UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUÍS GUSTAVO FERRONI PEREIRA

Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a
decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio

Lorena

2014

LUÍS GUSTAVO FERRONI PEREIRA

Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a
decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio

Dissertação apresentada à da 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
Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos

Orientador: Dr. Ricardo Vieira

Edição Reimpressa e Corrigida

Lorena

2014

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.

Catálogo na Publicação

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Pereira, Luís Gustavo Ferroni.

Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio / Luís Gustavo Ferroni – ed. Reimp; corr. – 2014.

81f.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, 2014.

Orientador: Ricardo Vieira

1. Decomposição catalítica 2. Peróxido de hidrogênio 3. Óxidos mistos 4. Propulsão de satélites I. Título.

CDU 666.3

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, acima de tudo, por me proporcionar mais essa experiência de vida, colocando, em meu caminho, pessoas que foram muito importantes no meu amadurecimento pessoal e profissional e por me permitir dar mais este passo em busca dos meus sonhos.

Aos meus pais, Maria Vera e Luís Ricardo, pelo apoio incondicional que sempre me dedicaram, me dando condições para que eu pudesse buscar meus objetivos e pelo exemplo de humildade e perseverança nos quais procurei me espelhar.

À minha noiva, Cláudia, por todo o incentivo nos momentos de desânimo, pela grande ajuda que me dispensou ao longo do trabalho, pelo carinho que sempre me dedicou e pela compreensão que teve nos momentos mais difíceis.

Aos amigos André Carvalho, Leandro Maschio e Leonardo Gouvea e Sayuri pela grande ajuda no desenvolvimento do trabalho bem como pela amizade e companhia, tornando o a rotina e o ambiente de trabalho mais agradáveis.

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

À FAPESP pelo financiamento do projeto e à CNPq pela bolsa de estudos concedida.

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

Por fim, gostaria de agradecer ao meu orientador, Dr. Ricardo Vieira, pela paciência, compreensão e comprometimento que teve comigo. Pela oportunidade de desenvolver este projeto e pela confiança que depositou em meu potencial. Por sempre procurar me motivar nos momentos em que o trabalho não era tão atrativo. Pelas várias ideias e conselhos que me deu e, principalmente, pela grande amizade que me dedicou.

RESUMO

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 (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos, de baixo custo, para serem empregados como catalisadores mássicos, na decomposição do peróxido de hidrogênio 90%, em massa, possibilitando múltiplas partidas a frio em um micropropulsor de satélites a monopropelente. Foram utilizados diferentes métodos de síntese de óxidos mistos com altos teores de manganês e cobalto. Os materiais foram avaliados, preliminarmente, na decomposição espontânea do peróxido de hidrogênio em bancada (teste da gota). Em seguida, os catalisadores com melhores desempenhos foram selecionados e testados em um micropropulsor de 2N, onde foram monitorados o empuxo, a pressão e a temperatura da câmara do propulsor. Todos os catalisadores foram caracterizados por Adsorção de Nitrogênio, Termogravimetria, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X, Difratometria de Raios-X e Resistência Mecânica à Compressão Radial, visando correlacionar suas propriedades físico-químicas com suas atividades na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio concentrado. Os catalisadores denominados MnAl₂ e Co₄MnAl, sintetizados pelo método da co-precipitação em solução aquosa, foram aqueles que apresentaram os melhores resultados, sendo capazes de decompor espontaneamente o H₂O₂ sem sofrer desativação ou fragmentação após os testes.

Palavras-chave: Decomposição catalítica. Peróxido de hidrogênio. Óxidos mistos. Propulsão de satélites

ABSTRACT

PEREIRA, L. G. F. **Development of catalytic materials based on mixed oxides for the decomposition of hydrogen peroxide materials monopropellant.** 2014. 81 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

This work aimed to develop mixed oxides, at low cost, to be used as catalysts in the decomposition of hydrogen peroxide, 90% by weight, allowing multiple starts in a microthruster of monopropellant satellites. Different synthesis methods of mixed oxides with high levels of manganese and cobalt oxides were employed. The materials were evaluated, preliminarily, in the spontaneous decomposition of hydrogen peroxide (drop test). Then, the best performing catalysts were selected and tested in a 2N microthruster, where the thrust, the pressure, and temperature in the chamber was monitored. All catalysts were characterized by nitrogen adsorption, thermogravimetry, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray Diffraction, and Mechanical Strength Radial Compression, aiming to correlate their physicochemical properties with their activity in the catalytic decomposition of concentrated hydrogen peroxide. The catalysts called MnAl₂ and Co₄MnAl, synthesized by co-precipitation in aqueous solution, were those that showed the best results, being able to spontaneously decompose H₂O₂ without undergoing deactivation or fragmentation after testing.

Keywords: Catalytic decomposition. Hydrogen peroxide. Mixed oxides. Satellite propulsion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado de um sistema propulsivo a monopropelente (MAKLED; BELAL, 2009)	15
Figura 2 - Fotografia da unidade de concentração do H_2O_2	37
Figura 3 – Fotografia do sistema utilizado nas sínteses por co-precipitação em solução aquosa	38
Figura 4 - Diagrama da bancada de testes portátil.....	44
Figura 5 - Design da bancada de testes portátil	45
Figura 6 - Módulos e componentes do propulsor projetado (MAIA, 2012)	47
Figura 7 - Projeto do tipo estrela utilizado no planejamento de experimentos	50
Figura 8 - Peças fabricadas para a otimização do propulsor (MAIA, 2012)	51
Figura 9 - Curvas de empuxo dos catalisadores preliminares.....	54
Figura 10 - Curva de superfície de resposta, mostrando a variação do empuxo F (N) em função das dimensões do leito catalítico	56
Figura 11 - Curvas de empuxo dos catalisadores testados no micropropulsor de 2N	60
Figura 12 - Curvas de empuxo obtidas no modo pulsado para os catalisadores MnAl ₂ e Co ₄ MnAl	61
Figura 13 - - Impulso específico experimental obtido para os catalisadores MnAl ₂ e Co ₄ MnAl.....	61
Figura 14 - Velocidade característica obtida para os catalisadores MnAl ₂ e Co ₄ MnAl	62
Figura 15 - Curvas de DTG das principais amostras preparadas.....	64
Figura 16 - Espectro XPS em alta resolução na região do Co2p	67

Figura 17 - Espectro XPS em alta resolução na região do Mn2p	68
Figura 18 - Difractogramas das amostras analisadas	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação do desempenho teórico dos monopropelentes, calculado pelo CEA NASA para $P_c=5\text{bar}$ e $\epsilon=1,45$	20
Tabela 2 - Comparação das propriedades físicas dos monopropelentes.....	21
Tabela 3 - Tabela de planejamento de experimentos para otimização do micropropulsor.....	50
Tabela 4 - Resultados do teste da gota dos catalisadores preliminares	53
Tabela 5 - Condições experimentais adotadas para o planejamento e suas respectivas respostas.....	55
Tabela 6 - Resultado dos testes da gota dos catalisadores preparados	58
Tabela 7 - Área Superficial Específica dos Catalisadores Preparados	63
Tabela 8 - Concentração atômica das espécies de cobalto	67
Tabela 9 - Concentração atômica das espécies de manganês	69
Tabela 10 - Fases cristalinas encontradas nas amostras	71
Tabela 11 - Resistência Radial à Compressão dos Catalisadores preparados.....	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Sistemas Propulsivos a Monopropelente	15
1.2	Histórico do Peróxido de Hidrogênio na Propulsão	17
1.3	Comparação entre Hidrazina e Peróxido de Hidrogênio	18
1.3.1	Custo	18
1.3.2	Toxidez	19
1.3.3	Desempenho	19
1.3.4	Propriedades Físico-químicas	20
1.3.5	Armazenagem	21
1.4	Catalisador	22
2	REVISÃO DO ESTADO DA ARTE	25
3	OBJETIVOS	35
3.1	Objetivos Específicos	35
4	METODOLOGIA	36
4.1	Operacionalização da Unidade de Concentração de Peróxido de Hidrogênio.....	36
4.2	Preparação do Catalisador.....	37
4.2.1	Método da Co-precipitação em Solução Aquosa	38
4.2.2	Método Pechini	39
4.2.3	Método da Autocombustão	40
4.2.4	Método Hidrotérmico	40
4.3	Caracterização dos Catalisadores	41
4.4	Projeto da Bancada de Testes Portátil	43
4.5	Testes do Catalisador	45
4.5.1	Testes da Gota (droptest)	45
4.5.2	Testes no Micropropulsor	46
4.6	Otimização do Micropropulsor.....	49

