

durante o teste de gota. Verificou-se, a partir dos dados desta Tabela, que os catalisadores com menores teores de cobalto e manganês apresentaram tempos de indução menores. Isto ocorre, provavelmente, devido à dispersão da fase ativa na superfície do suporte. Como os óxidos de cobalto e manganês apresentam uma má dispersão, o acúmulo da fase ativa na superfície do suporte tende a aglomerar as partículas de óxidos, reduzindo assim a superfície ativa do catalisador. Lembrando sempre que quanto menor o tempo de indução mais reativo será o material, tornando-o mais adequado para fins propulsivos.

Figura 52 – Sequência de contato da gota de H_2O_2 na superfície do catalisador



Fonte: Próprio do autor

Tabela 18 - Tempos de Indução e eficiência obtidos com o catalisador monolítico nos ensaios de gota

Catalisador	Indução [ms]
¼ (0,5Co/2,5Mn)	21
½ (0,5Co/2,5Mn)	37
1 (0,5Co/2,5Mn)	40
2 (0,5Co/2,5Mn)	46
3 (0,5Co/2,5Mn)	70

Fonte: Próprio do autor

Cumpre destacar que para a realização do teste da gota foi empregado H_2O_2 85%. A temperatura adiabática de decomposição deste monopropelente é de 634°C. Vale ainda lembrar que a pressão no interior dos poros do catalisador durante a decomposição é extremamente elevada. Sendo assim, estes fatores podem gerar fraturas no sistema catalítico e, normalmente, estas fraturas produzem a fragmentação do catalisador. Desta forma, torna-se importante a análise da integridade do material após os testes, para constatar se houve alguma quebra no material. No entanto, não foi constatada a formação de finos após o teste, assegurando assim resistência do material nas condições de teste.

Com base nos resultados obtidos pelo teste de gota verificou-se que o catalisador monolítico com melhor desempenho foi o 0,33% $Co_{0,5}Mn_{2,5}O_4/Al_2O_3$ cuja denominação utilizada no trabalho foi 1/4(0,5Co/2,5Mn).

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho de tese buscou-se desenvolver através da MA um suporte catalítico monolítico de espinélios de cobalto e manganês como catalisadores na decomposição do H_2O_2 concentrado. Para atingir tal meta, foi necessário cumprir alguns objetivos específicos, são eles: síntese das microesferas de alumina recoberta de PA12; parametrização das condições de MA via SLS indireta; desenvolvimento um revestimento a base de pseudo-boemita e nitrato de alumínio a ser aplicado no monólito; impregnação da fase ativa de cobalto e manganês no suporte catalítico; caracterização química, física e físico-química do catalisador monolítico e avaliação da atividade catalítica do material na decomposição do H_2O_2 concentrado.

A síntese das microesferas de alumina revestida com PA12 adequadas ao processo de MA via SLS foi o primeiro objetivo a ser efetuado. Neste sentido, as partículas de formato esférico de alumina revestidas através da técnica de separação de fases termicamente induzida utilizando o DMSO como solvente apresentaram diâmetro médio de 31,5 µm, proporção de hausner de 1,24, ângulo de repouso de 33° e esferodicidade de 0,5607. Somada a estas propriedades que evidenciaram a boa fluidez e adequado espalhamento e densificação, destaca-se também, o comportamento térmico através das curvas de DSC e TG que apresentaram características similares a PA12, material de uso corrente da técnica SLS. Desta forma, pôde-se concluir que a técnica de separação de fases termicamente induzida possui satisfatória eficácia no que tange a aglomeração e pelotização de pós disformes submicrométricos em partículas esféricas micrométricas aptas a serem utilizadas na MA via SLS. Esta constatação abre um novo horizonte de aplicação dos materiais a MA uma vez que a TIPS é aplicável a uma grande gama de cerâmicas tornando as aptas a técnica SLS indireta.

Quanto ao segundo objetivo específico referente a fabricação do monólito via SLS indireto. Primeiramente, buscou-se parametrizar o processo de MA via SLS indireto de forma a definir para a partícula de alumina revestida com PA12 as condições ótimas de operação na impressora SLS. Realizou-se para esta atividade um planejamento estatístico do tipo estrela com composto central para definir a potência do feixe (LP) e a distância de varredura (SFSS) ideais para operação com

a partícula de alumina revestida com PA12. Esta optimização foi definida a partir dos gráficos de superfície de resposta da densidade verde e retração volumétrica obtendo, desta forma, a condição otimizada de operação para a partícula revestida com potência do Laser de 5W e distância de varredura de 150 μm. A partir da definição das condições de operação da impressora SLS realizou-se a construção dos monólitos através da MA levando em consideração os fatores de retração definidos durante a fase de parametrização. Por fim, fabricou-se via manufatura aditiva dois tamanhos de monólito um maior compatível com o propulsor de 2 N e outro menor para utilizado no desenvolvimento do revestimento e realização de análises concluído desta forma, o segundo objetivo específico da tese.

