UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ANDRÉ NAVARRO DE MIRANDA

Síntese e caracterização de óxidos mistos de cobalto, manganês e alumínio para
decomposição catalítica de H_2O_2 70% e geração de vapor

Lorena
2016

ANDRÉ NAVARRO DE MIRANDA

Síntese e caracterização de óxidos mistos de cobalto, manganês e alumínio para decomposição catalítica de H_2O_2 70% e geração de vapor

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de concentração: Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Dr. Ricardo Vieira

Edição Reimpressa e Corrigida

Lorena
2016

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)

Miranda, André Navarro de
Síntese e caracterização de óxidos mistos de
cobalto, manganês e alumínio para decomposição
catalítica de H₂O₂ 70% e geração de vapor / André
Navarro de Miranda; orientador Ricardo Vieira - ed.
reimp., corr. - Lorena, 2016.
71 p.

Dissertação (Mestrado 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.
2016
Orientador: Ricardo Vieira

1. Catalisador. 2. Peróxido de hidrogênio. 3.
Óxidos mistos. 4. Espinélios. 5. Geração de vapor. I.
Título. II. Vieira, Ricardo, orient.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que de alguma maneira colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, por todo suporte e agradável convivência: Leandro Maschio, Luís Ferroni, Sayuri Okamoto, Leonardo Gouvea, Larissa Hummel, Rafael Matias, Willian Muller, Breno Galvão e Gabriela Uchôna. Aos demais companheiros que gentilmente nos auxiliaram: Pedro Henrique Lopes, Dr. José Augusto Rodrigues, Dr. Turíbio Soares e Dr. Gilberto Marques.

Aos professores e equipe da Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, pela disponibilização de análises e discussão dos resultados: Bento Ferreira, Maria Luiza, Dr. Paulo Suzuki, Dr. Durval Rodrigues, Dra. Maria da Rosa, Dr. Ângelo Capri, Dr. Sebastião Ribeiro e Dr. Fernando Vernilli.

À Peróxidos do Brasil Ltda, pelo fornecimento do peróxido de hidrogênio utilizado neste trabalho.

Ao Dr. José Marcio Vasconcellos, da UFRJ/Petrobrás pelas colaborações bilaterais.

Por fim, ao Dr. Ricardo Vieira, orientador deste trabalho. Agradeço, primeiramente, por me abrir as portas do laboratório nestes últimos seis anos. Pela paciência, pelo auxílio, pelas longas conversas e por toda criatividade de ideias. Sobretudo agradeço pela extensão da sua amizade e pela motivação em momentos cruciais nestes últimos anos.

RESUMO

MIRANDA, A. N. **Síntese e caracterização de óxidos mistos de cobalto, manganês e alumínio para decomposição catalítica de H_2O_2 70% e geração de vapor.** 2016. 71 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de catalisadores mássicos à base de óxidos mistos de cobalto, manganês e alumínio, para a decomposição de peróxido de hidrogênio comercial, 70% em massa, e consequente geração de vapor d'água. A síntese dos materiais foi realizada por coprecipitação em meio básico. Durante a reação foram sistematicamente estudados o pH do meio, a concentração inicial de carbonato, a velocidade de agitação, o tempo de envelhecimento, a influência da lavagem do precipitado, o diâmetro médio das partículas e a temperatura e tempo de tratamento térmico. Os materiais foram caracterizados quanto as fases presentes, porcentagem mássica, massa específica, área específica, resistência mecânica e atividade catalítica, visando correlacionar suas propriedades físico-químicas com sua atividade na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio. Finalmente, os materiais que apresentaram melhor resistência mecânica e atividade catalítica foram testados em um sistema gerador de vapor. O melhor catalisador apresentou alta resistência mecânica, baixo tempo de indução e se mostrou ativo em testes de longa duração, possibilitando ao sistema alcançar temperaturas próximas à de decomposição adiabática do H_2O_2 70% em massa.

Palavras-chave: Catalisador. Peróxido de hidrogênio. Óxidos mistos. Espinélios. Geração de vapor.

ABSTRACT

MIRANDA, A. N. **Synthesis and characterization of mixed oxides of cobalt, manganese and aluminum for catalytic decomposition of H₂O₂ 70% and steam generation.** 2016. 71 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

This work aimed to develop catalysts based on mixed oxides of cobalt, manganese and aluminum for the decomposition of commercial hydrogen peroxide, 70% p, inducing steam generation. The materials were synthesized by coprecipitation under alkaline condition. During reaction, were systematically studied the pH of the solution, the initial concentration of carbonate, the stirring speed, the aging time, the precipitate washing, the average particle diameter, the temperature and time of thermal treatment. The materials were characterized to determine the present phases, mass concentration, density, surface area, mechanical strength and catalytic activity, aiming to correlate their physicochemical properties with its activity on hydrogen peroxide catalytic decomposition. Once the best parameters were set, the best catalysts were tested in a steam generating system. The best catalyst have presented high mechanical strength, low induction time and proved to be active in long-term tests, enabling the system to reach temperatures close to the adiabatic decomposition of the H₂O₂ 70% wt.

Keywords: Catalysts. Hydrogen Peroxide. Mixed Oxides. Spinels. Steam generation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas básicas de hidratos de gás.....	16
Figura 2 - (a) Diagrama pressão-temperatura para o clatrato de metano. (b) Difratoograma de raios X de clatratos de metano.	17
Figura 3 - Zonas de estabilidade de hidratos de gás na exploração de petróleo e gás natural <i>onshore</i> e <i>offshore</i>	18
Figura 4 – Evolução do armazenamento de H ₂ O ₂ 90% em massa em diferentes épocas...21	
Figura 5 - Diagrama de energia livre das espécies envolvidas na decomposição do H ₂ O ₂ . 22	
Figura 6 – Ilustração esquemática do <i>Mecanismo 1</i> de decomposição do H ₂ O ₂	23
Figura 7 – Ilustração esquemática do <i>Mecanismo 2</i> de decomposição do H ₂ O ₂	24
Figura 8 – Atividade de diferentes átomos na decomposição catalítica do H ₂ O ₂	26
Figura 9 – Estrutura genérica de um espinélio tipo A(II)B(III) ₂ O ₄	28
Figura 10 – Estrutura genérica de um hidróxido lamelar tipo hidrotalcita.	28
Figura 11 – Equipamentos utilizados na síntese por coprecipitação.	32
Figura 12 – Pastilhas para análise de FRX (a) <i>in natura</i> , (b) pós-tratamento térmico e (c) perola de bórax.	34
Figura 13 – Diagrama da bancada de testes.....	36
Figura 14– Foto da bancada de testes.....	37
Figura 15 – Foto do sistema gerador de vapor.....	38
Figura 16 – Temperatura de decomposição adiabática na fase bifásica a 35 atm.	39
Figura 17 – Temperatura de decomposição adiabática na fase gasosa a 35 atm.....	40
Figura 18 – Influência da pressão sobre a temperatura de decomposição adiabática do H ₂ O ₂ 90%.....	41
Figura 19 – Rota padrão de síntese dos catalisadores.	44
Figura 20 – Variação do pH com a adição da solução de nitratos dos cátions, M ⁺ (NO ₃) _x .46	
Figura 21 – Difratoogramas de raios X dos catalisadores precipitados em diferentes pH's. 47	
Figura 22 – Frações mássicas dos catalisadores precipitados em diferentes pH's.	48
Figura 23 – Análise por ICP-OES. (a) Curvas de calibração. (b) Concentração dos cátions na água mãe.....	49

Figura 24 – Resultados da análise termogravimétrica dos precipitados. Liberação de moléculas de H ₂ O, NO ₂ e CO ₂ medidas por Espectroscopia de Massas.	50
Figura 25 – Difrátogramas de raios X dos catalisadores (a) pré-tratamento térmico e (b) pós-tratamento térmico.	51
Figura 26 - Difrátogramas de raios X dos precipitados em diferentes concentrações iniciais de K ₂ CO ₃	52
Figura 27 – Frações mássicas dos precipitados em função da concentração inicial de K ₂ CO ₃ , obtidas por FRX.	53
Figura 28 – Variação da massa específica dos materiais em função da concentração inicial de K ₂ CO ₃ , determinadas por picnometria a hélio.	53
Figura 29 – Resultado da análise termogravimétrica dos precipitados. Liberação de moléculas de H ₂ O, NO ₂ e CO ₂ medidas por Espectroscopia de Massas.	55
Figura 30 – Influência da concentração inicial de K ₂ CO ₃ inicial na resistência mecânica e atividade catalítica do material calcinado.	55
Figura 31 - Difrátogramas de raios X dos precipitados sem lavagem (SL), com lavagem comum (LC) e com lavagem agitada (LA).	56
Figura 32 – Difrátograma dos precipitados em função do tempo de envelhecimento.	58
Figura 33 – Variação da massa específica dos precipitados em função do tempo de envelhecimento.	59
Figura 34 – Variação das espécies químicas no precipitado em função do tempo de envelhecimento.	59
Figura 35 – Diagramas ternários de resistência mecânica e tempo de indução para catalisadores extrudados com diferentes tamanhos médio de partícula.	61
Figura 36 – Perfis de temperatura no leito catalítico.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do peróxido de hidrogênio.	21
Tabela 2 – Exemplos de catalisadores mássicos contendo metais de transição.....	27
Tabela 3 – Testes preliminares, estudo dos cátions. Adaptado de Pereira (2014).	29
Tabela 4 – Catalisadores Co:Mn:Al em diferentes proporções. Adaptado de Pereira (2014).	30
Tabela 5 – Dados de entrada e saída do software CEA NASA 2004.	38
Tabela 6 – Análise exploratória dos parâmetros da reação de precipitação.	45
Tabela 7 – Produto de solubilidade e cor dos precipitados formados. VOGEL (1981)	46
Tabela 8 – Teste de gota para os catalisadores calcinados. Quanto menor o tempo de indução, maior a velocidade de decomposição do H_2O_2	51
Tabela 9 – Caracterização das amostras com diferentes tipos de lavagem.....	57
Tabela 10 – Tempo de indução dos catalisadores <i>versus</i> tempo de envelhecimento	60
Tabela 11 – Parâmetros finais utilizados na preparação dos catalisadores.....	60
Tabela 12 – Planejamento de experimentos 2 ² para os parâmetros tempo e temperatura de tratamento térmico.	62
Tabela 13 – Resultados dos testes no sistema gerador de vapor.	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	Hidratos de gás	16
2.2	Peróxido de Hidrogênio	19
2.2.1	Histórico	19
2.2.2	Propriedades físico-químicas	20
2.2.3	Mecanismos de decomposição	22
2.3	Cobalto e manganês como catalisadores	24
3	OBJETIVOS	31
3.1	Objetivos específicos	31
4	METODOLOGIA.....	32
4.1	Síntese dos catalisadores.....	32
4.1.1	Caracterização dos catalisadores.....	33
4.2	Sistema gerador de vapor.....	36
4.2.1	Determinação do H ₂ O ₂ não decomposto	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Síntese dos catalisadores.....	44
5.1.1	Efeito do pH.....	45
5.1.2	Concentração inicial de K ₂ CO ₃	52
5.1.3	Lavagem	56
5.1.4	Agitação.....	57
5.1.5	Envelhecimento.....	57
5.1.6	Tratamento térmico	60
5.2	Testes no sistema gerador de vapor.....	62

6	CONCLUSÕES	65
	REFERÊNCIAS.....	67
	APÊNDICE A	71

1 INTRODUÇÃO

O vapor d'água é utilizado como meio de geração de energia desde os primórdios do desenvolvimento industrial. Inúmeras razões colaboraram para sua utilização, uma vez que a água é um composto de fácil manipulação, possível reutilização e alta capacidade calorífica. A relação temperatura *versus* pressão de saturação permite a sua utilização como fonte de calor em ampla gama de aplicações e em condições de trabalho perfeitamente toleráveis para a tecnologia atual.