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1	Testes Preliminares	52
5.2	Otimização do Micropropulsor	55
5.3	Preparação dos Catalisadores	57
5.4	Teste da Gota	58
5.5	Testes no Micropropulsor	59
5.6	Caracterização dos Catalisadores	62
5.6.1	Análise da Superfície Específica	63
5.6.2	Análises Termogravimétricas	64
5.6.3	Análise por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	65
5.6.4	Análise de Difratometria de Raios X	70
5.6.5	Resistência à Compressão Radial	72
6	CONCLUSÕES.....	74
	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

Satélites artificiais são veículos colocados em órbita da Terra e que promovem, continuamente, a aquisição de dados relacionados às propriedades primárias dos objetos. Por orbitarem a grandes altitudes, estes veículos possuem um elevado campo de visão, cobrindo uma grande área da superfície terrestre. Esta característica confere aos satélites uma vasta gama de aplicações, tais como: localização e posicionamento global, sensoriamento remoto, detecção de incêndio e explosões nucleares, telecomunicações, previsão meteorológica, previsão de safras, dentre outras.

Com relação ao padrão orbital, a maioria dos satélites se enquadra em duas principais categorias: os de órbita alta, também conhecidos como geoestacionários, e os de órbita baixa, que englobam a maioria dos satélites de sensoriamento remoto.

Os satélites geoestacionários estão a uma altitude de cerca de 36.000km em relação ao nível do mar. São chamados assim porque possuem uma órbita circular que acompanha o movimento de rotação da Terra. Em outras palavras, sua velocidade de translação em relação à Terra acompanha o movimento de rotação da mesma. Desta maneira, os satélites geoestacionários estão estáticos em relação ao nosso planeta, permanecendo voltados para um mesmo ponto da superfície e, assim, podendo realizar um monitoramento muito rápido da área terrestre sob seu campo de visão. Esta grande abrangência de uma determinada área da superfície terrestre, em um curto intervalo de tempo, torna este tipo de satélite muito útil para, por exemplo, telecomunicações e estudos de fenômenos meteorológicos, os quais são bastante dinâmicos.

Alguns fatores, no entanto, fazem com que ocorram movimentos que alteram a posição dos satélites em relação à Terra. O campo gravitacional terrestre, por exemplo, é um desses fatores. Por não ser homogêneo, este campo faz com que o satélite fique sujeito ao gradiente da força de gravitação ao longo de sua trajetória orbital, engendrando um deslocamento de um grau de longitude por mês. Para compensar este efeito, é necessário que a estação de comando e de controle do satélite faça uma correção orbital a cada 4 a 6 semanas.

Os satélites de órbita baixa, por sua vez, estão situados a menores altitudes, geralmente inferiores a 1.000km. Suas órbitas também são circulares e, desta forma,

o satélite permanece a uma altitude quase inalterável em relação à Terra. Isto permite que sejam capturadas imagens com escala praticamente constante. Essas características tornam os satélites de órbitas baixas muito úteis em aplicações militares ou sensoriamento remoto.

Assim como no caso dos satélites geoestacionários, alguns fatores também podem alterar o posicionamento de satélites de órbita baixa. A atração gravitacional exercida pela Terra e pela Lua, e a radiação solar são exemplos desses fatores. Os ventos solares exercem uma pressão sobre o satélite que resulta em um desvio de aproximadamente $0,8^\circ$ de latitude em sua órbita a cada ano. Visando compensar este desvio, também são realizadas correções na posição orbital desses satélites de 3 a 4 vezes por ano (EPIPHANIO, 2002).

Com base no acima exposto, percebe-se que conferir e controlar a atitude dos diferentes satélites artificiais existentes é uma tarefa de fundamental importância, permitindo a sua utilização em uma vasta gama de aplicações e viabilizando a exploração de todo o seu potencial.

O sistema de controle de atitude de satélites não só corrige sua posição orbital como também permite a orientação para o acendimento de estágios de propulsão superiores, promove a estabilização inicial na órbita, o alinhamento para acendimento de retro-foguetes e o controle de atitude durante as fases iniciais de reentrada. Para isso, o sistema de controle de atitude deve ser munido de sensores, que definem a atitude real do veículo, de atuadores, que aplicam o torque necessário para reorientar o veículo e de um algoritmo que comanda os atuadores (PLUMLEE; STECIAK, 2004; SANSCRAINTE, 1961).

Os atuadores, também conhecidos como propulsores, possuem como princípio fundamental de operação a lei da conservação da quantidade de movimento. Eles utilizam diferentes fontes de energia para a realização do movimento e obtenção do deslocamento desejado. Essas diferentes fontes de energia, por sua vez, classificam a propulsão como química, elétrica, nuclear ou solar (BUSSARD; De LAUER, 1965).

Atualmente, a maior parte dos satélites em órbita utiliza propulsores químicos. O sistema propulsivo mais utilizado é a monopropelente, no qual o empuxo é obtido pela decomposição catalítica ou térmica de um único propelente embarcado (PLUMLEE; STECIAK, 2004).

1.1 Sistemas Propulsivos a Monopropelente

Monopropelentes são substâncias que se decompõem quando aquecidas ou quando submetidas ao contato com a superfície de um catalisador, gerando grande quantidade de gases a altas temperaturas.

Os sistemas propulsivos a monopropelente utilizam os gases oriundos da decomposição de um único propelente líquido para produzir o empuxo necessário às operações de correção de órbita e posicionamento. Estes gases, ao serem expelidos por uma tubeira (bocal convergente/divergente), geram o empuxo necessário para mover o satélite. Este tipo de propulsor é muito utilizado em sistemas de manutenção de órbita e controle de atitude, devido à sua simplicidade, o que se traduz em redução de custos, e à sua elevada confiabilidade (TORRE et al.; 2009).

Basicamente, os motores a monopropelente são constituídos de um tanque, contendo o propelente pressurizado com um gás inerte (nitrogênio ou hélio), um injetor, por onde o propelente é inserido, um leito catalítico, que promove a decomposição do propelente, e uma tubeira, por onde são expelidos os gases resultantes da decomposição (MAKLED; BELAL, 2009). A Figura 1 representa um esquema simplificado de um sistema propulsivo a monopropelente.

Figura 1 - Esquema simplificado de um sistema propulsivo a monopropelente (MAKLED; BELAL, 2009)

O composto químico utilizado como monopropelente, na maioria das vezes, é altamente reativo e com razoável potencial explosivo. Assim, o produto químico a ser empregado nestes sistemas propulsivos deve ser facilmente decomposto, seja

por via catalítica ou por energia térmica. Por outro lado, por questões de segurança, este composto deve ser térmica e quimicamente estável, facilitando assim o seu armazenamento e manuseio. As propriedades físicas do líquido devem, também, ser adequadas para fins propulsivos. Propelentes que requerem controle de temperatura, por exemplo, não são adequados para este tipo de aplicação, uma vez que, normalmente, todo o sistema se encontra submetido às condições adversas do espaço (MAKLED; BELAL, 2009).