Na sequência do trabalho, desenvolveu-se o revestimento do monólito com objetivo de elevar a superfície específica e porosidade do monólito de alumina após a sinterização. Neste desenvolvimento, variou-se as concentrações de nitrato de alumínio e pseudo-boemita para definir a proporção ótima entre estas substâncias a serem empregadas no monólito. Definiu-se como composição otimizada a formulação composta de 90% m/m de nitrato de alumínio e 10% m/m de pseudo-boemita a qual foi aplicada ao monólito. Após a execução do revestimento, o monólito apresentou superfície específica de 40,27 m²/g, diâmetro de poro de 3,7 nm e baixa perda de carga. Propriedades estas, que tornou o monólito adequado a etapa de impregnação da fase ativa. Consumou-se com os resultados acima apresentados a etapa de desenvolvimento do revestimento do monólito.

A impregnação da fase ativa de cobalto e manganês ocorreu por imersão dos monólitos revestidos em solução precursora dos ions Co^{2+} e Mn^{2+}. Com o objetivo de verificar o comportamento da superfície específica, volume de poros, quimissorção de CO e teste de gota, variou-se a concentração da fase ativa impregnada. Neste aspecto, o teor da fase ativa variou de 0,33% a 3,25 % m/m. A partir dos catalisadores monolíticos com diferentes teores de cobalto e manganês procedeu-se a caracterização química, física e de desempenho.

A, caracterização e testes de desempenho do catalisador monolítico definem os dois últimos objetivos específicos deste trabalho. Os teores de cobalto e manganês foram quantificados via ICP-OES. Pelos resultados pode-se verificar que as massas da fase ativa duplicaram, respeitando a concentração dos íons metálicos da solução impregnante, isso quando efetuada apenas uma impregnação mantendo a razão molar entre cobalto/manganês em (1/5). A análise de Adsorção

de Nitrogênio mostrou que a impregnação da fase ativa no catalisador provoca perda de área superficial específica. Neste aspecto, ao elevar o teor dos metais da fase ativa no catalisador, seja por um maior número de impregnações ou por utilizar soluções mais concentradas de cobalto e manganês, tem-se como resultado a redução acentuada da área superficial específica do catalisador e volume poroso que por consequência reduzem a atividade catalítica. A análise de quimissorção de CO revelou que a distribuição dos sítios ativos no catalisador sofre acentuada redução ao elevar o teor de cobalto e manganês no material por meio de impregnações. Tal fato que reduz a capacidade de decomposição do H_2O_2 pelo catalisador.

O último objetivo específico da tese refere-se ao teste de desempenho do catalisador monolítico através do teste de gota (*doptest*). Neste ensaio verificou-se que os catalisadores com menores teores de cobalto e manganês apresentaram tempos de indução menores fato que confirma a má dispersão dos óxidos cobalto e manganês na superfície cujo o acúmulo tende a formar aglomerados reduzindo assim a superfície ativa do catalisador. Lembrando sempre que quanto menor o tempo de indução mais reativo será o material, tornando-o mais adequado para fins propulsivos. Pelos ensaios de gota e caracterizações realizadas pode-se concluir que o catalisador monolítico com teor de fase ativa de 0,33% e fórmula química de $Co_{0,5}Mn_{2,5}O_4/Al_2O_3$ cuja denominação utilizada no trabalho foi 1/4(0,5Co/2,5Mn) apresentou os melhores resultados frente a decomposição do H_2O_2. Tal fato conclui os objetivos específicos da presente tese que foi o desenvolvimento através da MA de um suporte catalítico monolítico.