Porém, sabe-se que, atualmente, a maior parte dos sistemas geradores de vapor funciona de maneira pouco ecológica, dependendo da queima de combustíveis fósseis ou de biomassa. Além disso, sua utilização na ausência do ar atmosférico, comburente, se mostra inexequível, impossibilitando o uso do vapor d'água em aplicações especiais, tais como em tecnologias aeroespaciais ou na prospecção de petróleo. A indústria do petróleo e gás natural faz vasto uso do vapor d'água na extração de seus produtos, assim como utiliza o mesmo para desobstrução de dutos e tubulações, normalmente bloqueados por hidratos de gás (STERN; KIRBY; DURHAM, 1996).

Neste contexto, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) mostra-se um proeminente candidato para geração de vapor limpo, a pressão e temperatura controladas. A decomposição total deste agente oxidante gera, unicamente, água e oxigênio, não apresentando maiores impactos ambientais. O H_2O_2 é produzido quase que exclusivamente pelo processo da antraquinona, a partir de H_2 e O_2 atmosféricos. A antraquinona é hidrogenada e posteriormente regenerada por auto-oxidação, produzindo o H_2O_2 como um subproduto. A viabilidade econômica deste processo de fabricação depende principalmente da reciclagem eficaz da antraquinona, tornando assim o processo pouco agressivo ao meio ambiente.

Altas temperaturas podem ser alcançadas devido à grande quantidade de energia liberada na reação (-98 kJ/mol), sendo que a temperatura dos gases resultantes depende unicamente da concentração do H_2O_2 empregado (233°C a 70%, 487°C a 80% e 755°C a 90% em massa) (VENTURA, 2007). Vale lembrar que o custo aproximado do H_2O_2 70% é em torno de US\$ 450/ton, sendo ainda atrativo para emprego em condições mais difíceis de geração de vapor (SOLVAY, 2015).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Hidratos de gás

Hidratos de gás (ou clatrato-hidratos) são compostos cristalinos não estequiométricos formados pela oclusão física de uma substância apolar ou polar-hidrofóbica em um retículo de moléculas de água. Clatratos, por definição, correspondem a qualquer estrutura genérica, onde um composto (*guest*) se hospeda nas cavidades da rede cristalina de uma segunda substância (*host*) através de forças fracas de atração (pontes de hidrogênio ou forças de Van der Waals). (STERN; KIRBY; DURHAM, 1996)

Existem três estruturas básicas de hidratos de gás, conforme o tamanho e natureza dos compostos envolvidos (Figura 1). A estrutura *sI* possui 46 moléculas de água distribuídos em duas células dodecaédricas (5^{12} , doze faces pentagonais) e seis células tetradecaédricas ($5^{12}6^2$); a estrutura *sII* contém 136 moléculas em dezesseis dodecaedros e seis hexadecaedros ($5^{12}6^4$); e a estrutura *sH*, 34 moléculas em três dodecaedros, dois dodecaedros irregulares ($4^35^66^3$) e um icosaedro ($5^{12}6^8$). Moléculas pequenas como CO_2 , CH_4 e C_2H_5 formam a estrutura *sI*, propanos e butanos a estrutura *sII* e hidrocarbonetos maiores a estrutura *sH*. (KIM et al., 2015)

Figura 1 - Estruturas básicas de hidratos de gás.

Fonte: Adaptado de Perrin, Musa e Steed (2013).

O primeiro estudo de hidratos de gás foi publicado em 1810 pelo cientista inglês Humphrey Davy. O autor descreveu a formação de hidratos de cloro ($\text{Cl}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) com a injeção de gás cloro num recipiente com água fria. Michael Faraday deu continuidade a suas pesquisas entre 1821 e 1857. Até 1930, os estudos de hidratos eram meramente acadêmicos, pois ainda não se viam aplicações industriais para os mesmos.

Na década de 30, a indústria de petróleo e gás natural encontrou dificuldade na extração em grandes profundidades, devido à incrustação de blocos de “gelo” nas paredes internas de tubulações. Somente em 1934, Hammerschmidt publica um artigo demonstrando que o entupimento dos tubos de gás natural se devia, na verdade, à formação de hidratos de gás no interior dos mesmos. (ENGLEZOS; LEE, 2005)

Desde então, várias linhas de pesquisa foram desenvolvidas, com estudos sobre a formação natural dos hidratos (LERCHE; BAGIROV, 1998), estrutura molecular (CLENELL, 2001), propriedades físico-químicas (EDMONDS et al., 1999), testes de resistência mecânica, nucleação e cinética de crescimento (BISHNOI; NATARAJAN, 1996) e cinética de dissolução (KELKAR; SELIM; SLOAN, 1998).

De uma maneira geral, cristais clatratos estáveis são formados em baixas temperaturas e altas pressões (Figura 2). Kvenvolden e Lorenson (2001) e Maslin et al. (2010) desenvolveram diagramas para explicar a ocorrência de hidratos de metano na extração de gás natural *onshore* e *offshore* (Figura 3).

Figura 2 - (a) Diagrama pressão-temperatura para o clatrato de metano. (b) Difratoograma de raios X de cristais clatrato de metano.

Fonte: Adaptado de Stern, Kirby e Durham (1996).

Figura 3 - Zonas de estabilidade de hidratos de gás na exploração de petróleo e gás natural *onshore* e *offshore*.

Fonte: Adaptado de Maslin et al. (2010).

Atualmente, as soluções ordinárias para remoção de clatrato-hidratos envolvem o deslocamento do equilíbrio físico-químico hidrato-água ou ablação mecânica. Tratando-se de gasodutos e oleodutos, a variação da pressão da linha se mostra impraticável e de alto risco. Para linhas de baixa profundidade (< 300 m), a inserção de hastes flexíveis se mostra satisfatória. A adição de inibidores químicos também é uma possibilidade usual, embora de maior custo. São adicionados à água de entrada inibidores termodinâmicos (comumente, metanol, monoetilenoglicol e dietilenoglicol) ou inibidores cinéticos (geralmente copolímeros ou polímeros-zwitterion, comercialmente, Gaffix VC-713 e Luvicap EG). Os primeiros são responsáveis por deslocar o equilíbrio químico da reação de forma a dissociar o hidrato e os últimos evitam a nucleação e a aglomeração das células do clatrato. (URDAHL et al., 1995)

Todavia, o método mais prático e economicamente viável de decomposição de hidratos de gás ainda é o aquecimento *in situ*. O aquecimento pode ser realizado pela injeção contínua de vapor d'água no interior dos dutos de petróleo. Sendo assim, este trabalho propõe a aplicação de vapor d'água, a partir da decomposição catalítica do H_2O_2 comercial, 70% em massa para a desobstrução de dutos de petróleo. Cumpre ressaltar que

o pedido de patente deste sistema está em andamento, sob o título de: *Gerador de vapor a partir da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio para desobstrução de dutos de petróleo*, em nome de Ricardo Vieira, André Navarro de Miranda e José Márcio Vasconcellos.

2.2 Peróxido de Hidrogênio

2.2.1 Histórico

O engenheiro alemão Hellmuth Walter (1900-1980) foi pioneiro na utilização do peróxido de hidrogênio para aplicações tecnológicas. Os gases gerados pela decomposição catalítica deste oxidante foram usados para acionamento de turbo-bombas e alimentação de motores propulsivos. Os primeiros engenhos a empregarem este tipo de injeção de combustíveis foram os submarinos alemães *V-80* (1940) e, posteriormente, os caças *ME 163 Komet* (1944). (PASINI et al., 2007)

Com constantes melhorias, o H_2O_2 esteve presente em vários projetos significativos nas décadas seguintes: nos submarinos *XVII* (1940-1945), no *Bell X-1* (o primeiro avião supersônico, 1947), no *North American X-15* (o primeiro avião hipersônico, 1962), nas missões espaciais tripuladas *Mercury* (1959-1963) e *Gemini* (1962-1966) e em dezenas de veículos lançadores de satélites e mísseis. (SANS CRAINTE, 1961)

Porém, com o desenvolvimento de novos motores e de catalisadores eficientes para decomposição da hidrazina em propulsão espacial (*Shell 405*, década de 70), o peróxido de hidrogênio perdeu espaço no meio tecnológico, se mantendo aplicável apenas em outras áreas (e. g. clareamento de celulose e papel, assepsia, cosméticos e sínteses orgânicas). (CHEN et al., 2002)

Todavia, nas últimas décadas, com a atual preocupação pela preservação do meio ambiente, o H_2O_2 volta ao panorama científico. Devido à não emissão de gases tóxicos, ele é considerado um propelente limpo (*green propellant*) e ambientalmente amigável (*environmentally friendly*). É de fácil manuseio e permite drástica simplificação dos

procedimentos de segurança necessários na sua produção e armazenamento. Cabe agora à ciência e engenharia o desenvolvimento de sistemas geradores de vapor de alta eficiência energética e baixo custo, visando aproveitar ao máximo as vantagens desse oxidante. (CERVONE et al., 2006; PEREIRA, 2014)

2.2.2 Propriedades físico-químicas

O H_2O_2 é um líquido viscoso, não tóxico, incolor e miscível em água em todas as proporções. Quando concentrado ($> 90\%$) possui cor azul clara e odor agudo. Trata-se de um forte agente oxidante que, quando aquecido ($> 80^\circ\text{C}$), se decompõe prontamente em água e oxigênio. Embora não seja inflamável, pode sofrer combustão espontânea em contato com matéria orgânica e alguns metais. Ele é bastante estável a temperatura ambiente, desde que devidamente armazenado. A Tabela 1 apresenta algumas características do H_2O_2 puro e do H_2O_2 comercial, 70% em massa. (LEE; LEE, 2009)

No passado houve certo receio em relação à armazenagem e a estabilização de grandes quantidades de H_2O_2 , impedindo a aplicação do produto em vários projetos industriais. Atualmente, em virtude do desenvolvimento de estabilizantes mais eficientes e de materiais compatíveis com o H_2O_2 , este problema foi drasticamente reduzido. Os estabilizantes comerciais mais empregados são o estanato coloidal, organofosfatos, nitratos, ácido fosfórico e silicato coloidal, com o objetivo de ajustar o pH, inibir a corrosão e sequestrar cátions metálicos. Ventura (2005, 2007) demonstrou que a decomposição do H_2O_2 90%, a 25°C , é da ordem de 1 ppm/dia (Figura 4). O autor destacou, ainda, que os materiais mais compatíveis com o H_2O_2 para estocagem a longo termo seriam as ligas de alumínio de alta pureza (1060 e 1160), vidros Pirex e o Teflon.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do peróxido de hidrogênio.