Atualmente a maior parte dos satélites em órbita utiliza sistema de propulsão à decomposição catalítica da hidrazina (N_2H_4), devido ao seu alto desempenho e excelente estabilidade. O catalisador mais empregado nesta reação é o Shell 405. Trata-se de um catalisador contendo entre 33 a 36%, em peso, de irídio suportado em alumina. Outros catalisadores também têm sido sugeridos para a decomposição da hidrazina, tais como: nitretos e carbetos de molibdênio e tungstênio (CHEN et al., 2002), catalisadores bi metálicos (Ru-Ir/ Al_2O_3) (NETO et al., 2003) e compósitos macroscópicos à base de nanofibras de carbono impregnados com irídio (VIEIRA et al., 2005b). Em contrapartida, a hidrazina apresenta alguns inconvenientes por se tratar de um composto extremamente caro e altamente tóxico (carcinogênico).

A toxicidade dos compostos utilizados como propelentes, bem como o seu potencial poluente, passou a ser uma preocupação frequente, principalmente, após o primeiro voo de um ônibus espacial, no ano de 1972. Como o local de seu lançamento era a beira de uma reserva ambiental, pesquisadores da NASA ficaram bastante preocupados, temendo que as altas frequências de voos da nave espacial pudessem prejudicar a fauna e flora local. Desde então, as questões ambientais têm se destacado como um dos fatores de fundamental importância no desenvolvimento, produção e manutenção de sistemas de propulsão de foguetes, com especial atenção aos gases de exaustão (BONIFACIO, 2006).

Na última década, em função da crescente preocupação quanto à segurança ambiental, tem se notado um grande interesse por propelentes líquidos estocáveis e não tóxicos conhecidos como *greenpropellants*. Estes propelentes, além de reduzirem custos e facilitarem o manuseio e a montagem de foguetes, podem também aumentar o número de locais de lançamento em potencial, uma vez que sua decomposição não gera gases nocivos ao meio ambiente. Além disto, por serem ecológicos, permitem uma drástica simplificação dos procedimentos de segurança e

saúde necessários em sua produção, armazenamento e manuseio (BONIFÁCIO, 2006; PASINI et al., 2007).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos mais importantes candidatos para aplicação em sistemas propulsivos limpos (não tóxicos) e de baixo custo. A decomposição deste poderoso oxidante gera, unicamente, água e oxigênio (Equação 1) a altas temperaturas, não apresentando qualquer impacto ambiental. Em soluções aquosas entre 85 e 98%, em massa, pode ser utilizado como propelente, devido à grande quantidade de energia liberada, sendo que, a uma concentração de 100%, o calor de combustão é de 560 BTU/kg (VENTURA, 2007).

1.2 Histórico do Peróxido de Hidrogênio na Propulsão

A utilização do H_2O_2 para fins propulsivos não é uma novidade, uma vez que este produto químico tem sido amplamente utilizado desde o início da era espacial. Sua primeira aplicação remete a 1930, quando o alemão Hellmuth Walter utilizou um leito catalítico para decompor H_2O_2 80%, em peso, como oxidante e uma mistura combustível contendo 30%, em peso, de hidrazina e 57% de metanol, diluídos em água, para baixar a temperatura de combustão. Estes propelentes foram empregados no primeiro avião movido por um motor foguete, o Messerschmidt 163, que realizou seu primeiro voo em 1941. Este avião alcançou uma velocidade superior a 1000km/h, enquanto que os jatos militares mais avançados da época eram limitados a 600-700km/h. (PASINI et al., 2007; BONIFÁCIO, 2006).

A Alemanha fez uma utilização maciça do H_2O_2 durante toda a 2ª Guerra Mundial. Além das aplicações anteriormente citadas, este propelente também foi utilizado em sistemas submarinos (U-Boats) e em mísseis (V-2) (BONIFÁCIO, 2006).

Após a guerra, os Estados Unidos e o Reino Unido dedicaram grandes esforços para desenvolver seus próprios sistemas propulsivos baseados no H_2O_2 . Sistemas de controle de reação de lançadores (RCS) e veículos experimentais (X-1,

X-15) foram exemplos de sistemas desenvolvidos por estes países que utilizaram H_2O_2 a 90% em peso. As naves espaciais tripuladas americanas, Mercury e Gemini, também utilizaram H_2O_2 em seus sistemas de controle. Os projetos que fizeram parte do programa nacional de veículos espaciais dos EUA tiveram dez ou mais foguetes a H_2O_2 (PASINI et al., 2007; SANSCRAINTE, 1961).

Como pode ser visto, o H_2O_2 é um monopropelente líquido que tem uma longa história no setor aeroespacial. Na década de 60, a NASA divulgou uma grande quantidade de trabalhos abordando sua decomposição e aplicação em motores monopropelente (BONIFACIO, 2006).

Ainda hoje, o veículo espacial russo Soyuz faz uso do H_2O_2 . Este veículo está em atividade há mais de 40 anos e é o único que continua a contar com H_2O_2 em seu gerador de gás, para acionar a turbobomba principal e os propulsores que realizam o controle de atitude desta máquina no espaço (CERVONE et al., 2006).

O desenvolvimento do catalisador Shell 405, no entanto, fez com que o H_2O_2 fosse gradualmente substituído pela hidrazina (N_2H_4), devido ao seu melhor desempenho e estabilidade (WUCHERER et al., 2003).

1.3 Comparação entre Hidrazina e Peróxido de Hidrogênio

Alguns fatores têm fundamental importância na seleção do monopropelente a ser utilizado em sistemas propulsivos. O custo, o grau de toxidez, o desempenho, a segurança no manuseio do produto, dentre outros, são parâmetros que devem ser usados para orientar a escolha do monopropelente ideal para cada situação. A seguir, é apresentado um comparativo dos fatores relacionados à hidrazina e ao peróxido de hidrogênio:

1.3.1 Custo

Um fator importante na seleção do propelente a ser empregado em sistemas propulsivos é o custo. A hidrazina é consideravelmente mais dispendiosa do que o

H₂O₂. Uma maneira simples de constatar isto é verificar os valores praticados pela Aerospace Energy Standard em junho de 2013, onde a hidrazina anidra custava o equivalente a USD 184.69/lb e o H₂O₂ 90% a USD 0.65/lb (DEFENSE LOGISTICS AGENCY, 2013).

1.3.2 Toxidez

O nível de toxidez é outro fator que muito influencia na escolha do propelente a ser utilizado. A substituição de um propelente tóxico por outro não tóxico, além de implicar em uma maior segurança física e ambiental, também gera uma redução de custos, pois acarreta em uma simplificação dos procedimentos de segurança e saúde necessários em sua produção, armazenamento e manuseio (PASINI et al., 2007; BONIFACIO, 2006; WERNIMONT, 2006).

Uma das principais vantagens do H₂O₂ em detrimento à hidrazina é o seu baixo nível de toxidez. A hidrazina é um agente mutagênico e cancerígeno, portanto altamente tóxico. Sua absorção corporal é indesejada, pois pode acarretar em uma série de problemas graves de saúde. O H₂O₂, por sua vez, é um propelente não tóxico. Sua absorção corporal deve ser evitada apenas para prevenir irritações na pele e das vias aéreas (WERNIMONT, 2006).