Com base nos resultados apresentados pode-se alçar duas conclusões fundamentais do presente trabalho, são elas:

a) A primeira dedução refere-se a síntese de partículas cerâmicas revestidas com polímero e sua respectiva utilização na MA via SLS indireto cujos resultados alcançados, confirmaram os dados previstos na literatura. Evidencia-se com isto, a potencialidade da técnica de revestimento via TIPS no que tange a aplicação para outras cerâmicas. Tal fato contribui para a ampliação do leque de materiais passíveis de serem utilizadas na MA via SLS;
b) A segunda inferência, diz respeito ao uso de partícula de alumina revestida com PA12 na tecnologia de MA, produzindo suportes catalíticos monolíticos

com controle de porosidade, geometria e superfície específica para o setor aeroespacial. Esta afirmação, define a rota como uma metodologia promissora em obter suportes catalíticos monolíticos aptos a serem empregados como catalisadores em reações químicas com elevada difusão de massa e calor. Dentre estas reações químicas, destaca-se a decomposição catalítica de substâncias energéticas amplamente empregadas em sistemas propulsivos a monopropelente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na presente tese de doutorado foi definida uma rota de fabricação de catalisadores monolíticos por meio da manufatura aditiva bastante promissora para emprego em sistemas propulsivos a monopropelente. Todavia, todo desenvolvimento de processos e materiais podem e devem ser otimizados.

Sendo assim, o emprego da manufatura aditiva para obtenção de suportes catalíticos monolíticos para sistemas propulsivos requer pesquisas, desenvolvimentos e avaliações que poderão ser efetuadas em trabalhos futuros. Abaixo, segue como sugestão os desenvolvimentos futuros:

a) Realização de estudo de novas cerâmicas a serem utilizadas como material do suporte catalítico monolítico. Estes ensaios poderão ser realizados com auxílio de metodologia de planejamento de experimentos;
b) Realização de estudo das propriedades mecânicas do suporte catalítico monolítico;
c) Realização de estudo fluidodinâmico com objetivo de otimizar a geometria do monólito na decomposição de propelentes. Este desenvolvimento poderá ser realizado com auxílio de softwares de simulação com CFD;
d) A realização de testes de bancada em propulsor de 2N em condições atmosféricas afim de avaliar as características do catalisador monolítico antes e após a decomposição de propelente.

REFÊRENCIAS

ABDULLAH, E. C.; GELDART, D. The use of bulk density measurements as flowability indicators. **Powder Technology**, v. 102, n. March 1998, p. 151 - 165, 1999.

ABE, F. et al. The manufacturing of hard tools from metallic powders by selective laser melting. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 111, n. 1 - 3, p. 210–213, abr. 2001.

AMADO, A. et al. Avances in SLS powder characterization. In: Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium, 22th. 8. 2011, Austin, **Proceedings**... Austin, University of Texas, 2011, p. 438 - 452.

AMARIEI, D. et al. Monolithic catalysts for the decomposition of energetic compounds. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 175, nº July, p. 35 - 42, 2010.

AMROUSSE, R. et al. Preparation of monolithic catalysts for space propulsion applications. In: International Symposium “Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts”, 10th. 7. 2010 Louvain-la-Neuve, Belgium, **Proceedings**...Elsiver, 2010, p. 755 - 758

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM B 213. standard test methods for flow rate of metal powders using the hall flowmeter. [S.l.: s.n.]. p. 49 - 52.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D7481. standard test methods for determining loose and tapped bulk densities of powders using a graduated cylinder. [S.l.: s.n.]. p. 1 - 4.

AVILA, P.; MONTES, M.; MIRÓ, E. E. Monolithic reactors for environmental applications: a review on preparation technologies. **Chemical Engineering Journal**, v. 109, n. 1, p. 11 - 36, 2005.

BAIKOWSKI. **SM8:** Technical information malakoff. Charlotte NC. Baikowski Pure solution 2016. Catalog.

BASF CORPORATION. **Catalytic grades of Alumina combinations of purity and porosity**. São Paulo, Basf catalysts Division, 2017. Catalog.

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.

BLAKER, J. J.; KNOWLES, J. C.; DAY, R. M. Novel fabrication techniques to produce microspheres by thermally induced phase separation for tissue engineering and drug delivery. **Acta Biomaterialia**, v. 4, n. 9, p. 264 - 272, 2008.

BONIFACIO, S. **Analysis and design of a multi-phase catalytic reactor for the decomposition of hydrogen peroxide in space propulsive Systems**. 2006, 95 p. Tesi di Dottorato (Ingegnera Areospaziale) - Facoltà di Ingegneria, Università degli Studi di Napoli “Federico II”, 2006.

CAI, K. et al. Geometrically complex silicon carbide structures fabricated by robocasting. **Journal American Ceramic Society**, v. 95, n. 8, p. 2660 - 2666, 2012.