Propriedade	H ₂ O ₂ 100%	H ₂ O ₂ 70%
Aparência	Líquido azul claro	Líquido incolor
Odor	Agudo	Inodoro
pH (25°C)	6,2	4,5
Ponto de Fusão (°C)	-0,5	-40,3
Ponto de Ebulição (°C)	150	125
Massa Específica (g/cm ³)	1,44	1,29
Viscosidade (mPa.s, 20°C)	1,24	1,26
Tensão superficial (mN/m, 20°C)	77,2	80,4
Pressão parcial de vapor (kPa, 20°C)	0,2	0,1
Pressão total de vapor (kPa, 20°C)	0,2	0,8
Temperatura de decomposição adiabática (°C)	960	273
Taxa de decomposição (%/ano, 25°C)	0,20 – 1,0	0,09 – 1,4
Entalpia de decomposição (kJ/mol)*	-54	-14
LD ₅₀ , Dose letal mediana (ppm)	1518	1026

*gerando produtos gasosos (O₂ + H₂O_(v)), entalpia de vaporização da água = 44 kJ/mol.

Fonte: Ventura (2005), Evonik (2015), Solvay (2015) e US Peroxide (2015).

Figura 4 – Evolução do armazenamento de H₂O₂ 90% em massa em diferentes épocas.

Fonte: Ventura (2005).

2.2.3 Mecanismos de decomposição

No início do século XX, Joyner (1912) estudou a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. Observando a variação do potencial eletroquímico das soluções, ele identificou duas espécies de alta energia, o hidroxil (HO^*) e o peroxil (HO_2^* e HO_2^-). Concluiu então que, embora a decomposição do H_2O_2 seja favorável para a formação de oxigênio e água (de menor energia livre), outros compostos intermediários também poderiam ser formados (Figura 5).

Figura 5 - Diagrama de energia livre das espécies envolvidas na decomposição do H_2O_2 .

Fonte: Schumb et al. (1955).

Em estudos posteriores, Harber e Weiss (1932) notaram que os catalisadores à base de Fe^{+2} passavam por uma mudança temporária no estado de oxidação, sendo regenerados ao final da reação. Essas informações levaram os autores a desenvolverem dois mecanismos básicos para a reação de decomposição do H_2O_2 , descritos a seguir.

Mecanismo 1 - Formação catalítica de radicais hidroxil (HO):* Basicamente descreve a decomposição do H₂O₂ em duas moléculas de hidroxil. Os radicais reagem com outras moléculas de H₂O₂, gerando radicais peroxil. Da junção de um radical hidroxil e um peroxil são formados oxigênio e água (Figura 6, Reações 1 a 3). (JOYNER, 1912, AUDENAERT et al., 2011)

Figura 6 – Ilustração esquemática do *Mecanismo 1* de decomposição do H₂O₂.

Fonte: Do autor.

Mecanismo 2 - Redução temporária do catalisador: Neste evento, as espécies químicas trocam elétrons temporariamente com o catalisador. Ao final da reação o catalisador é reconstituído e, são gerados água e oxigênio (Figura 7, Reações 4 a 7). Este mecanismo tende a ocorrer com maior frequência em meio ácido. (HARBER; WEISS, 1932; MICOLI, 2013)

Figura 7 – Ilustração esquemática do *Mecanismo 2* de decomposição do H_2O_2 .

Fonte: Do autor.

A energia necessária para ruptura não catalítica das ligações HO-OH e HOO-H é de 218 kJ/mol e 377 kJ/mol, respectivamente. Na prática, ambos os mecanismos ocorrem concomitante-mente. A produção de radicais hidroxil, pelo primeiro processo, pode ainda acelerar as reações químicas do segundo mecanismo. (SCHUMB, 1955; MICOLI, 2013)

2.3 Cobalto e manganês como catalisadores

Catalisador é toda substância que, adicionada a um meio reacional, acelera a reação química sem ser consumido durante o processo. O aumento da velocidade da reação se dá pela mudança do mecanismo de reação, onde um caminho de menor energia de ativação é alcançado. A constante de equilíbrio da reação não se altera. (SOARES NETO, 2010)

Quando o catalisador e os reagentes se encontram na mesma fase, a catálise se denomina homogênea, e a velocidade de reação é proporcional à concentração do catalisador no meio reacional. Quando utilizados catalisadores sólidos e reagentes líquidos, como no caso do presente trabalho, a catálise é chamada heterogênea. Neste caso, a velocidade da reação é função da capacidade de adsorção dos reagentes sobre a fase ativa do catalisador (LEE; LEE, 2009). As etapas de processamento de uma reação catalítica heterogênea envolvem: a difusão dos reagentes pelos poros do catalisador, a adsorção dos reagentes nos sítios ativos, a reação química, a dessorção dos produtos e, finalmente, a difusão dos produtos formados (LE PAGE, 1978).

Os primeiros catalisadores empregados na decomposição do H_2O_2 foram telas de prata metálica, com malha de 20 *mesh*, sobrepostas em uma câmara. Tal configuração foi inicialmente utilizada nas missões *Mercury* no início da década de 60 (PASINI, 2007). Os principais problemas encontrados nestes sistemas incluíam a possibilidade de fusão das telas, uma vez que a temperatura de operação dos propulsores (953°C, para H_2O_2 98%) era próxima à temperatura de fusão da prata (962°C) e a forte oxidação da prata metálica, formando o óxido de prata, menos ativo na reação. A utilização de ligas de prata dopadas com níquel, platina, irídio e rutênio atenuou o problema, porém o meio extremamente oxidante sempre levava à degradação das telas em médio prazo. Outros inconvenientes destes sistemas catalíticos foram a baixa superfície específica, que restringia o número de sítios ativos, e a alta densidade do catalisador, que reduzia a eficiência do sistema propulsivo (LEE; LEE, 2009).

Desta forma, nas décadas seguintes, alternativas mais eficientes para decomposição do H_2O_2 começaram a ser desenvolvidas. As principais linhas de pesquisa envolveram o emprego de suportes de partículas cataliticamente ativas na superfície de matrizes cerâmicas (catalisadores suportados), bem como a utilização de óxidos mistos de metais de transição (catalisadores mássicos).

Os catalisadores suportados são amplamente encontrados na literatura. O preparo desses materiais geralmente ocorre pela impregnação de um precursor químico sobre uma matriz de alta porosidade (*e. g.* ácido hexacloroirídico sobre alumina). O conjunto é, então, termicamente oxidado ou reduzido, de forma a gerar a fase ativa (*e. g.* irídio metálico) (CHEN et al., 2002; JOFRE et al., 2013; TIAN et al., 2001). Todavia, em reações com alta transferência de calor e massa, tal qual encontrada neste trabalho, existe tendência de

Co, Ni, Cu, Cr, Fe, Zn e B = Cr, Fe, Co. Os óxidos também foram testados como catalisadores na reação de decomposição do N_2O para fins ambientais. Os materiais contendo cobalto nos interstícios octaédricos apresentaram maior atividade catalítica, devido à sua alta capacidade de formar sítios livres na superfície. O mesmo fenômeno foi observado por Wilczkowska et al. (2010) na estrutura do Co_3O_4 .

Tabela 2 – Exemplos de catalisadores mássicos contendo metais de transição.

Catalisador	Aplicação	Observações	Referência
Hidrotalcitas de <u>Co</u> e Al	Decomposição do N_2O	Aumento na atividade com a elevação do teor de cobalto	Kannan e Swamy (1999)
Óxidos mistos de <u>Co</u> e Fe	Decomposição do H_2O_2	Razão molar Co/Fe = 1/2 gera fase tipo espinélio. Cobalto predominantemente divalente	Bernal et al. (2004)
Espinélios (AB_2O_4), A = Mg, Ca, <u>Mn</u> , <u>Co</u> , Ni, Cu, Cr, Fe, Zn; B = Cr, Fe, <u>Co</u>	Decomposição do N_2O , para fins ambientais	Cátions cobalto nos sítios B apresentam maior atividade, pois geram sítios livres na superfície	Russo et al. (2007)
<u>CoCo</u> $_2O_4$	Decomposição do N_2O	Cátions Co^{2+} posicionados em sítios octaédricos oferecem maior atividade	Wilczkowska et al. (2010)
La <u>Co</u> O_3	Decomposição do N_2O	Estrutura perovskita cataliticamente ativa	Wu et al. (2012)
Óxidos mistos de <u>Mn</u> -Mg-Al e <u>Co</u> -Mg-Al	Oxidação do tolueno	Formação de espinélios cataliticamente ativos	Castaño, Molina e Moreno (2013)

O óxido de manganês, em suas diferentes fases, também é um composto amplamente estudado para a decomposição catalítica do H_2O_2 . Hasan et al. (1999) e Russek (1996) notaram que as fases MnO_2 , $Mn^{+2}Mn^{+4}_3O_8$ e $Mn^{+2}Mn^{+3}_2O_4$ são mais ativas do que as espécies Mn_2O_3 e MnO . Observaram, então, que os íons com maior número de oxidação (e. g. Mn^{+4} , Mn^{+3}) ou compostos contendo cátions em diferentes valências (e. g. Mn^{+2}/Mn^{+4} , Co^{+2}/Co^{+3}) aumentam significativamente a atividade catalítica dos materiais. Tal fenômeno ocorre devido à alta disponibilidade de elétrons na rede cristalina, o que facilita a ocorrência de trocas eletrônicas na superfície e reações do tipo redox (Mecanismo

2, item 2.2.3). Com bases neste fato, os autores defendem a alta eficiência de espinélios (AB_2O_4) e perovisktas (ABO_3) para decomposição do H_2O_2 .

Espinélios são óxidos de fórmula química $A^{+4}B^{+2}_2O_4$, $A^{+2}B^{+3}_2O_4$. Normalmente se estruturam em rede cristalina cúbica compacta, possuindo 16 interstícios octaédricos e 8 tetraédricos por célula unitária. Os cátions “A” ocupam metade dos interstícios tetraédricos, enquanto “B”, 1/8 dos sítios octaédricos (Figura 9). Espinélios invertidos do tipo $(A_{1-x}B_x)(A_{x/2}B_{1-x/2})_2O_4$ ainda podem ser encontrados. Estruturas de espinélio podem ser formadas a partir da decomposição térmica de hidrotalcitas (Figura 10). (KINGERY et al., 1976).

Figura 9 – Estrutura genérica de um espinélio tipo $A(II)B(III)_2O_4$.

Fonte: Berger et al. (1999).

Figura 10 – Estrutura genérica de um hidróxido lamelar tipo hidrotalcita.

Fonte: Adaptado de Helwani et al. (2009).

Pereira (2014) e Maia (2012) estudaram óxidos mistos contendo cobalto, manganês e um terceiro cátion (Al^{+3} , Mg^{+2} ou Ag^{+1}) para fins propulsivos. Dos catalisadores estudados, o trio Co-Mn-Al apresentou o melhor conjunto de características (Tabela 3). Particularmente, a presença do íon alumínio nas amostras aumentou a resistência mecânica dos materiais, pela formação de α -alumina, e colaborou com a atividade catalítica, uma vez que também formou os espinélios CoAl_2O_4 e MnAl_2O_4 .

Tabela 3 – Testes preliminares, estudo dos cátions. Adaptado de Pereira (2014).