1.3.3 Desempenho

Os principais parâmetros para a avaliação do desempenho de monopropelentes são o impulso específico (I_{sp}) e a densidade de impulso (ρI_{sp}). O impulso específico é a quantidade total de movimento alcançada pelo propulsor por unidade de peso do propelente. Maiores valores de impulso específico resultam em menor consumo de propelente e, desta maneira, sistemas propulsivos com maiores I_{sp} possuem, conseqüentemente, uma maior autonomia. A densidade de impulso, por sua vez, é o produto entre o impulso específico e a densidade do monopropelente. Na prática, ρI_{sp} é o impulso total alcançado pelo propulsor por

volume de monopropelente embarcado. Este parâmetro é importante para sistemas com significativas perdas de arrasto aerodinâmico e de volume restrito, como é o caso da maioria dos satélites pequenos. (LI, 2010; SUTTON, 2001).

A Tabela 1 apresenta o desempenho teórico dos monopropelentes, calculado a partir do programa computacional CEA NASA, adotando, para tanto, um propulsor de 5bar de pressão na câmara (P_c) e uma razão de expansão da tubeira (ϵ) de 1,45. Observa-se que, embora a hidrazina apresente um maior valor de impulso específico, esta possui uma densidade de impulso inferior à do peróxido de hidrogênio. Com base apenas nesses dois fatores, a escolha do monopropelente a ser utilizado deve, portanto, ser baseada naquele que apresentar uma maior importância para o sistema em questão (BONIFACIO, 2006; WERNIMONT, 2006).

Tabela 1 - Comparação do desempenho teórico dos monopropelentes, calculado pelo CEA NASA para $P_c=5\text{bar}$ e $\epsilon=1,45$

Monopropelente	Impulso Específico (I_{sp})	Densidade de Impulso (ρI_{sp})
$\text{H}_2\text{O}_2(90\%)$	106s	148g.s/cm ³
Hidrazina (100%)	140s	141g.s/cm ³

(MAIA, 2012)

1.3.4 Propriedades Físico-químicas

A hidrazina é um líquido tóxico, inflamável, incolor, higroscópico, fumegante, altamente polar e miscível com água em todas as proporções. É insensível ao choque e quimicamente estável, embora seja altamente reativo com oxigênio, cloro e outros elementos eletronegativos em compostos orgânicos. Os riscos de incêndio, explosão e os riscos de saúde, resultantes da exposição direta à hidrazina ou aos seus vapores são os principais perigos apresentados por este propelente.

O peróxido de hidrogênio é um líquido viscoso, não tóxico, incolor, miscível com água em todas as proporções e, a temperatura ambiente, é considerado estável, desde que devidamente armazenado. Trata-se de um poderoso oxidante que se decompõe facilmente em água e oxigênio quando aquecido. Embora não

seja inflamável, pode sofrer combustão espontânea em contato com matéria orgânica ou alguns metais.

Algumas das propriedades físicas do H_2O_2 100% e da hidrazina à temperatura de 25°C são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação das propriedades físicas dos monopropelentes

Propriedade	H_2O_2 (100%)	Hidrazina (100%)
Aparência	Líquido incolor	Líquido incolor
Odor	Nenhum	Amônia
Ponto de Fusão (°C)	- 0,5	1,1
Ponto de Ebulição (°C)	150	112,78
Massa Específica (g/cm^3)	1,44	1,01
Pressão de vapor (<i>psig</i>)	0,054	0,373
Limite de Inflamabilidade (% <i>no ar</i>)	Nenhum	Acima de 4,7

(WERNIMONT, 2006)

1.3.5 Armazenagem

O tempo de vida médio de um satélite está em torno de 15 anos. Sendo assim, espera-se que o monopropelente permaneça armazenado durante este período sem significativas mudanças. A confiabilidade na estabilidade do propelente, armazenado para esse tipo de aplicação é, portanto, fundamental.

A hidrazina anidra, em condições normais, é quimicamente estável e insensível ao choque, à fricção e a descargas elétricas. Este propelente pode ser armazenado em tanques de aço inoxidável 304L, sem que ocorram danos ao mesmo ou decomposição significativa do produto. Deve-se limpar rigorosamente todos os sistemas antes da introdução da hidrazina e manter uma atmosfera de nitrogênio no interior do tanque a fim de evitar que ocorra reação entre o vapor de hidrazina e oxigênio ou o dióxido de carbono presentes no ar. Estas medidas fazem com que a hidrazina permaneça estável ao longo de vários anos de

armazenamento, permitindo com que seja utilizada como monopropelente em missões espaciais de longa duração (CALEGÃO; FERREIRA; FERREIRA, 1995).

Por muitos anos, o H_2O_2 foi considerado um produto instável, de difícil manuseio e com uma capacidade de armazenamento muito inferior àquela requerida para aplicações espaciais. Este foi um dos principais fatores que fizeram com que o H_2O_2 perdesse espaço para a hidrazina como monopropelente. Estudos recentes, no entanto, revelam que o peróxido tem demonstrado uma estabilidade e capacidade de armazenamento de vários anos (superior a 17 anos). Avanços significativos no aumento da pureza do propelente e na tecnologia dos materiais utilizados nos tanques de armazenamento foram responsáveis por alavancar esta estabilidade, tornando o H_2O_2 tão estocável quanto a hidrazina (BONIFACIO, 2006; WERNIMONT, 2006)

Observa-se, portanto, que o H_2O_2 é um propelente barato, não tóxico, com densidade de impulso satisfatória, boa estabilidade e elevada capacidade de armazenamento, tornando-o uma alternativa viável para aplicações em sistemas de micropropulsão de satélites. Um dos desafios que se enfrenta, no entanto, é o desenvolvimento de um catalisador que promova uma decomposição rápida e eficiente do propelente em questão.

1.4 Catalisador

Catalisador é uma substância que, adicionada a um meio reacional, acelera a reação pela mudança do seu mecanismo, sem ser consumida e sem alterar a constante de equilíbrio da reação (NETO, 2011). O aumento da velocidade de reação ocorre porque o catalisador promove um caminho reacional diferente, com uma menor energia de ativação.

O mecanismo pelo qual se processam as reações catalíticas envolve: a difusão dos reagentes pelos poros do catalisador, a adsorção desses reagentes nos sítios ativos do catalisador, a reação química, a dessorção dos produtos e, finalmente, a difusão dos mesmos através da estrutura porosa. O aumento na velocidade de reação é alcançado devido à elevada concentração dos reagentes na superfície do catalisador e pela forma ativada com que estes reagentes se

encontram. A capacidade de difusão dos reagentes e dos produtos pelos poros do catalisador, bem como a capacidade do catalisador em adsorver os reagentes em sua superfície tem, portanto, fundamental importância na eficiência do processo catalítico (LE PAGE, 1978).

Na maioria dos catalisadores o material cataliticamente ativo é constituído por metais. No entanto, os metais apresentam uma baixa área superficial e uma porosidade insignificante. Estas características, normalmente, inviabilizam a utilização de corpos metálicos como catalisadores. É necessário, portanto, buscar alternativas para que o catalisador apresente uma grande quantidade de átomos metálicos expostos, constituindo os sítios ativos para a reação, e uma porosidade suficientemente alta para promover a difusão de reagentes e produtos.

Uma alternativa amplamente utilizada para obtenção de catalisadores metálicos de alta área superficial é o emprego de suportes catalíticos. Os suportes, geralmente óxidos, são materiais de elevada área superficial, sobre os quais os metais são depositados e dispersados, aumentando, assim, a área de contato entre o reagente e os sítios ativos. Os catalisadores obtidos por esta técnica são ditos suportados.

Para aplicações em propulsão, o suporte catalítico deve combinar uma elevada microporosidade, que proporcionará uma maior área superficial, com certa mesoporosidade, permitindo um rápido escoamento dos produtos formados (SUNGYONG et al., 2010; VIEIRA et al., 2005a). Também é desejada uma alta resistência mecânica e uma forte aderência entre o metal e o suporte, evitando, assim, a perda da fase ativa durante a reação. Este material deve, ainda, apresentar condutividade térmica suficiente para evitar a formação de pontos superaquecidos na superfície do catalisador e, conseqüentemente, a sinterização da fase metálica (MAIA, 2012).