CAMPOS, M. M.; FERREIRA, M. C. A comparative analysis of the flow properties between two alumina-based dry powders. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 4, n. December, p. 1 - 7, 2013.

CORMING INCORPORATED (USA). Beauseigneur, P. A. et al. **Pore impregnated catalyst device**. US 5334570, 21 jul. 1992, 2 Aug. 1994.

DECKERS, J. et al. Isostatic pressing assisted indirect selective laser sintering of alumina components. **Rapid Prototyping Journal**, v. 18, n. 5, p. 409 - 419, 2013.

DECKERS, J. P. et al. Shaping ceramics through indirect selective laser sintering. **Rapid Prototyping Journal**, v. 22, n. 3, p. 544 - 558, 2016.

DECKERS, J.; VLEUGELS, J.; KRUTH, J. P. Additive manufacturing of ceramics : a review. **Journal of Ceramic Science and Technology**, v. 5, n. 4, p. 245 - 260, 2014.

DRUMMER, D.; RIETZEL, D.; KÜHNLEIN, F. Development of a characterization approach for the sintering behavior of new thermoplastics for selective laser sintering. **Physics Procedia**, v. 5, n. PART 2, p. 533 - 542, 2010.

DU, Y. et al. Microsphere-based selective laser sintering for building macroporous bone scaffolds with controlled microstructure and excellent biocompatibility. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 135, p. 81 - 89, 2015.

FAHIN, R. B.; ZAKI, M. I.; GABR, R. M. Heterogeneous and /or homogeneous chromia catalysed decomposition of hydrogen peroxide. **Surface Technology**, v. 12, p. 318 - 326, 1981.

FENG, W. et al. Synthesis and characterization of nanofibrous hollow microspheres with tunable size and morphology via thermally induced phase separation technique. **The Royal Society of Chemistry**, v. 5, n. 76, p. 61580 - 61585, 2015.

FREIBERG, S.; ZHU, X. X. Polymer microspheres for controlled drug release. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 282, p. 1 - 18, 2004.

GEBHARDT, A. **Understanding additive manufacturing: rapid prototyping, rapid tooling, rapid manufacturing**. Munich: Hanser Publishers, 2011.

GIBSON, I.; ROSEN, D.; STUCKER, B. **Additive manufacturing technologies**. 2nd ed. New York: Springer International Publishing, 2015.

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.

GOODRIDGE, R. D.; TUCK, C. J.; HAGUE, R. J. M. Laser sintering of polyamides and other polymers. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 2, p. 229 - 267, 2012.

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

HENNEMANN, L.; ANDRADE, J. C.; COSTA, F. S. Experimental investigation of a monopropellant thruster using nitrous oxide. **Journal Aerospace Technology Managmennt**, v. 6, n. 4, p. 363 - 372, 2014.

HOPKINSON, N.; HAGUE, R. J. M.; DICKENS, P. M. **Rapid manufacturing:** an industrial revolution for the digital age. first ed. Chichester, West Sussex: Jonh Wiley & Sons, Ltd., 2006.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO); AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ISO/ASTM 52900:2015, standart terminology for additive manufacturing - general principles - terminology. Genève: ISO; West Conshohocken: ASTM, 2016.

IRANDOUST, S.; ANDERSSON, B. Monolithic catalysts for nonautomobile applications. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 30, n. September 2013, p. 341 - 392, 1998.

JIRÁTOVÁ, K. et al. Modification of Co-Mn-Al mixed oxide with potassium and its effect on deep oxidation of VOC. **Applied Catalysis A: General**, v. 361, n. 1 - 2, p. 106 - 116, 2009.

KAPPENSTEIN, C. et al. Catalytic decomposition of energetic compounds - influence of catalyst shape and ceramic substrate. **American Institute of Aeronautics and Astronautics**, v. 42, n. July, p. 10, 2006.

KIM, S. S.; LLOYD, D. R. Microporous membrane formation via thermally - induced phase separation. III. Effect of thermodynamic interactions on the structure of isotactic polypropylene membranes. **Jounal of Membrane Science**, v. 64, n. 6, p 13-29, 1991.

KING, M. L. **Um apelo à consciencia**. Rio de Janeiro, Zahar, 2006.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R.. **Introduction to Ceramics**. 2nd ed. Cambridge, John Wiley & Sons, 1975.

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, 2012.