Material	Teste de gota			Teste em propulsor	
	Indução	Eficiência	Resistência Mecânica	Empuxo	Estabilidade
CoMn	Moderada	Alta	Baixa	Moderado	Alta
CoMnAl	Moderada	Alta	Moderada	Alto	Alta
CoMnMg	Muito Rápida	Alta	Muito Baixa	Alto	Baixa
CoMnAg	Baixa	Baixa	Alta	Moderado	Moderada

Pereira (2014) variou a concentração dos catalisadores à base de Co-Mn-Al nas proporções molares 0:1:2, 4:1:1, 2:1:0, 2:2:1, 1:1:1, 1:2:1, 2:1:1, 1:4:1, 1:2:0 e 1:0:2. Os materiais foram caracterizados e aqueles que apresentaram melhores características foram submetidos a ensaios em um propulsor. Conforme os resultados da Tabela 4, percebe-se que os catalisadores 1Mn2Al e 4Co1Mn1Al obtiveram o melhor desempenho dentre todos os testados. Apesar de não terem sido efetuados testes de longa duração, os catalisadores contendo alta concentração de íons manganês apresentaram uma desativação precoce, uma vez que tendem a se oxidar em espécies menos ativas ($\text{Mn}^{+x} \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$) (MICOLI. et al, 2013). Desta forma, para um melhor desempenho catalítico a longo prazo, torna-se necessário o emprego de catalisadores com um maior teor de cobalto.

Tabela 4 – Catalisadores Co:Mn:Al em diferentes proporções. Adaptado de Pereira (2014).

Material	Teste da gota		Área Sup. (m ² /g)	Resistência à compressão radial (N/mm)	Teste em propulsor	
	Indução (ms)	Eficiência			Empuxo médio (N)	Impulso específico (s)
1Mn2Al	33	Muito alta	34	6	1,9	96
4Co1Mn1Al	54	Alta	7	5	1,9	93
2Co1Mn	33	Moderada	6	6	1,7	-
2Co2Mn1Al	38	Moderada	5	< 1	1,5	-
1Co1Mn1Al	46	Moderada	11	< 1	1,3	-
1Co2Mn1Al	21	Moderada	10	< 1	1,4	-
2Co1Mn1Al	21	Alta	20	< 1	-	-
1Co4Mn1Al	96	Baixa	4	13	-	-
1Co2Mn	> 100	Muito baixa	1	27	-	-
1Co2Al	> 100	Muito baixa	47	5	-	-

Pereira (2014) também estudou diferentes métodos de preparação de óxidos mistos de cobalto, manganês e alumínio. No método Pechinni, nitratos dos cátions foram complexados com ácido cítrico, seguido-se da esterificação com etilenoglicol. A mistura foi tratada termicamente e a resina resultante foi secada e calcinada (SOISUWAN, et al., 2006). No método de autocombustão, nitratos dos cátions foram dissolvidos em uma solução alcoólica e misturados a etilenoglicol. A mistura foi aquecida e agitada até a geleificação. Neste processo, o gel se autoignita e, posteriormente, foi calcinado (LEITE, 2011). No método hidrotérmico, foi adicionado o surfactante PEG-4000 a uma solução de nitratos e elevado o pH a 10 com uma solução de hidróxido de amônio. A mistura foi transferida para uma autoclave, passando por tratamento térmico. O sólido obtido foi secado e calcinado (YINGYING et al., 2007). Estas três metodologias foram descartadas pelo autor, uma vez que os pós obtidos não se mostraram susceptíveis à moldagem com o veículo de extrusão utilizado (água). A justificativa encontrada para a baixa plasticidade da massa final é a presença imediata de fases óxido, obtidas logo após as sínteses, que não se mostraram aglutináveis com a água. Assim, o único método que gerou pós moldáveis foi o da coprecipitação, que consiste na precipitação simultânea dos cátions Co-Mn-Al com carbonato de potássio, mantendo o pH básico pela adição de uma solução de hidróxido de potássio. Este procedimento é o mais rápido e de melhor controle, gerando fases sólidas potencialmente extrudáveis (e. g. hidróxidos, nitratos hidratados e carbonatos). O material é, então, calcinado para obtenção dos óxidos (KOVANDA, et al., 2006).

3 OBJETIVOS

O objetivo global deste trabalho é o desenvolvimento de catalisadores a base de óxidos de cobalto, manganês e alumínio para decomposição total do H_2O_2 comercial, 70% em massa, e consequente geração de vapor.

3.1 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral deste trabalho, as seguintes etapas devem ser concluídas:

- Preparar óxidos mistos pelo processo de coprecipitação em meio básico;
- Otimizar as condições de reação (pH, concentração de carbonato de potássio, velocidade de agitação, tempo de envelhecimento, lavagem do precipitado, temperatura e tempo de tratamento térmico e granulometria do pó);
- Caracterizar os óxidos preparados (fases presentes, massa específica, área específica, distribuição de poros, resistência mecânica e atividade catalítica);
- Testar os melhores catalisadores em um sistema gerador de vapor.

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados pelo método de coprecipitação com base nas metodologias empregadas por de Kannan e Swamy (1999), Kovanda et al. (2006) e Pereira (2014). A Figura 11 apresenta os equipamentos utilizados na preparação dos materiais.

Figura 11 – Equipamentos utilizados na síntese por coprecipitação.

Fonte: Do autor

Foram empregados 375 mL de solução 1 mol.L^{-1} dos cátions Co^{+2} , Mn^{+2} e Al^{+3} , na proporção molar 4:1:1, partindo de seus nitratos hidratados (Sigma-Aldrich, >97% p). A

mistura foi adicionada, gota a gota ($0,15 \text{ mL.s}^{-1}$) a um béquer contendo 150 mL de solução de K_2CO_3 , $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ (Sigma-Aldrich, 99% p), sob agitação a 300 rpm, a temperatura ambiente. O pH do meio foi mantido em 10 pela adição constante ($0,025 \text{ mL.s}^{-1}$) de solução 3 mol.L^{-1} de KOH (Carlo Erba, 85% p). Terminada a adição, o sistema foi mantido sob agitação por uma hora e posteriormente deixado em repouso por 24 horas para envelhecimento do precipitado. O produto foi, então, filtrado a vácuo e lavado com 1e L de água destilada. O material foi secado por 12 horas em estufa a 110°C e triturado até granulometria de $100 \mu\text{m}$. O pó obtido foi umedecido com água destilada até formação de uma massa plástica e, assim, extrudado. Os *pellets* foram secados a 110°C por 12 horas e, finalmente, calcinados ao ar a 900°C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 5°C.min^{-1} .

4.1.1 Caracterização dos catalisadores

Os óxidos preparados foram caracterizados por: Difratometria de raios X (DRX), Espectroscopia de Fluorescência de raios X (EFRX), Termogravimetria (TG) acoplada a Espectrômetro de Massas, Adsorção de Nitrogênio, Resistência à Compressão Radial, Picnometria a Hélio e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A atividade catalítica dos materiais foi avaliada inicialmente pelo Teste da Gota (*Drop Test*).

A Difratometria de raios X é uma técnica que pode ser empregada na identificação e quantificação das fases cristalinas presentes em uma amostra sólida. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares são características específicas e únicas de cada substância cristalina, gerando um padrão difratométrico. Assim, a identificação das fases cristalinas pode ser obtida a partir da análise e comparação dos resultados com um banco de dados. Neste experimento, foi utilizado o software HighScore Plus 3.0 da PANalytical com banco de dados de 2013 para análise dos difratogramas. As análises foram realizadas pela técnica do pó, a partir de um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, disponível no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo (EEL-USP). Foi utilizada uma fonte de Molibidênio (devido à alta fluorescência dos cátions Co e Mn em fonte de Cobre), filtro de zinco, 3,0 s de incidência, 40 kV e 30 mA.

A Espectroscopia de Fluorescência de raios X (FRX) é uma técnica de análise elementar quantitativa e qualitativa de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos. Nesta técnica utiliza-se uma fonte de radiação X para excitar os elétrons de níveis internos dos átomos constituintes da amostra, por efeito fotoelétrico. Na reorganização dos átomos e regresso ao estado fundamental, estes átomos liberam energia através da emissão de fótons X (fenômeno da fluorescência). Esta radiação é característica de cada elemento. A detecção da energia dispersiva e análise deste espectro permitem a identificação e quantificação dos elementos constituintes da amostra. Foi utilizado um espectrômetro por comprimento de onda dispersiva da marca PANalytical, modelo Axios Max, também disponível no DEMAR-EEL-USP. Inicialmente, partindo de um mesmo lote de síntese, foram analisadas pastilhas contendo o pó (a) *in natura*, (b) pós-tratamento térmico (1000°C, 1h) e como (c) pérola Bórax (Figura 12). Os dois primeiros procedimentos consistiram na prensagem (prensa SPEX 3628, 15 MPa) da mistura de 1,0 g da amostra e 3,0 g de ácido bórico (diluente e aglutinante). A pérola de bórax foi obtida com a mistura de 1,0 g da amostra e 9,0 g de tetraborato de lítio e posterior fusão/vitrificação (1200°C) em um forno Katamax, modelo K2. Como a proporção das espécies Co, Mn e Al se mostrou semelhante para as três metodologias, o método *in natura* foi adotado como padrão para todas as amostras.

Figura 12 – Pastilhas para análise de FRX (a) *in natura*, (b) pós-tratamento térmico e (c) perola de bórax.

Fonte: Do autor.

A Termogravimetria é uma metodologia na qual se observa a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, numa atmosfera controlada. Esta técnica foi empregada para detecção da presença de água de hidratação, carbonatos, nitratos e outras substâncias sensíveis à temperatura presentes nos materiais. Utilizando esta técnica também é possível definir os tratamentos térmicos a serem empregados, atenuando

prejuízos à distribuição de poros e área superficial específica do catalisador. Ainda por este procedimento, a partir da Análise Termogravimétrica Diferencial (DTA), é possível observar processos endotérmicos e exotérmicos associados a transformações químicas e físicas, assim como o indício de mudanças nas fases dos materiais. As análises foram efetuadas em um equipamento de TGA-DSC da marca Netzsch, modelo STA 449 F3, localizado no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE, em Cachoeira Paulista. As análises foram efetuadas em atmosfera de ar sintético (20% O₂ / 80% N₂), a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

A Adsorção de Nitrogênio é uma técnica utilizada para avaliar a área específica de materiais porosos, via volumetria de nitrogênio, operando em regime estático. Esta técnica consiste na determinação da quantidade de adsorbato necessária para formar uma camada monomolecular sobre a superfície a ser medida, empregando a metodologia de Braunauer, Emmet e Teller (BET). Estas medidas foram realizadas em um equipamento volumétrico da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020C, também disponível no LCP em Cachoeira Paulista.

A Resistência à Compressão dos catalisadores foi determinada a partir da norma ASTM D 4179-01. Esta metodologia consiste em posicionar *pellets* entre os êmbolos de uma máquina universal e aplicar uma força de compressão crescente em uma velocidade constante até a fratura do *pellet*. Este método de ensaio de resistência mecânica é destinado a fornecer informações sobre a capacidade de um catalisador de manter sua integridade física durante o seu uso. Os ensaios de Resistência à compressão foram executados em uma máquina universal da marca AMETEK, modelo Chatillon LTCM-100, localizada no LCP em Cachoeira Paulista.