Os catalisadores mássicos, por sua vez, são constituídos exclusivamente do material cataliticamente ativo. Dessa maneira, quase toda a superfície exposta do material apresenta atividade catalítica. Catalisadores deste tipo, normalmente, são óxidos, cujos sítios ativos são constituídos por cátions. Wilczkowska et al. (2010) afirmam que a posição ocupada pelos cátions na estrutura do material, bem como seu estado de oxidação têm fundamental importância na atividade catalítica do catalisador.

O desafio tecnológico enfrentado no desenvolvimento de catalisadores mássicos é a obtenção de um material homogêneo, que apresente uma atividade catalítica satisfatória, combinada a uma resistência mecânica suficientemente alta, capaz de resistir às vigorosas condições de operação de um propulsor.

2 REVISÃO DO ESTADO DA ARTE

A reação de decomposição do H_2O_2 para fins propulsivos é extremamente rápida, ocorrendo na fase vapor, onde a velocidade de ignição do propulsor é muito dependente do número de sítios ativos expostos para a reação. Como esta reação é extremamente exotérmica, poucos segundos após sua ignição, o leito catalítico atinge temperatura suficiente para que a reação deixe de ser catalítica e passe a ser térmica.

Catalisadores desenvolvidos para aplicações em propulsão devem apresentar uma vida útil extensa e proporcionar um desempenho rápido e repetitivo do sistema propulsivo. O catalisador deve, ainda, exibir uma elevada resistência mecânica, pois frequentemente é submetido a elevadas pulsos de pressões. Além disso, o arraste ocasionado pela exaustão dos gases a elevadas temperaturas pode danificar o material, caso este não tenha uma resistência mecânica satisfatória. O catalisador deve, também, resistir ao envenenamento provocado pelos estabilizantes e impurezas contidas no propelente, e ser capaz de sustentar um grande número de ciclos térmicos imposto pelos perfis típicos de missão. Finalmente, o catalisador deve, se possível, oferecer uma partida espontânea da reação sem a necessidade de pré-aquecimento do leito catalítico (CERVONE et al., 2006).

O catalisador empregado tradicionalmente na reação de decomposição do H_2O_2 é a prata, na forma de finas telas sobrepostas, formando o leito catalítico. O emprego de soluções mais concentradas de H_2O_2 , no entanto, conduz ao aumento da temperatura adiabática de decomposição do monopropelente (632°C para 85%; 755°C para 90%; 953°C para 98%) (PASINI et al., 2011; KAPPENSTEIN et al., 2002). O ponto de fusão da prata (962°C) é muito próximo à temperatura de decomposição do H_2O_2 , o que inviabiliza a aplicação das telas de prata como catalisador em longo prazo. Além disso, a formação do óxido de prata, menos ativo nesta reação, não permite o uso prolongado deste tipo de catalisador. Outros inconvenientes enfrentados no emprego de telas de prata como catalisador são: a sua baixa superfície específica, o que reduz o contato do propelente com os sítios ativos, e a sua alta densidade, que resulta em um aumento no peso do sistema propulsivo e, conseqüentemente, em uma redução na eficiência do mesmo (LEE; LEE, 2009).

Grande parte dos metais de transição são cataliticamente ativos na reação de decomposição do H_2O_2 . O mecanismo de decomposição desta reação segue, praticamente, duas etapas: (i) uma reação redox, com transferência de elétrons na superfície do catalisador, resultando na formação de radicais livres, seguida de (ii) uma reação em cadeia, onde os radicais formados reagem, produzindo os produtos finais H_2O e O_2 . Os radicais são formados a partir de dois caminhos possíveis: pela ruptura da ligação O–O, formando radicais $\text{OH}^\cdot$ ou pela ruptura da ligação O–H para formar H^+ e $\text{HO}_2^\cdot$. A primeira destas possibilidades requer uma energia de 52kcal/mol, enquanto a ruptura O–H necessita 90kcal/mol. Sendo assim, por requerer uma menor energia, a formação de radicais $\text{OH}^\cdot$ é a rota mais provável.

Alguns estudos cinéticos da reação de decomposição do H_2O_2 em fase líquida mostram que óxidos simples ou mistos de metais de transição, com estado de oxidação mais elevados, são mais ativos na decomposição do H_2O_2 do que os seus homólogos mais baixos. Também foi reportado que a etapa determinante desta reação é a retirada de elétrons do metal, que a superfície específica do catalisador tem pouca influência na velocidade da reação, uma vez que o O_2 impede a difusão dos reagentes no interior dos poros do mesmo, e ainda, que a energia de ativação da reação é o critério mais apropriado para a atividade catalítica (FAHIM; ZAKI; GABR, 1981; GOLDSTEIN; TSEUNG, 1974).

Um dos catalisadores mais estudados para a decomposição do H_2O_2 é o MnO_2 . Hasan et al. (1999) divulgaram que este material tende a perder oxigênio durante a reação de decomposição, mudando para a fase Mn_2O_3 o que reduz, consideravelmente, sua atividade catalítica. Por outro lado, temperaturas mais elevadas levam a formação da fase Mn_3O_4 , tão ativa quanto o MnO_2 . O mesmo foi observado com os óxidos intermediários Mn_5O_8 . Estes resultados têm sido atribuídos aos estados de oxidação mistos do Mn_5O_8 ($\text{Mn}^{2+}_2\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_8$) e do Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$). Átomos de manganês com diferentes estados de oxidação, presentes na mesma rede, trocam elétrons, proporcionando a mobilidade necessária para a atividade de superfície redox.

Rusek (1996) mostrou que a alta superfície específica do catalisador é essencial para uma elevada atividade catalítica, experimentando diferentes suportes catalíticos com significativas áreas específicas. O autor observou que a prata metálica é mais ativa cataliticamente na decomposição do H_2O_2 do que o óxido de prata e que o manganês tetravalente é mais ativo do que o trivalente.

Tian et al. (2001) estudaram o comportamento do irídio suportado em alumina na decomposição do peróxido de hidrogênio. Trata-se do mesmo catalisador tradicionalmente empregado na decomposição da N_2H_4 . Os autores observaram uma desativação deste poderoso sistema catalítico em função do tempo, provocada, provavelmente, pela oxidação do metal e pela adsorção de espécies utilizadas como estabilizantes do H_2O_2 na superfície do catalisador.

Recentemente, alguns autores têm proposto o emprego da platina suportada em alumina como catalisador para decomposição do H_2O_2 em micropropulsores (AN; KWON, 2009; TORRE, 2009). Apesar de a fase ativa apresentar alto custo, o maior problema encontrado neste sistema catalítico foi à baixa resistência mecânica do suporte (PASINI et al., 2008). Foi observada a quebra de grãos do catalisador durante os ensaios no micropropulsor, causando perda da fase ativa, ejetada pela tubeira, gerando assim vazios no leito catalítico que, normalmente, aceleram o processo de quebras e produzem instabilidade no funcionamento do motor.

A maioria dos autores tem empregado catalisadores suportados na reação de decomposição do H_2O_2 . Assim, o suporte catalítico precisa apresentar elevadas resistências térmica e mecânica, grande estabilidade química e alta área superficial específica. Todavia, a etapa de impregnação é crucial para uma boa ancoragem da fase ativa no suporte. No caso da utilização do óxido de manganês como fase ativa, os precursores mais empregados são os permanganatos e o ácido permangânico. A formação dos óxidos de manganês é, normalmente, realizada através da decomposição térmica do precursor. A baixa interação precursor/suporte pode engendrar em uma fraca ancoragem da fase ativa no suporte, podendo esta ser parcialmente arrastada durante os primeiros ensaios no propulsor.