KRUTH, J. et al. Consolidation phenomena in laser and powder - bed based layered manufacturing. **College International pour la Recherche en Productique**, v. 56, n. 1, p. 730 - 759, 2007.

LIU, K. et al. Indirect selective laser sintering of epoxy resin - Al_2O_3 ceramic powders combined with cold isostatic pressing. **Ceramics International**, v. 40, n. 5, p. 7099 - 7106, 2014.

LUMAY, G. et al. Measuring the flowing properties of powders and grains. **Powder Technology**, v. 224, p. 19 - 27, 2012.

MAIA, F. F. **Novo catalisador para decomposição de peróxido de hidrogênio em microprpulsores de satélites**. 2012, 97 p. Dissertação de Mestrado - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

MAIA, F. F. et al. CoMn-Based oxides as bulk catalyst for rocket-grade hydrogen peroxide decomposition. **Journal of Propulsion and Power**, v. 30, n. 2, p. 309 - 313, 2014a.

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

MAKLED, A. E. A.; BELAL, H. Modeling of hydrazine decomposition for monopropellant thrusters. **Aerospace Science & aviation technology**, v. 13, n. September, p. 1 - 17, 2009.

MATERIALGEESA. Selective laser melting system schematic. Disponível em: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Selective_laser_melting_system_schematic.jpg>. Acesso em 10 de agosto de 2018.

MATSUYAMA, H. et al. Formation of polypropylene particles via thermally induced phase separation. **Polymer**, v. 41, n. 3, p. 8673 - 8679, 2000.

MILLER, J. E. et al. Metal oxide composites and structures for ultra-high temperature solar thermochemical cycles. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 4714 - 4728, 2008.

NASCIMENTO, A. A. **Tendencias tecnológicas em prototipagem rapida e manufatura aditiva.** 2013. 91 p. (Projeto de graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Rio de Janeiro, 2013.

NIJHUIS, T. A. et al. Preparation of monolithic catalysts. **Catalysis Reviews**, v. 43, n. 4, p. 345 - 380, 2001a.

NIJHUIS, T. A.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Monolithic catalysts as more efficient reactors in three-phase applications. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 130, p. 2735 - 2740, 2000.

NIJHUIS, T. A et al. Monolithic Catalysts as More Efficient Three-Phase Reactors. **catalysis Today**, v. 66, p. 157 - 165, 2001b.

OKAMOTO, S. et al. Desenvolvimento de catalisadores mássicos para decomposição do óxido nitroso para aplicações aeroespaciais. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 18. 2015. Porto Seguro. **Anais**...Bahia: SBCat, 2015 7p.

PAGGI, R. A. **Sinterização seletiva a laser de compósito com gradiente funcional entre poliamida 12 e nanotubos de carbono aplicáveis ao setor aeroespacial**. 2008, 140p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

PEREIRA, L. G. F. **Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio**. 2014, 81 p. Dissertação (Mestre em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

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

ROBOCASTING 3-D PRINTING OF CERAMICS. **Advanced Catalyst Support Structures**. Albuquerque, NM, USA, 2018. Catalog. Disponível em: <http://robocasting.com/index.php/products/catalyst-supports>. Acesso em 10 de agosto 2018.

RICHARDSON, J. T.; PENG, Y.; REMUE, D. Properties of ceramic foam catalyst supports : pressure drop. **Applied Catalysis A: General**, v. 204, n. November 1999, p. 19 - 32, 2000.

RODRIGUES, V. P. et al. Manufatura aditiva: estado da arte e framework de aplicações. **GEPROS. Gestão da Produção, Operação e Sistemas**, v. 3, n. 12, p. 1 - 34, 2017.

SALLES, C. E. R. et al. Sistemas propulsivos para satélites desenvolvimento e qualificação. ENQUALAB Encontro para Qualidade de Laboratórios 1., 2005. São Paulo. **Anais**...São Paulo, Rede Metrológica do Estado de São Paulo:[s.n.], 2005

SANDIA CORPORATION (USA). Cesarano III, J.; Calvert, P. D.. **Freeforming objects with low binder slurry**. US 6027326, Oct. 1997, 22 Feb. 2000.

SCARLEMANN, C. et al. Development and test of a miniature hydrogen peroxide monopropellant thruster. **American Institute of Aeronautics and Astronautics**, v. 4550, p. 1 - 12, 2006.

SCHMID, M. et al. Materials perspective of polymers for additive manufacturing with selective laser sintering. **Journal Materials Research**, v. 29, n. 17, p. 1824 - 1832, 2014.