A Picnometria a hélio é utilizada para determinação da massa específica real de sólidos, pela variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido. Sabendo-se a massa do pó a ser analisado (cerca de 2,5 g), o volume é obtido comparando-se a pressão da célula analisada com a de uma câmara de referência. Antes de tomadas as medidas, a amostra passa por um processo de desgaseificação, que consiste em repetidas purgas com hélio, para remoção de impurezas e humidade. O valor final é dado pela média aritmética de 6 a 10 medidas, até desvio padrão menor que 0,05 g/cm³. Foi utilizado um picnômetro a hélio da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e, localizado no LCP em Cachoeira Paulista.

A Espectrometria de Emissão Atômica permite a quantificação de cátions de uma amostra pela detecção da radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível e ultravioleta. As amostras foram abertas em solução nítrica e diluídas dentro da faixa de detecção dos padrões. Foi utilizado um equipamento ICP-OES da marca Thermo Scientific, modelo iCAP-7000, na configuração radial para K, Mn, Co e axial para Al, com detector CID.

O Teste de Gota (*Drop Test*) consiste em estilar uma gota de H_2O_2 70% em massa sobre um único *pellet* ($0,040 \text{ g} \pm 0,005 \text{ g}$) de catalisador e medir o tempo de indução levado para início da reação de decomposição. Para tanto foi empregada uma câmera fotográfica de alta velocidade da marca FASTEC, modelo TST, na velocidade de 1000 quadros por segundo.

4.2 Sistema gerador de vapor

Para realização dos experimentos, uma bancada de testes foi montada no laboratório (Figuras 13, 14 e 15). Esta bancada é composta de (1) um tanque de pressurização, (2) manômetro, (3) filtro, (4, 6, 9) válvulas de controle, (5) reservatórios de H_2O_2 , (7) sistema gerador de vapor, (8) sistema de aquisição de dados, (10) condensador (11) banho termostático e (12) sistema de titulação.

Figura 13 – Diagrama da bancada de testes.

Fonte: Do autor.

Figura 14– Foto da bancada de testes.

Fonte: Do autor.

O gerador de vapor foi projetado segundo estudos de otimização de leito de Pereira (2014, com auxílio do software CEA-NASA 2004 (Tabela 5). O sistema foi calculado para sustentar vazão mássica de $1,0 \text{ g.s}^{-1}$ de H_2O_2 70%, mantendo uma pressão de 5 bar no interior do reator. O leito catalítico, medindo 12 mm de diâmetro 100 mm de comprimento, foi preenchido com *pellets* do catalisador e confinado por duas telas de aço inox de malha de 10 *mesh*. Duas eletroválvulas foram posicionadas na saída do reator, funcionando intercaladamente, para coleta do produto gasoso e posterior análise de resíduo de H_2O_2 não convertido.

Figura 15– Foto do sistema gerador de vapor.

Fonte: Do autor.

Tabela 5 – Dados de entrada e saída do software CEA NASA 2004.

Entrada	Saída
% H ₂ O ₂ = 70 % em massa	Diâmetro da garganta = 2 mm
Pressão na câmara = 5,0 bar	Temperatura ideal na câmara = 263°C
Pressão na saída = 0,96 bar	Pressão ideal na garganta = 2,7 bar
Temperatura do líquido = 25°C	Temperatura ideal na garganta = 188°C

4.2.1 Determinação do H_2O_2 não decomposto

A porcentagem de decomposição do H_2O_2 foi obtida por comparação direta com (I) gráficos de temperatura adiabática de decomposição e (II) permanganatometria.

(I) Gráficos de temperatura adiabática de decomposição do H_2O_2

Willians, Satterfield e Isbin (1952), construíram modelos para determinação da fração de decomposição de H_2O_2 versus temperatura e concentração inicial. Duas etapas são observadas: primeiro, um sistema bifásico líquido/vapor com a presença de um patamar isotérmico (Figura 16). Uma vez que todo sistema atinge a fase gasosa ($T > 270^\circ\text{C}$, a 35 atm) são observados perfis lineares, os quais seguem a Equação 8 (Figura 17). A pressão exerce influencia significativa na primeira etapa da decomposição, o que não acontece no sistema monofásico (Figura 18).

Figura 16 – Temperatura de decomposição adiabática na fase bifásica a 35 atm.

Fonte: Willians, Satterfield e Isbin (1952).

$$t_f = -1984 + 490f + w(12+13f) \quad (8)$$

Onde:

t_f = temperatura adiabática de decomposição (°C)

f = fração de H_2O_2 decomposto

w = concentração mássica inicial da solução (% p)

Figura 17 – Temperatura de decomposição adiabática na fase gasosa a 35 atm

Fonte: Willians, Satterfield e Isbin (1952).

Figura 18– Influência da pressão sobre a temperatura de decomposição adiabática do H₂O₂ 90%.

Fonte: Willians, Satterfield e Isbin (1952).

(II) - Permanganatometria

A concentração de H₂O₂ em uma solução pode ser determinada por titulação, partindo do padrão secundário permanganato de potássio, KMnO₄ (Reação 9). Este reagente pode ser fatorado com solução de oxalato de sódio, Na₂C₂O₄, padrão primário (Reação 10). Em ambas titulações não se faz necessário o uso de indicador, uma vez que a solução de KMnO₄, de coloração roxa, funciona como auto indicador.

- Preparação do KMnO_4 0,5 eq/L

Pesou-se 16,0 g de KMnO_4 98% (Synth) em um balão de fundo chato, adicionando-se 500 mL de água destilada. A mistura foi aquecida até ebulição durante 2 h em refluxo. A solução foi transferida para balão volumétrico de 1,0 L e mantida em repouso por 3 dias, para sua estabilização.

- Fatoração do KMnO_4 0,5 eq/L

Pesou-se 1,0000 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ PA (Sigma-Aldrich), previamente secado em estufa. Transferiu-se para um erlenmeyer de 500 mL juntamente com 150 mL de solução H_2SO_4 2,0 eq/L (55 mL H_2SO_4 98%, Merck, em 1L). Titulou-se a 60°C com a solução de KMnO_4 , gota a gota, até o ponto em que a coloração rósea permaneceu por 30 s. Calculou-se a concentração do padrão secundário pela seguinte equação:

$$N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{bureta}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{Eq_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \quad (11)$$

Onde,

N = normalidade real da solução de KMnO_4 (eq/L)

V = volume consumido na bureta (L)

m = massa pesada (g)

Eq = equivalente grama ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

- Determinação da porcentagem mássica real do H_2O_2 comercial

Pesou-se 10 gotas do H_2O_2 70% comercial (Peróxidos do Brasil Ltda) em balança analítica com precisão 0,1 mg. Transferiu-se para erlenmeyer de 500 mL com auxílio de 150 mL de H_2SO_4 2,0 eq/L. Titulou-se a solução com KMnO_4 0,5 eq/L e calculou-se a porcentagem mássica real (%p) do H_2O_2 pela equação 12:

$$\% p = 100 \frac{N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{bureta}} Eq_{\text{H}_2\text{O}_2}}{m} \quad (12)$$

- Titulação do H₂O₂ residual

Os três melhores catalisadores sintetizados foram testados no sistema gerador de vapor, em ensaios de 60 segundos. O fluxo de gases oriundos do reator foi alternadamente desviado, condensado e coletado nos períodos de 0 a 5 s, 25 a 30 s e 50 a 55 s. A estas alíquotas, foram acrescentados 150 mL de H₂SO₄ 2 eq/L e efetuada a titulação com solução de KMnO₄ 0,5 eq/L. A porcentagem de decomposição (%*d*) do H₂O₂ foi determinada por balanço de massa (Equações 13 a 15), onde:

$$\%d_{H_2O_2} = 100 \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (13)$$

$$m_i = t_c \cdot \bar{v} \cdot \frac{\%p}{100} \quad (14)$$

$$m_f = N_{KMnO_4} V_{bureta} Eq_{H_2O_2} \quad (15)$$

Onde,

m_i = massa de entrada de H₂O₂ no reator (g)

m_f = massa de H₂O₂ presente na saída do reator (g)

t_c = tempo de coleta das alíquotas (5,0 s)

$\bar{v}$ = vazão mássica média durante a coleta (g/s)

$\%p$ = porcentagem mássica real do H₂O₂ comercial (~ 70%)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese dos catalisadores

Conforme a metodologia descrita, a Figura 19 apresenta um diagrama para a rota de síntese padrão, empregada na preparação de todos os materiais catalíticos usados neste trabalho. A síntese foi dividida, basicamente, em duas partes: precipitação e calcinação.

Figura 19– Rota padrão de síntese dos catalisadores.

Fonte: Do autor.

Para análise exploratória da etapa de precipitação, foram estudados os seguintes parâmetros do processo (Tabela 6):

- O pH do meio;
- A concentração inicial de K_2CO_3 ($[K_2CO_3]_i$, mol.L⁻¹);
- A velocidade de agitação (rpm);
- O tempo de envelhecimento (h);
- A lavagem do precipitado.

Na etapa de tratamento térmico foram analisados o diâmetro médio das partículas e sequencialmente a temperatura e tempo de aquecimento, realizados por um planejamento de experimentos tipo fatorial 2². Como variáveis-reposta foram analisadas a resistência mecânica e a atividade catalítica (tempo de indução) dos materiais.

Tabela 6 – Análise exploratória dos parâmetros da reação de precipitação.

Parâmetros	Condições					
	(-3)	(-2)	(-1)	Padrão* (0)	(+1)	(+2)
pH	7	8	9	10	11	12
[K ₂ CO ₃] _i (mol.L ⁻¹)	0	0,05	0,25	0,50	1,0	
Lavagem			não	comum	agitada	
Agitação (rpm)			100	300	500	
Envelhecimento (h)	0	6	12	24	48	96

* Kannan e Swamy (1999), Kovanda et al. (2006) e Pereira (2014)

5.1.1 Efeito do pH

Na metodologia básica empregada para precipitação dos catalisadores, utiliza-se uma solução inicial de carbonato de potássio 0,5 mol.L⁻¹, de pH 12,5. O meio básico se deve à hidrólise do ânion carbonato (reações 16 e 17).

A solução de nitratos dos cátions Co⁺², Mn⁺² e Al⁺³ apresenta pH 3, devido ao caráter ácido dos sais quando dissociados (sais de ácido forte com bases fracas). Desta forma, a adição gota a gota desta solução no meio reacional forma uma curva típica da titulação ácido-base de carbonatos (Reações 18 e 19, Figura 20).

Figura 20– Variação do pH com a adição da solução de nitratos dos cátions, $M^{+x}(NO_3)_x$.

Fonte: Do autor.

Segundo a literatura, conforme ocorre a variação do pH, os cátions Co^{+2} , Mn^{+2} e Al^{+3} podem precipitar como hidróxidos ou carbonatos, ou ainda apresentarem a forma não estável de bicarbonatos. Isso pode ser verificado visualmente pela mudança da coloração do meio reacional, durante a adição dos reagentes (Tabela 7, Apêndice A). (VOGEL, 1981)

Tabela 7 – Produto de solubilidade e cor dos precipitados formados. VOGEL (1981)

Fases	Kps (25°C)	Cor em solução
$Co(OH)_2$	$1,6.10^{-18}$	Azul escuro
$Co(OH)^+.XH_2O$	Instável	Roxo
$Co(OH)_3$	$2,5.10^{-43}$	Marrom escuro
$CoCO_3$	$1,0.10^{-10}$	Rosa claro
$Mn(OH)_2$	4.10^{-14}	Branco
$MnCO_3$	5.10^{-10}	Bege a Marrom
MnO_2	3.10^{-10}	Preto
$Al(OH)_3$	4.10^{-33}	Branco
$Al_2(CO_3)_3$	Instável	Branco
Al_2O_3	Instável	Branco

Seguindo então a síntese padrão, os precipitados obtidos por coprecipitação em pH's 7 a 11 foram deixados em repouso por 24 h, filtrados, lavados e secados, permanecendo em estufa por 12 h a 110°C, para serem analisados.