Óxidos mistos contendo cátions de metais de transição são, frequentemente, utilizados como catalisadores mássicos em diferentes reações químicas. Estes óxidos são, geralmente, preparados a partir decomposição térmica de diferentes precursores, tais como: hidróxidos, carbonatos, nitratos, oxalatos, etc. Catalisadores à base de óxidos mistos podem ser facilmente obtidos pela decomposição térmica controlada de hidróxidos duplos lamelares, também conhecidos como hidrotalcitas, compostos semelhantes às argilas aniônicas (VACCARI, 1998). A composição química das hidrotalcitas pode ser representada pela fórmula geral $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x (OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions de metais divalentes e trivalentes, A^{n-} é um ânion n -valente e x geralmente tem valores entre 0,25 e 0,33.

Após aquecimento a temperaturas moderadas, as hidrotalcitas geram óxidos mistos de metais M^{2+} e M^{3+} com elevada área superficial e boa estabilidade térmica. Durante a calcinação da hidrotalcita podem ser observados dois processos característicos, acompanhados por uma considerável perda de massa e um efeito endotérmico: (i) a liberação de água da camada interlamelar a 150-200°C, acompanhada por um colapso do espaçamento basal da hidrotalcita e (ii) a decomposição completa da estrutura de lamelas a 350-600°C (STANIMIROVA; VERGILOV; KIROV, 1999). A mistura estruturalmente desordenada de óxidos produzida após a calcinação a altas temperaturas se cristaliza em duas novas fases, um processo em que a cinética depende intensamente dos íons metálicos constituintes. Por exemplo, a hidrotalcita de Al e Mg produz uma fase periclásio (MgO) acima de 400°C e um espinélio $MgAl_2O_4$ acima de 900°C. Tanto os espinélios ($M^{2+} M^{3+}_2O_4$), como os óxidos simples de metais divalentes ou os óxidos mistos, calcinados a altas temperaturas, podem ser determinados por Difractometria de Raios X pela metodologia do pó.

Os cátions de cobalto e manganês podem atingir estados de oxidação variáveis e, também, serem componentes eficazes para catalisadores à base de óxidos mistos, aplicados em reações redox. Kannan e Swamy (1999) testaram hidrotalcitas de Co e Al como catalisador de decomposição do óxido nítrico. Os autores estudaram, principalmente, a razão Co/Al e observaram um aumento na atividade do catalisador com a elevação do teor de cobalto. Estudos termogravimétricos realizados mostraram uma perda de massa a 200°C, a qual foi atribuída à remoção da água da região interlamelar, gerando assim uma considerável superfície específica. Uma segunda perda de massa foi observada entre 250-300°C, associada à remoção da água de formação das placas de burcita e à liberação de CO_2 proveniente do carbonato, destruindo a estrutura lamelar e, consequentemente, transformando a fase hidrotalcita em espinélio.

Segundo Hasan et al. (1999), cátions com diferentes estados de oxidação presentes em uma mesma rede trocam elétrons, proporcionando a mobilidade necessária para a atividade de superfície redox. Esta característica tem incentivado o uso de óxidos mistos com estrutura do tipo perovskita e espinélio como catalisadores em reações redox, especialmente na decomposição do H_2O_2 . Os espinélios, por sua vez, apresentam estrutura do tipo AB_2O_4 , onde o cátion A é um metal divalente e o B um metal trivalente. Além de uma alta atividade catalítica,

óxidos com esses tipos de estruturas, normalmente, apresentam elevadas estabilidades térmica e mecânica.

Além da composição, a metodologia empregada na síntese do óxido misto tem também grande influência na redutibilidade do material obtido e, conseqüentemente, na atividade catalítica do mesmo (KARÁSKOVÁ et al., 2010). Quando o objetivo é a obtenção de óxidos a serem utilizados como catalisadores em reações redox, a co-precipitação em solução aquosa, o método de Pechini, o método de autocombustão e o método hidrotérmico são as metodologias de síntese que mais se destacam.

A metodologia de síntese por co-precipitação é a técnica mais empregada na produção de catalisadores à base de óxidos mistos. Trata-se de uma técnica amplamente divulgada, relativamente simples e que, normalmente, emprega reagentes de baixo custo. Geralmente são utilizados nitratos como precursores metálicos e a precipitação ocorre na presença de bases de metais alcalinos. Esta metodologia é capaz de introduzir diferentes cátions na estrutura dos óxidos mistos preparados, modificando as propriedades catalíticas, a morfologia das partículas e/ou o estado de oxidação dos cátions no catalisador final (VIZCAÍNO et al., 2012).

Zaho et al. (2008) utilizaram o método de co-precipitação para preparar óxido misto de Fe e Mn, dopado com Ce. Este óxido foi utilizado como catalisador na dessulfurização de gases provenientes do petróleo. A síntese foi realizada à 70°C mediante adição simultânea dos nitratos precursores ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) e do Na_2CO_3 , mantendo o pH em 8. A calcinação do precipitado obtido gerou um óxido misto com área superficial específica e atividade catalítica superiores às do óxido não dopado.

O método de co-precipitação também foi empregado por Kovanda et al. (2006) para preparar hidrotalcitas à base de Co-Mn-Al em diferentes razões molares. Foram utilizadas soluções de nitratos de Co, Mn e Al, na presença de Na_2CO_3 e NaOH para manter o pH da reação em 10. A calcinação das hidrotalcitas formadas gerou óxidos mistos que foram testados na oxidação do etanol, bem como na decomposição total do N_2O . Os autores observaram que na oxidação do etanol a atividade do catalisador aumentava com a elevação do teor de Co e Mn no óxido. Por outro lado, na reação de decomposição do N_2O , o catalisador que apresentou a maior atividade foi aquele com a razão molar Co:Mn:Al de 4:1:1.

Bernal et al. (2004) sintetizaram óxidos mistos de Co e Fe pelo método de co-precipitação em pH constante ($\sim 9,5$). Eles observaram que uma razão molar Co/Fe de 1/2 tende a gerar uma fase do tipo espinélio, predominantemente com Co divalente, quando calcinada a alta temperatura. Amostras com razões maiores apresentam diferentes quantidades de Co_3O_4 e CoO , formadas entre 800 e 900°C.

A metodologia de Pechini é outra técnica muito utilizada na obtenção de óxidos mistos de elevada área superficial. Esta é uma rota sol-gel alternativa, onde ocorre a transição da fase sol, constituída por uma suspensão de partículas em uma fase líquida, para a fase gel, caracterizada por uma estrutura rígida de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas que imobiliza a fase líquida. Normalmente óxidos mistos preparados via Pechini são obtidos pela reação entre um sal precursor, ácido cítrico e etilenoglicol. O ácido cítrico forma quelatos com os cátions metálicos provenientes do sal precursor que, por sua vez, reagem com o etilenoglicol, formando ésteres e água como subprodutos. A estrutura óxida é obtida pela remoção das substâncias orgânicas por meio da calcinação (SOISUWAN et al., 2006; TONIOLO, 2010).

Esta metodologia é muito utilizada na obtenção de óxidos em pó a temperaturas relativamente baixas. Os materiais produzidos pela técnica de Pechini, normalmente apresentam uma elevada área superficial (JANA et al., 2010). Devido à elevada homogeneidade da solução precursora, observa-se uma maior interação entre íons metálicos constituintes do óxido misto. Este fator pode resultar em uma elevada dispersão dos metais e, conseqüentemente, aumentar os sítios ativos para reações catalíticas (SOISUWAN et al., 2006).