SCHMID, M. et al. Flowability of powders for selective laser sintering (SLS) investigated by Round Robin test. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED RESERARCH IN VIRTUAL AND RAPID PROTOTYPING, 6th. 2014 Leiria. **Proceedings**... Leiria, Polytechinc Institute of Leiria, [s.n.], 2014b

SHAHZAD, K. et al. Preparation and indirect selective laser sintering of alumina/PA microspheres. **Ceramics International**, v. 38, n. 2, p. 1241 - 1247, 2012.

SHAHZAD, K. **Powder-based indirect selective laser sintering of ceramics**. 2013, 140 p. PhD Thesis Université Katholique Leuven, Leuven, 2013a.

SHAHZAD, K. et al. Additive manufacturing of alumina parts by indirect selective laser sintering and post processing. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, n. 9, p. 1484 - 1494, 2013.

SHELL OIL COMPANY (USA). Armstrong, W. E.; Ryland, L. B.; Voge, H. H.. **Catalyst comprising Ir or Ir and Ru for hydrazine decomposition.** US 4124538, 28 May 1964, 7 Nov. 1978.

SPIERINGS, A. B. et al. Powder flowability characterisation methodology for powder bed- based metal additive manufacturing. **Progress in Additive Manufacturing**, v. 1, n. 7, p. 9–20, 2016.

SPORES, R., A.; MASSE, R.; KIMBREL, S. GPIM AF-M315E Propulsion System. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE, 49th 2013, San Jose. CA. **Proceedings**...San Jose [s.n.], 2013

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

TIAN, H. et al. Performance and deactivation of Ir/Al_2O_3 catalyst in the hydrogen peroxide monopropellant thruster. **Applied Catalysis A:** general, v. 210, p. 55 - 62, 2001.

TIAN, X. et al. Process parameters analysis of direct laser sintering and post treatment of porcelain components using Taguchi's method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 10, p. 1903 - 1915, 2009.

TIWARI, S. K. et al. Selection of selective laser sintering materials for different applications. **Rapid Prototyping Journal**, v. 216, n. 21, p. 630–648, 2015.

TOMAŠIĆ, V.; JOVIĆ, F. State-of-the-art in the monolithic catalysts/reactors. **Applied Catalysis A:** general, v. 311, n. 1 - 2, p. 112 - 121, 2006.

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.

TWIGG, M. V.; RICHARDSON, J. T. Preparation and properties of ceramic foam catalyst support. **Preparation of catalysts support.**, v. VI, p. 345–359, 1995.

TWIGG, M. V.; RICHARDSON, J. T. Theory and applications of ceramic foam catalysts. **Institution of Chemical Engineers**, v. 80, n. March, p. 183–189, 2002.

VAN DEN EYNDE, M.; VERBELEN, L.; VAN PUYVELDE, P. Assessing polymer powder flow for the application of laser sintering. **Powder Technology**, v. 286, p. 151 - 155, 2015.

VERBELEN, L. et al. Characterization of polyamide powders for determination of laser sintering processability. **European Polymer Journal**, v. 75, p. 163 - 174, 2016.

VOLPATO, N. et al. **Manufatura aditiva: tecnologias e aplicações da impressão 3D**. São Paulo, Blucher, 2017.

WITTE, P. VAN D. DE et al. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation. **Journal of Membrane Science**, v. 117, n. 1, p. 1 - 31, 1996.

YANG, W. W. et al. Solvent debinding mechanism for alumina injection molded compacts with water-soluble binders. **Ceramics International**, v. 29, n. 7, p. 745 - 756, 2003.

ZOCCA, A. et al. Powder-bed stabilization for powder-based additive manufacturing. **Advances in Mechanical Engineering**, v. 2014, 2014.

ZOCCA, A. et al. Additive manufacturing of ceramics: tissues, potentialities, and opportunities. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 7, p. 1983 - 2001, 2015.

ZOU, R. P.; YU, A. B. Evaluation of the packing characteristics of mono-sized non-spherical particles. **Powder Technology**, v. 88, p. 71 - 79, 1996.

3D SYSTEMS. **DuraForm® PA Plastic**. Diadema, SP, Brasil. 3D Systems Corporation, 2017. Catalog. Disponível em: <https://br.3dsystems.com/sites/default /files/2017-03/3D-Systems_DuraForm_ PA_DATASHEET_A4_US_2017.03.22_ Web.pdf>. Acesso em 10 de agosto 2018.