Pela análise dos difratogramas de raios X apresentados na Figura 21 percebe-se que diferentes espécies são precipitadas conforme a elevação do pH. Em pH 7, observa-se a presença de hidroxí-nitratos e hidrotalcitas cobalto-alumínio, $\text{Co}_5\text{NO}_3(\text{OH})_9$ e $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Em meio reacional com pH entre 8 e 10, existe a tendência de estabilização do espinélio CoCo_2O_4 e do óxido MnO_2 . Já em pH 11 tende a ocorrer a formação do espinélio cobalto-manganês $\text{MnCo}_2\text{O}_{4,5}$.

Cumpra ainda ressaltar que reações realizadas em pH 12 são inviáveis, pois empregam uma quantidade excessiva de KOH, deixando um alto teor residual de potássio no precipitado, bem como propiciam a formação indesejável de complexos solúveis, como a espécie tetra-hidroxialuminato, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. (VOGEL, 1981)

Figura 21– Difratogramas de raios X dos catalisadores precipitados em diferentes pH's.

Fonte: Do autor.

Analisando os precipitados em termos de porcentagem mássica (Figura 22), com auxílio da técnica de FRX, pode-se observar, grosso modo, que o teor das espécies permanece praticamente constante, exceto para amostra precipitada em pH 7. Observou-se também um abrupto aumento no teor de cobalto nas amostras quando o pH passa de 7 para 8. A partir desta faixa de pH o teor deste íon se mantém em torno de 50%, em massa. Parte do cobalto permanece na solução mãe, como mostram as análises dos sobrenadantes, realizadas por ICP-OES (Figura 23). Outro fator a ser destacado é o alto teor do ânion oxigênio na amostra preparada em pH 7. Isto se deve, provavelmente, à grande quantidade de H_2O e OH^- presentes nas hidrotalcitas. Vale destacar que a fração desconhecida, não identificada por FRX, é relativa a átomos de baixo número atômico (H, N e C), originária das águas de hidratação e cristalização, carbonatos e nitratos.

Figura 22– Frações mássicas dos catalisadores precipitados em diferentes pH's.

Fonte: Do autor.

Figura 23– Análise por ICP-OES. (a) Curvas de calibração. (b) Concentração dos cátions na água mãe.

Fonte: Do autor.

Os resultados anteriores podem ser ainda corroborados pelas análises termogravimétricas (Figura 24). Foi observada uma diminuição na perda de massa do precipitado em função do aumento do pH, ou seja, em pH 7 a perda foi de 33% em massa, em pH entre 8-10 foi de 20-24%, enquanto que em pH 11 foi de 17%. As curvas de Espectroscopia de Massas acoplada às análises termogravimétricas evidenciaram que em pH 7 houve uma maior liberação de moléculas de água de hidratação (100°C), água da

estrutura cristalina (200-250°C), NO₂ (200-400°C) e CO₂ (200-250°C) em comparação com as amostras precipitadas em pH mais elevados. Isto se deve, sobretudo, à presença de hidroxí-nitratos e hidroxí-carbonatos (hidrotalcitas) presentes nesta amostra.

Figura 24– Resultados da análise termogravimétrica dos precipitados. Liberação de moléculas de H₂O, NO₂ e CO₂ medidas por Espectroscopia de Massas.

Fonte: Do autor.

Os catalisadores pós- tratamento térmico foram avaliados por DRX. A comparação dos difratogramas das amostras pré e pós-tratamento (Figura 25), de modo geral, mostram uma tendência de transformação das hidrotalcitas em espinélio em função da temperatura. Todavia, foi observado que materiais com alta porcentagem de potássio ou carbonato, como aqueles precipitados em pH 7, tendem ainda a manter a fase hidrotalcita. Isto se deve ao fato de que nas condições padrões de reação, a temperatura e tempo de síntese não são suficientes para promover difusão dos cátions interlaminares ou quebrar a estrutura lamelar das hidrotalcitas (KINGERY, 1976).

Figura 25– Difratomogramas de raios X dos catalisadores (a) pré-tratamento térmico e (b) pós-tratamento térmico.

Fonte: Do autor.

O teste de gota dos materiais calcinados, cujos resultados são apresentados na Tabela 8, foi empregado para uma avaliação prévia da atividade dos catalisadores. Observou-se que com os materiais sintetizados em pH 7 a reação de decomposição do H_2O_2 é lenta, enquanto aqueles preparados nas faixas de 8 a 11 apresentaram tempo de indução similares, corroborando com o fato de que nesta reação espinélios apresentam maior atividade catalítica do que hidrotalcitas. Sendo assim, optou-se por manter o pH das sínteses em 9, garantindo a precipitação de todo o material (Figura 23), favorecendo a formação de espinélios durante a precipitação, e ainda empregando dez vezes menos KOH do que o utilizado na reação padrão em pH 10.

Tabela 8 – Teste de gota para os catalisadores calcinados. Quanto menor o tempo de indução, maior a velocidade de decomposição do H_2O_2 .

pH	Tempo de indução (ms) ± 3
7	> 100
8	20
9	14
10	20
11	19

5.1.2 Concentração inicial de K_2CO_3

Maia (2012) observou que o teor de carbonato nos catalisadores à base de óxidos mistos contendo Co-Mn-Al influencia diretamente as propriedades morfológicas e a atividade catalítica destes materiais. Desta forma, foram realizadas sínteses sem a presença de K_2CO_3 e com concentrações iniciais de 0,05, 0,25 e 1,0 mol.L⁻¹ deste sal (denominadas respectivamente 0C, 0,05C, 0,25C e 1C).

As análises obtidas por DRX (Figura 26) evidenciaram que a concentração de K_2CO_3 , no meio reacional, influencia a estrutura dos precipitados. Em soluções sem a presença de K_2CO_3 , percebe-se a tendência à formação de hidróxi-nitratos e hidrotalcitas. Conforme a concentração do carbonato aumenta, ocorre o deslocamento dos equilíbrios químicos, conduzindo à formação de óxidos do tipo espinélio, principalmente $CoCo_2O_4$.

A avaliação dos teores mássicos das espécies, realizada por FRX, confirma este fenômeno (Figura 27), ou seja, o teor mássico de oxigênio sofre grande decréscimo com o aumento da concentração inicial de K_2CO_3 , devido à perda de água de hidratação e hidróxidos lamelares). Simultaneamente, o percentual de cobalto aumenta (32% em 0,05C, 37% em 0,25C e 48% em 1C), mostrando a predominância do espinélio $CoCo_2O_4$ no material.

Figura 26- Difratomogramas de raios X dos precipitados em diferentes concentrações iniciais de K_2CO_3

Fonte: Do autor.

Figura 27– Frações mássicas dos precipitados em função da concentração inicial de K_2CO_3 , obtidas por FRX.

Fonte: Do autor.

A massa específica dos produtos, obtida por Picnometria a Hélio (Figura 28), mostra-se coerente com os resultados anteriores. A maior presença de hidroxí-nitratos e hidrotalcitas (de estrutura lamelar, aberta, massa específica 2,0 a 3,5 g.cm⁻³) gera materiais menos densos. Por outro lado, a maior presença de espinélios (estrutura cúbica compacta, massa específica teórica 6,1 g/cm³) produz materiais mais densos.

Figura 28– Variação da massa específica dos materiais em função da concentração inicial de K_2CO_3 , determinadas por picnometria a hélio.

Fonte: Do autor.

As análises de termogravimetria presentes na Figura 29 apresentaram os mesmos fenômenos físicos e químicos já verificados no estudo da variação de pH, a saber, liberação de moléculas de água de hidratação (100-150°C) e de estrutura cristalina (200-250°C), conversão de nitratos em NO_2 (200-300°C) e transformação dos carbonatos em CO_2 (200-400°C). Também foi observada menor perda de massa do precipitado em função do aumento da concentração de K_2CO_3 : 28%, 22%, 17% e 12%, em massa, para 0C, 005C, 025C e 1C, respectivamente. Este fenômeno foi observado devido à diminuição progressiva de água, carbonatos e nitratos na estrutura dos precipitados.

Como dito anteriormente, o teor de carbonato nos materiais influencia as propriedades morfológicas e catalíticas dos mesmos. Materiais com alto teor deste ânion, quando calcinados, liberam maior quantidade de CO_2 , gerando estruturas porosas, com elevada área específica e maior densidade de sítios ativos. Todavia, estes espaços criados na estrutura cristalina do material o fragilizam e, conseqüentemente, ocorre uma redução na sua resistência mecânica. Desta forma, a Figura 30 apresenta as curvas de resistência mecânica e do tempo de ignição em função da concentração inicial de carbonato no processo de síntese. Percebe-se que o material com a maior quantidade de carbonato apresentou a maior atividade catalítica, porém a menor resistência mecânica. Sendo assim, de forma a se manter uma relação satisfatória entre resistência mecânica e atividade catalítica, foram utilizadas nos ensaios posteriores concentrações iniciais de 0,25 mol.L⁻¹.

Figura 29– Resultado da análise termogravimétrica dos precipitados. Liberação de moléculas de H₂O, NO₂ e CO₂ medidas por Espectroscopia de Massas.

Fonte: Do autor.

Figura 30 – Influência da concentração inicial de K₂CO₃ inicial na resistência mecânica e atividade catalítica do material calcinado.

Fonte: Do autor.

5.1.3 Lavagem

Outro parâmetro de processo a ser investigado na metodologia de coprecipitação é o procedimento de lavagem dos produtos da síntese. Este procedimento tem como principal objetivo a eliminação de vestígios da água mãe, que pode conter excesso de hidróxidos, nitratos, carbonatos e íons potássio. Foram analisados materiais sintetizados sem lavagem (SL), com lavagem comum (LC) e com lavagem agitada (LA). O procedimento de lavagem comum consistiu em verter cerca de 1 L de água destilada sobre o precipitado durante a filtração a vácuo em funil de Buchner. Já na lavagem agitada, o precipitado foi filtrado à vácuo e posteriormente transferido para um béquer de 1 L com água destilada e então agitado a 300 rpm por 10 minutos.

A comparação dos difratogramas de raios X destes catalisadores (Figura 31) mostrou que a lavagem do precipitado, além de retirar impurezas, colaborou para o colapso das estruturas de hidrotalcita e levou à formação de fases espinélio. Desta forma, o material com lavagem agitada apresentou o maior teor de íons cobalto e consequentemente melhor atividade catalítica (Tabela 9).

Figura 31 - Difratogramas de raios X dos precipitados sem lavagem (SL), com lavagem comum (LC) e com lavagem agitada (LA).

Fonte: Do autor.

Tabela 9 – Caracterização das amostras com diferentes tipos de lavagem.