Soisuwan et al. (2006) utilizaram o método de Pechini na síntese de óxidos mistos de alumina-zircônia em diferentes proporções (0,5 a 75% de alumina). Os materiais produzidos por este método apresentaram elevada superfície específica ($65\text{-}228\text{g/m}^2$) e foram empregados como suporte catalítico do Co na reação de hidrogenação do CO. Os autores observaram um incremento na superfície específica dos óxidos em função do teor de alumina adicionado ao material.

Jana et al. (2010) estudaram o efeito da proporção de ácido cítrico utilizada na síntese de catalisadores mássicos à base de cobalto, preparados pelo método de Pechini, para emprego na reação de decomposição do CH_4 . Os autores notaram que a quantidade de ácido cítrico utilizada apresenta forte influência na morfologia e nas propriedades redox destes materiais. Eles observaram que, tanto a superfície

específica quanto a atividade catalítica do Co_3O_4 , foram ligeiramente incrementadas com o aumento da proporção de ácido cítrico utilizada na síntese do material.

Wu et al. (2012) também utilizaram o método de Pechini no preparo de LaCoO_3 com diferentes estequiometrias e estrutura do tipo perovskitas. Os óxidos foram testados na decomposição catalítica do N_2O , a partir de uma mistura simulando uma planta industrial de ácido nítrico (0,1% N_2O , 0,5% NO , 6% O_2 e 15% H_2O , em volume, em balanço com He). Os autores observaram que as mudanças na superfície, responsáveis pela desativação dos catalisadores, foram mais pronunciadas nas perovskitas deficientes em Co, devido à segregação do La_2O_3 . A maior resistência à desativação foi observada nos catalisadores deficientes em lantânio.

O método da autocombustão é uma modificação do método de Pechini. Este processo, normalmente, envolve uma reação entre o etilenoglicol e uma solução de nitratos dos metais de interesse. O etilenoglicol, além de formar complexos com os cátions metálicos, atua como combustível durante a combustão. Após a evaporação da maior parte da água presente no meio reacional, ocorre a formação de um líquido viscoso, que se auto-ignita quando submetido a temperaturas entre 150 e 200°C. Após calcinação a temperaturas superiores a 600°C, geralmente, são formados nanocristais do óxido desejado. Durante a síntese por autocombustão, ocorre uma reação de oxidação-redução entre o combustível e o oxidante, levando a formação de produtos gasosos (CO_2 , H_2O e N_2) e de óxidos com elevada área superficial. Estas características facilitam a adsorção e a difusão de moléculas envolvidas em reações catalíticas (DAZA; MORENO; MOLINA, 2010).

Segundo Castaño, Molina e Moreno (2013), a metodologia da autocombustão tem sido muito utilizada na obtenção de óxidos mistos com finalidades catalíticas, uma vez que, além de ser uma técnica simples e rápida, incrementa a dispersão da fase ativa e as propriedades redox, influenciando diretamente no desempenho catalítico dos materiais obtidos. Estes autores prepararam óxidos mistos de Mn-Mg-Al e de Co-Mg-Al, empregando as técnicas de co-precipitação e de autocombustão. Os óxidos sintetizados foram posteriormente empregados como catalisadores na reação de oxidação completa do tolueno. Segundo os autores, a liberação de gases, como CO_2 e vapor d'água, durante a síntese por autocombustão, tende a gerar uma maior porosidade nos óxidos do que àquela engendrada pela metodologia de co-precipitação. Os óxidos de Mn, preparados por autocombustão, também foram mais

ativos na reação de oxidação do tolueno, provavelmente, devido à melhor difusão dos reagentes em função da maior porosidade gerada por esta técnica.

Russo et al. (2007) sintetizaram diversos óxidos do tipo espinélio (AB_2O_4), onde: A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Cr, Fe, Zn e B = Cr, Fe, Co, pelo método de autocombustão, a partir de misturas de soluções aquosas concentradas de uréia e nitratos das espécies envolvidas, seguida da ignição em um forno a 600°C. Os óxidos foram testados como catalisadores na reação de decomposição do N_2O para fins ambientais. Os materiais contendo Co no sítio B apresentaram maior atividade, devido sua alta capacidade de formar sítios livres na superfície, responsáveis pela decomposição catalítica do N_2O . Dentre os catalisadores desenvolvidos, o $MgCo_2O_4$ foi aquele que apresentou melhor desempenho, sendo capaz de iniciar a reação a 440°C.

O método hidrotérmico tem sido considerado um processo de síntese de óxidos mistos altamente atrativo por se tratar de uma metodologia rápida, que envolve temperaturas de operação moderadas e que resulta na formação de partículas altamente homogêneas. Além disso, esta técnica é capaz de produzir materiais de elevada superfície específica e cristalinidade acentuada, com tamanho e forma de partículas bem controladas (AHMED et al., 2013; LIU et al., 2013; SAHOO et al., 2007; YINGYING et al., 2007).

Na síntese hidrotérmica, geralmente, são utilizados hidróxidos de metais alcalinos como mineralizadores, promovendo um excesso de íons OH^- na solução precursora. Este excesso, afeta consideravelmente as propriedades físicas dos materiais sintetizados, devido à tensão ocasionada pela incorporação dos íons OH^- na estrutura dos óxidos obtidos. A utilização de hidróxidos de metais alcalinos, no entanto, pode contaminar o óxido resultante com cátions de metais alcalinos, afetando a atividade catalítica do material. É sabido, ainda, que uma superfície orgânica organizada pode controlar a nucleação de materiais inorgânicos através da complementação geométrica, eletrostática e estereoquímica entre o núcleo incipiente e o substrato. Por este motivo, normalmente, os processos de síntese hidrotérmica utilizam surfactantes, visando um melhor controle da morfologia e do tamanho das partículas obtidas.

Para evitar a contaminação do óxido obtido com cátions de metais alcalinos, Tripathy et al. (2005) propuseram a utilização de solução aquosa de hidróxido de amônia em detrimento aos hidróxidos de metais alcalinos. Esta substituição pode ser

vantajosa, uma vez que a amônia não possui uma tendência a ficar incorporada na matriz do óxido e que qualquer amônia residual pode ser eliminada durante a secagem do pó a temperaturas superiores a 100°C.

Yingying et al. (2007) fizeram uso do método hidrotérmico no preparo de óxidos mistos de Zr e Ce. Eles avaliaram a influência da temperatura de síntese e da utilização do surfactante PEG-4000 na área superficial específica dos óxidos obtidos. A precipitação foi realizada utilizando-se hidróxido de amônia em detrimento aos hidróxidos de metais alcalinos. Os pesquisadores observaram que uma temperatura de 120°C e uma razão molar PEG-4000/([Ce] + [Zr]) igual a 0,3 maximizaram o volume médio de poros e, conseqüentemente, a área específica do material.

O método utilizado para a síntese de óxidos mistos, com estrutura do tipo espinélio, possui grande influência nas propriedades catalíticas destes materiais. Marco et al. (2000), por exemplo, empregaram Espectroscopia de Absorção de Raios-X para avaliar o efeito das diferentes metodologia de sínteses nas propriedades catalíticas do NiCo_2O_4 . Este óxido, normalmente, adota uma estrutura do tipo espinélio invertido, onde os íons Ni ocupam sítios octaédricos e os íons Co são distribuídos entre sítios tetraédricos e octaédricos da rede cristalina. Os pesquisadores observaram que o NiCo_2O_4 preparado pelo método sol-gel apresentou uma maior concentração de Ni em sua superfície do que aquele preparado por decomposição térmica de hidróxidos e carbonatos.