Amostra	% mássica			Massa específica (g.cm ⁻³)	Tempo de indução (ms)
	Co	O	K		
SL	36	23	5	3,1	68
LC	49	10	1	3,9	53
LA	52	8	1	4,1	32

5.1.4 Agitação

Para a avaliação deste parâmetro de síntese, foram empregadas três velocidades de agitação durante a reação de coprecipitação, a saber: 100, 300 e 500 rpm. Os difratogramas de raios X dos precipitados secados se mostraram similares entre si (Figura 21, reação em pH 10), assim como a massa específica destes materiais, $3,9 \pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$. Assim, é possível concluir que a agitação não é fator interferente na constituição das fases presentes.

Todavia, os tempos de indução obtidos foram de 62 ms para amostras agitadas a 100 rpm, 41 ms para 300 rpm e 36 ms para 500 rpm. Este resultado foi justificado pelo fato de que a maior agitação do meio tende a gerar precipitados com de menor tamanho de partículas, propiciando assim uma maior área específica e, concomitantemente, um maior acesso aos sítios ativos dos materiais. Desta forma, a agitação em 500 rpm foi adotada para as sínteses posteriores.

5.1.5 Envelhecimento

Pereira (2014) observou que o tempo de envelhecimento produz uma certa interferência na atividade dos catalisadores preparados. Após uma síntese, foram retiradas alíquotas do precipitado, as quais foram submetidas a diferentes tempos de envelhecimento, a saber: 0, 6, 12, 24, 48 e 168 horas. A Figura 32 mostra os Difratogramas de raios X de cada uma destas alíquotas. Não foram identificadas mudanças significativas nas fases presentes causadas pelo envelhecimento. Entretanto, nos tempos 12 e 24 h

foram observadas maiores intensidades nos picos referentes à espinélio. Este fato deve-se, provavelmente, ao colapso das estruturas tipo hidrotalcitas e à formação de espinélios em função do tempo, provocando em consequência um aumento da massa específica do material (Figura 33). Após 24 horas de envelhecimento, as quantidades de oxigênio e potássio no precipitado voltam a aumentar (Figura 34), devido, possivelmente, à adsorção e oclusão desses ânions nos aglomerados do precipitado. Tal fato é refletido na análise da atividade do material (Tabela 10).

Figura 32– Difratograma dos precipitados em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Do autor.

Figura 33– Variação da massa específica dos precipitados em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Do autor.

Figura 34– Variação das espécies químicas no precipitado em função do tempo de envelhecimento.

Fonte: Do autor.

Tabela 10 – Tempo de indução dos catalisadores *versus* tempo de envelhecimento

Tempo de envelhecimento (h)	0	6	12	24	48	168
Tempo de indução (ms) ± 3	23	20	18	19	19	52

5.1.6 Tratamento térmico

A temperatura (T), o tempo de tratamento térmico (t) e o diâmetro médio de partícula (d) são fatores importantes que influenciam diretamente os mecanismos de sinterização. Nesse sentido, as principais propriedades afetadas são a resistência mecânica (R , N.mm⁻¹) e a atividade catalítica (medida através do tempo de indução, t_{ind} , ms) dos materiais.

Foram então sintetizados lotes do catalisador conforme as condições ótimas de processo (Tabela 11). Os materiais foram triturados em três granulometrias diferentes, a saber 45, 105 e 210 μm . Foram extrudados *pellets* com diferentes proporções destes pós e após tratamento térmico em 900°C e 1 hora, caracterizou-se os materiais por teste de compressão radial e teste de gota, de modo a se construir diagramas ternários de resistência mecânica e tempo de indução (Figura 35).

Tabela 11 – Parâmetros finais utilizados na preparação dos catalisadores

Parâmetros	Melhores condições					
pH	7	8	9	10	11	
(K ₂ CO ₃) _i (mol.L ⁻¹)	0	0,05	0,25	0,50	1,0	
Lavagem			não	comum	agitada	
Agitação (rpm)			100	300	500	
Envelhecimento (h)	0	6	12	24	48	96

Figura 35– Diagramas ternários de resistência mecânica e tempo de indução para catalisadores extrudados com diferentes tamanhos médios de partícula.

Fonte: Do autor.

Através dos diagramas ternários foi possível observar que *pellets* preparados com partículas de 45 μm apresentaram resistência mecânica significativamente superior aos demais. Durante o tratamento térmico, *pellets* compostos de partículas de menor tamanho apresentam maior formação de pescoços e, conseqüentemente, sofrem maior sinterização. A atividade destes materiais também foi superior aos demais ($t_{\text{ind}} < 25 \text{ ms}$), tornando-os atrativos para fins catalíticos.

Desta forma, mantendo-se granulometria de pó em 45 μm efetuou-se um planejamento de experimentos fatorial 2^2 com duplicata no ponto médio, para se estudar tempo e temperatura de tratamento térmico (Tabela 12).

Tabela 12 – Planejamento de experimentos 2^2 para os parâmetros tempo e temperatura de tratamento térmico.

Ensaio	T ($^{\circ}\text{C}$)	t (h)	t_{ind} (ms) ± 3	R (N.mm^{-1})
1	800 (-)	0,5 (-)	9	$1,0 \pm 0,5$
2	800 (-)	2,0 (+)	11	$0,8 \pm 0,4$
3	1000 (+)	0,5 (-)	15	$1,8 \pm 0,3$
4	1000 (+)	2,0 (+)	35	$2,4 \pm 0,4$
5	900 (0)	1,0 (0)	23	$1,4 \pm 0,3$
6	900 (0)	1,0 (0)	24	$1,4 \pm 0,3$

A análise do planejamento de experimentos revelou que o tempo de indução é significativamente dependente da temperatura e do tempo de tratamento térmico. Estes fatores ainda possuem interação sinérgica significativa ($P < 0,01$). Já a resistência mecânica, neste experimento, se mostrou significativamente dependente apenas da variação da temperatura.

Observou-se que os catalisadores calcinados a 800°C apresentaram o menor tempo de indução. Todavia possuem baixa resistência mecânica, se mostrando frágeis e quebradiços durante os testes de decomposição. Sendo assim, foram selecionados os materiais calcinados a $900^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ (Cat₁), $1000^{\circ}\text{C}/0,5\text{h}$ (Cat₂) e $1000^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ (Cat₃) para dar continuidade aos estudos e futuros testes no sistema gerador de vapor.

5.2 Testes no sistema gerador de vapor

A priori, foram realizados ensaios de 60 segundos com os três catalisadores que apresentaram melhor resistência mecânica. Durante os ensaios, foram monitoradas constantemente a vazão de H_2O_2 , a temperatura e a pressão no leito catalítico. Alíquotas

do vapor produzido foram recolhidas a cada 20 segundos de teste, condensadas e tituladas para determinar a atividade dos catalisadores (Figura 36, Tabela 13).

O peróxido de hidrogênio comercial, Interlox 70-10, cedido pela Peróxidos do Brasil e utilizado nos ensaios, foi titulado e apresentou uma concentração de $71,3\% \text{ p} \pm 0,5\%$. Nesta concentração, a temperatura de decomposição adiabática esperada a 5 bar é de 312°C , considerando 100% de decomposição do H_2O_2 no leito catalítico (CEA NASA - 2014, WILLIAMS, SATTERFIELD, ISBIN; 1952).

Figura 36– Perfis de temperatura no leito catalítico.

Fonte: Do autor.

Tabela 13 – Resultados dos testes no sistema gerador de vapor.

	m (g)		s (m^2g^{-1})		$v_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)	$P_{\text{câmara}}$ (atm)	% decomposição $\pm 1\%$		
	inicial	final	inicial	final			0→5s	25→30s	50→55s
Cat ₁	15,7	14,8	6	5	$1,2 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,4$	95	77	82
Cat ₂	16,1	15,8	3	3	$1,2 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,3$	98	94	96
Cat ₃	16,6	16,4	1,5	< 1	$1,2 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,3$	99	96	98

Na Figura 36 pode-se observar que entre 130 a 150°C há a formação de um patamar isotérmico, onde existe transição entre o sistema bifásico para o estado gasoso. Como era de se esperar, no início da reação, ou seja, entre 0 a 5 segundos de teste, as taxas de decomposição são altas, uma vez que todos os sítios ativos do catalisador estão expostos. Uma vez que o sistema entra em equilíbrio, a taxa de decomposição tende a diminuir. Uma vez que o calor liberado no patamar isotérmico conduz todo o fluido à fase gasosa, a decomposição passa também a ser térmica e o sistema alcança altas temperaturas (>250°C).

O catalisador 1 foi o mais tardio a vencer o patamar isotérmico, levando mais de 50 segundos para tal. Também foi aquele que apresentou a menor taxa de decomposição, gerando a menor pressão no leito catalítico. Estes efeitos foram percebidos devido à fragmentação dos *pellets* e perda de massa dos mesmos por arraste, o que levou à diminuição da eficiência do sistema. Já os catalisadores 2 e 3, de maior resistência mecânica, ultrapassaram o patamar em menos de 30 segundos. A análise dos dados mostra que o Cat₃ foi aquele que apresentou o melhor desempenho, atingindo uma taxa de decomposição superior à dos demais, próxima da temperatura de decomposição adiabática.

Finalmente, foram efetuados testes de longa duração com o Cat₃ para se observar a eventual desativação do catalisador em função do tempo. O catalisador se mostrou constantemente ativo em testes de até 20 minutos (tempo máximo testado). Todavia, o aumento da pressão na câmara impede que a vazão se mantenha constante, o que promove instabilidade na temperatura e na pressão do leito, dificultando esta medida durante o desenvolvimento do teste.

6 CONCLUSÕES

Óxidos mistos de cobalto, manganês e alumínio foram preparados pela metodologia de coprecipitação, em meio básico, para decomposição catalítica do H_2O_2 70%, para geração de vapor. Foram analisados os seguintes parâmetros nesta metodologia: (I) pH do meio, (II) a concentração inicial de K_2CO_3 , (III) a velocidade de agitação, (IV) o tempo de envelhecimento e (V) a lavagem do precipitado. Posteriormente, na etapa de tratamento térmico do material, foram estudados (VI) a granulometria do pó, (VII) o tempo e temperatura de calcinação. Segundo esta ordem, foram obtidas as seguintes conclusões:

(I) A adição dos nitratos de Co^{+2} , Mn^{+2} e Al^{+3} (caráter ácido) sobre a solução inicial de carbonato de potássio (caráter básico) apresenta um comportamento semelhante ao de uma curva de titulação ácido-base de carbonatos, com pontos de viragem em pH 5 e 8. Abaixo de pH 5 os cátions se encontram solubilizados. Entre a faixa 5 e 8, hidrogenocarbonatos e hidróxidos podem ser encontrados. Apenas em pH superiores a 8 os cátions se precipitam, predominantemente na forma de carbonatos e hidróxidos.

As análises por Difração de raios X nesta etapa, assim como no decorrer de todo trabalho, mostraram que, predominante, duas estruturas cristalinas são encontradas: hidrotalcitas ($\text{Co}_5\text{NO}_3(\text{OH})_9$; $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e espinélios (AB_2O_4 ; onde $\text{A} = \text{Mn}^{+2}$ ou Co^{+2} , $\text{B} = \text{Mn}^{+3}$, Co^{+3} ou Al^{+3}). A primeira fase é caracterizada basicamente por sua menor atividade catalítica, baixa massa específica ($2\text{-}3 \text{ g.cm}^{-3}$) e fraca resistência mecânica ($< 0,4 \text{ N.mm}^{-1}$), enquanto a segunda fase (espinélios) apresenta maior atividade catalítica na decomposição do H_2O_2 , elevada massa específica ($4\text{-}6 \text{ g.cm}^{-3}$) e alta resistência mecânica ($> 0,8 \text{ N.mm}^{-1}$). Apesar da literatura, em sua maioria, empregar pH 10 para a precipitação desses cátions, foi obtido espinélios na mesma proporção em pH 9, reduzindo assim o teor do íon potássio na solução, indesejável no sistema catalítico.

(II) A solução inicial de K_2CO_3 propicia a nucleação dos espinélios no início da reação. Reações sem este sal tendem a formar apenas hidrotalcitas. Todavia, altas concentrações deste sal reduzem a atividade catalítica dos materiais, provavelmente devido ao excesso de potássio; também diminuem a resistência mecânica dos *pellets*, devido à alta porosidade gerada pelo excesso de carbonato.

(III) A lavagem dos catalisadores se mostrou como um fator de alta importância na transformação do material. A passagem de água destilada pelo precipitado remove íons indesejados (K^+ , CO_3^{2-} , NO_3^-), desestabilizando as hidrotalcitas e propiciando a formação de espinélios. A lavagem com agitação foi a mais eficiente para este objetivo, sendo esta adotada no processo.

(IV) A velocidade de agitação do meio reacional não interferiu na formação das diferentes espécies. Porém, em meios em mais agitados ocorre a formação de precipitados com tamanhos de partículas menores, apresentando menores tempos de indução. Desta forma, conforme os ensaios, foi escolhido realizar a reação em 500 rpm.

(V) O estudo do tempo de envelhecimento mostrou que o descanso do precipitado leva ao rearranjo dos átomos da estrutura cristalina dos materiais. Parte das hidrotalcitas é, então, convertida em espinélios. O melhor tempo de envelhecimento foi o de 24 h, semelhante ao empregado pela literatura.

(VI) O precipitado foi secado e moído em diferentes granulometrias, e então calcinado a 900°C por 1h. *Pellets* formados a partir de partículas de diâmetro médio $45\ \mu\text{m}$ apresentaram maior resistência mecânica em relação aos demais. Partículas de óxidos menores possibilitam maior taxa de difusão de átomos durante o tratamento térmico, levando a maior sinterização e a estruturas menos porosas.

(VII) O estudo do tratamento térmico demonstrou que quanto maior o tempo e a temperatura empregados, mais eficiente se torna o catalisador. Tratamentos em altas temperaturas, embora diminuam a área específica do material, incrementam a resistência mecânica dos *pellets* e garantem a transformação de todo o material em espinélios estáveis. Durante todos os testes de decomposição catalítica os materiais se mantiveram ativos, não sofrendo reidratação ou transformação em óxidos menos ativos.

Os testes no sistema gerador de vapor, empregando os melhores catalisadores, foram muito satisfatórios, uma vez que foi alcançada a decomposição quase total do H_2O_2 , atingindo temperaturas próximas a de decomposição adiabática. Vale ressaltar que o H_2O_2 comercial 70%, possui quantidades significativas de água e estabilizantes, portanto atingir tal patamar de temperatura, levando em consideração as perdas térmicas, é um grande feito científico. Os testes de atividade do catalisador em função do tempo mostraram que o material é bastante estável por longos períodos (20 minutos) e que suporta várias partidas a frio sem necessidade de reativação.

REFERÊNCIAS

- AUDENAERT, W. T. M. Application of a mechanistic UV/hydrogen peroxide model at full-scale: Sensitivity analysis, calibration and performance evaluation. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 113–126, jun. 2011.
- BERGER, P. *et al.* Preparation and properties of an aqueous ferrofluid. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n. 7, jul. 1999.
- BERNAL, M. E. P. *et al.* Preparation and properties of CoFe mixed oxides obtained by calcination of layered double hydroxides. **Ceramics Silikaty**, n. 51, p. 145-154, 2004.
- BISHNOI, P.R.; NATARAJAN, V. Formation and decomposition of gas hydrates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 117, p. 168-177, 1996.
- CASTAÑO, M. H.; MOLINA, R.; MORENO, S. Mn-Co-Al-Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**, v. 370, p. 167-174, 2013.
- CERVONE, A. *et al.* Development of hydrogen peroxide monopropellant rockets. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT. **Anais...American Institute of Aeronautics and Astronautics**, 2006. Disponível em: <[https://www.altaspace.com/uploads/file/publications/greenprop/079 Cervone et al 2006.pdf](https://www.altaspace.com/uploads/file/publications/greenprop/079%20Cervone%20et%20al%202006.pdf)>. Acesso em: 20 Jan. 2015.
- CHEN, X. W. *et al.* A novel catalyst for hydrazine decomposition: molybdenum carbide supported on gamma-Al₂O₃. **Chemical Community**, v.3, p. 288 - 289, 2002.
- CLENNELL, M. B. Hidratos de gás submarino: natureza, ocorrência e perspectivas para exploração na margem continental Brasileira. **Brazilian Journal of Geophysical**, v. 18, p. 3, 2001.
- EDMONDS, B.; MOORWOOD, R. A. S.; SZCZEPANSKI, R. A unified framework for calculating solid deposition from petroleum fluids including waxes, asphaltenes, hydrates and scales. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158, p. 481, 1999.
- ENGLEZOS, P.; LEE, J. D. Gas hydrates: a cleaner source of energy and opportunity for innovative technologies. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 5, p. 671-681, set. 2005.
- EVONIK. **Physical and chemical properties of hydrogen peroxide**. Disponível em: <www.h2o2.evonik.com>. Acesso em: 02 mar. 2015.
- HARBER, F.; WEISS, J. Über die Katalyse des Hydroperoxydes. **Naturwissenschaften**, v. 20, n. 51, p. 948-950, dez. 1932.

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

HELWANI, Z. *et al.* Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. **Fuel Processing Technology**, v.90, n. 12, p. 1502-1514, 2009.

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

JOYNER, R. A. The affinity constant of Hydrogen Peroxide. **Zeitschrift fuer Anorganische**, v. 77, p. 103-115, 1912.

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

KELKAR, S. K.; SELIM, M. S.; SLOAN, E. D. Hydrate dissociation rate in pipelines. **Fluid Phase Equilibria**, v. 150, p. 371-382, 1998.

KIM, E; LEE, S; LEE, J. D.; SEO, Y. Influences of large molecular alcohols on gas hydrates and their potential role in gas storage and CO₂ sequestration. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p. 117–123, jan. 2015.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics**, 2nd ed., New York: Wiley, 1976.

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

KVENVOLDEN K. A.; LORENSON T. D. Natural gas hydrates: occurrence, distribution and detection. **American Geographical Society**, v.18, 2001.

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

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

LEITE, G. C. P. **Exchange-spring em nanocompósitos Ferri / Ferromagnéticos, 2011**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Mato Grosso, 2011.

LERCHE, I.; BAGIROV, E. Guide to gas hydrate stability in various geological settings. **Marine and Petroleum Geology**, v. 15, p. 427, 1998.

MAIA, F. F. **Novo catalisador para decomposição de peróxido de hidrogênio em micropropulsores de satélites, 2012.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Aeroespaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2012. Disponível em: <<http://mtc-m16d.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m19/2012/04.04.21.02/doc/publicacao.pdf>>. Acesso em: 20 jun. 2014.

MASLIN, M, *et al.* Gas hydrates: past and future geohazard. **Philosophical Transactions of The Royal Society A**, v. 368, p. 2369-2393, abr 2010.

MICOLI, L. *et al.* Vapour phase H₂O₂ decomposition on Mn based monolithic catalysts synthesized by innovative procedures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 140, 2013.

OHMURA, R. *et al.* Clathrate hydrate crystal growth in liquid water saturated with a guest substance. **Crystal Growth & Design**, v. 3, p. 953-957, dez. 2004.

PASINI, A. *et al.* Experimental characterization of a 5N hydrogen peroxide monopropellant thruster prototype. In: JOINT PROPULSION CONFERENCE, 2007. **Anais...**American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007.

PERRIN A., MUSA O.M., STEED J.W. The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors. **Chemical Society Reviews**, v. 5, n.42, 2013.

PEREIRA, L. G. F. **Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio, 2014.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2014. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-24072014-152509/pt-br.php>>. Acesso em: 21 mar. 2014.

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

RUSSO, N. *et al.* N₂O catalytic decomposition over various spinel-type oxides. **Catalysis Today**, v. 119, n. 1-4, p. 228-232, jan. 2007.

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

SCHUMB, W. C.; SATTERFIELD, C. N.; WENTWORTH, R.L. **Hydrogen peroxide.** Massachusetts: Reinhold Publishing Corporation, 1955.

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

SOISUWAN, S. *et al.* A study of alumina–zirconia mixed oxides prepared by the modified Pechini method as Co catalyst supports in CO hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 303, n. 2, p. 268-272, abr. 2006.

SOLVAY. **Propriedades físico-químicas do peróxido de hidrogênio**. Disponível em: <www.peroxidos.com>. Acesso em: 02 mar. 2015.

STERN, L. A.; KIRBY, S. H.; DURHAM, W. B. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and rheology, and the associated superheating of water ice. **Science**, v. 273, p. 1843-1848, set. 1996.

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

URDAHL, O. *et al.* Inhibition of gas hydrate formation by means of chemical additives. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 5, p. 863-870, 1995.

US PEROXIDE. **Physical and chemical properties of hydrogen peroxide**. Disponível em: <www.h2o2.com>. Acesso em 02 mar. 2015.

VENTURA, M. C long term storability of hydrogen peroxide. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 2005. **Anais...**Cincinnati: The American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2005.

VENTURA, M. C. Rocket grade hydrogen peroxide (RGHP) for use in propulsion and power devices - historical discussion of hazards. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 2007. **Anais...**Cincinnati: The American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5ª ed, São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WERNIMONT, E. System Trade Parameter Comparison of Monopropellants: Hydrogen Peroxide vs Hydrazine and Others. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 2006. **Anais...**Reston, Virigina: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 9 jul. 2006. Disponível em: <http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2006-5236>. Acesso em: 20 jan. 2015.

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

WILLIAMS G.C.; SATTERFIELD C. N.; ISBIN H. S. Calculation of adiabatic decomposition temperatures of aqueous peroxide solutions. **American Rocket Society**. p. 70-77, abr 1952.

WU, Y. *et al.* Stoichiometric and non-stoichiometric perovskite-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 149-157, ago. 2012.

YINGYING, G. *et al.* Preparation of mesoporous Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ mixed oxide by hydrothermal templating method. **Journal of Rare Earths**, v. 25, p. 710-714, 2007.

APÊNDICE A

<i>Reação em diferentes pH's (cores R_G_B)</i>			
	Durante a reação	Ao final da agitação	Após 24h envelhecimento
pH 7	100_69_114	156_99_124	97_82_101
pH 8	87_83_131	108_83_74	108_75_62
pH 9	87_83_132	60_68_65	92_71_71
pH 10	87_83_133	65_61_61	54_39_35
pH 11	31_73_120	37_36_29	27_27_27

<i>Reação em pH 10 com envelhecimento (cores R_G_B)</i>						
1 min	3 min	5 min	30 min		Após 1h agitação

237_135_184	50_50_129		92_68_106		46_49_73	
0h	4h	12h	18h	24h	48h	1 semana

46_49_73	66_62_74	66_62_75	66_62_76	66_62_76	66_62_76	66_62_76