Wilczkowska et al. (2010) observaram que cátions de Co presentes na estrutura do Co_3O_4 podem apresentar mais de um estado de oxidação. Um aumento dos ânions de oxigênio na rede do material pode promover uma transferência de elétrons de Co^{2+} para o oxigênio, incrementando a incidência de cátions Co^{3+} . Os estudos revelaram que os cátions Co^{2+} , posicionados em sítios octaédricos, apresentaram maior atividade na decomposição do N_2O do que aqueles alocados em sítios tetraédricos. Por outro lado, essa atividade é menor que aquela obtida por cátions Co^{3+} situados em posições octaédricas. Dessa maneira, tanto o número de coordenação dos cátions de cobalto quanto o seu estado de oxidação têm influência na atividade catalítica do Co_3O_4 .

Tendo em vista o exposto anteriormente e alguns testes preliminares já efetuados em nosso laboratório com resultados altamente promissores, direcionamos nossos esforços no emprego de óxidos mistos de manganês e cobalto

como catalisadores mássicos, extrudados, na reação de decomposição do H_2O_2 concentrado, para emprego em micropropulsores de satélites a monopropelente. Foram testados diversos métodos de precipitação, buscando, sempre, uma alta resistência mecânica e uma superfície específica significativa, mesmo após tratamentos térmicos a elevadas temperaturas. Os materiais foram testados em um micropropulsor, fabricado em módulos, com empuxo teórico de 2N para operar com a decomposição catalítica do H_2O_2 90%, com dimensões de leito catalítico otimizadas, visando uma maior eficiência na geração de calor.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi o desenvolvimento materiais catalíticos à base de óxidos mistos, que possibilite partidas a frio em um micropropulsor a decomposição catalítica do H_2O_2 90%.

3.1 Objetivos Específicos

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

- ✓ Dominar o processo de concentração do H_2O_2 , operacionalizando a unidade de concentração do monopropelente existente;
- ✓ Projetar e fabricar uma bancada portátil para testes de propulsores com empuxo nominal de 1 a 5N.
- ✓ Preparar e caracterizar óxidos mistos ativos na reação de decomposição catalítica do H_2O_2 , com superfície específica e resistência mecânica maximizadas;
- ✓ Testar os catalisadores preparados na reação de decomposição do H_2O_2 em testes de bancada em laboratório (teste da gota);
- ✓ Avaliar os catalisadores, que apresentarem melhor desempenho em laboratório, em um propulsor de 2N, monitorando níveis de empuxo, pressão e temperatura de câmara;
- ✓ Otimizar as dimensões do micropropulsor de 2N para a decomposição do peróxido de hidrogênio;
- ✓ Caracterizar os catalisadores preparados correlacionando suas propriedades físico-químicas com a atividade na decomposição do H_2O_2 .

4 METODOLOGIA

Preliminarmente, neste trabalho, foram testados catalisadores mássicos capazes de decompor espontaneamente o H_2O_2 90% a temperatura ambiente. Foram, então, sintetizados diferentes óxidos mistos à base de cobalto, manganês e um terceiro cátion (Al, Mg ou Ag), buscando sempre a obtenção de materiais com elevadas atividade catalítica e resistência mecânica. Os catalisadores preparados foram previamente testados em bancada (teste da gota), visando uma pré-seleção dos materiais mais promissores na reação de decomposição do H_2O_2 . Em seguida, os catalisadores que visualmente apresentaram os melhores resultados no teste da gota, foram avaliados em um micropropulsor de 2N de empuxo nominal, onde foi monitorado o empuxo, a pressão e a temperatura da câmara. O catalisador com melhor desempenho foi, enfim, selecionado como material base para os experimentos visando à otimização das dimensões (diâmetro e comprimento) do leito catalítico do micropropulsor, buscando a maximização do empuxo experimental. Finalmente, foram desenvolvidos novos catalisadores mássicos, à base de óxidos de Co-Mn e Co-Mn-Al, visando correlacionar a composição e o estado de oxidação dos cátions com a atividade do material na decomposição do H_2O_2 concentrado.

4.1 Operacionalização da Unidade de Concentração de Peróxido de Hidrogênio

Esta etapa consistiu em executar ajustes e criar procedimentos para o funcionamento da unidade de concentração de H_2O_2 (Figura 2) no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP), no INPE de Cachoeira Paulista. Esta unidade foi adquirida através do projeto intitulado: Bancada de Testes de Propulsores Híbridos de Baixo Empuxo, financiado pela FAPESP, processo nº 2007/03623-8. Atualmente, o H_2O_2 70% tem sido doado pela empresa Peróxidos do Brasil Ltda. e concentrado até 90%, através da secagem do produto por um fluxo à contra corrente de ar quente e seco.

Figura 2 - Fotografia da unidade de concentração do H_2O_2

4.2 Preparação do Catalisador

Paralelamente à etapa de concentração do H_2O_2 , foram preparados catalisadores mássicos à base de óxidos de manganês, cobalto e um terceiro cátion (Al, Mg ou Ag), na forma de extrudados, capazes de decompor espontaneamente o H_2O_2 a frio. A escolha por utilizar os cátions de cobalto e manganês como base dos óxidos mistos se deve ao fato de que ambos apresentam estados de oxidação variáveis e, por este motivo, frequentemente são utilizados na composição de catalisadores empregados em reações redox (KOVANDA et al., 2006).

Foram utilizados diferentes métodos na síntese dos óxidos, com o intuito de avaliar os efeitos dessas alterações nas propriedades do material, tais como: área específica, resistência mecânica e atividade catalítica.

4.2.1 Método da Co-precipitação em Solução Aquosa

O método de co-precipitação utilizado foi fundamentado na metodologia usada por Kovanda et al. (2006). Levando ainda em consideração os resultados obtidos por Kannan e Swamy (1999), optou-se pela utilização de uma maior proporção de cobalto na composição dos primeiros catalisadores produzidos, visando a obtenção de um aumento na atividade catalítica dos materiais desenvolvidos. A Figura 3 mostra o esquema utilizado na síntese por co-precipitação.

Figura 3 – Fotografia do sistema utilizado nas sínteses por co-precipitação em solução aquosa

Foram preparados 125mL de uma solução 1mol/L dos íons Co, Mn e X, onde X = Al, Ag ou Mg, obtidos a partir de nitratos fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich, na proporção 4:1:1. A solução foi adicionada, gota a gota, em um béquer contendo 50mL de uma solução 0,5mol/L de carbonato de potássio, mantida sob agitação a temperatura ambiente. O pH da solução foi mantido em 10, através da adição lenta de uma solução 3mol/L de hidróxido de potássio. Terminada a adição da solução dos nitratos, o meio reacional foi mantido sob agitação por uma hora. O precipitado obtido foi filtrado a vácuo e submetido, em seguida, a várias lavagens com água destilada. O material foi secado por 12 horas em estufa, mantida a 110°C. O sólido foi triturado até a obtenção de uma granulometria de 100µm. O pó obtido foi umedecido com água até a formação de uma massa plástica que foi extrudada. O material extrudado foi secado a 110°C por 12 horas e, finalmente, calcinado em ar a 900°C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

4.2.2 Método Pechini

O procedimento utilizado foi baseado no trabalho desenvolvido por Soisuwan et al. (2006). Em suma, foram formados quelatos a partir da mistura da solução dos nitratos com ácido cítrico a temperatura controlada, seguido da esterificação com etilenoglicol. A escolha pelo ácido cítrico é justificada pelo fato deste produto apresentar três grupos carboxílicos e um alcoólico, na mesma molécula. Estes grupos permitem que o ácido cítrico forme quelatos estáveis com os mais diversos tipos de íons de elementos de transição (TONIOLO, 2010).

Foram preparados 125mL de uma solução contendo 0,5mol/L dos cátions metálicos desejados, em diferentes proporções, obtidos a partir de nitratos fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich. Foi adicionada uma solução aquosa de ácido cítrico a esta solução, respeitando uma razão molar de 1:20 (cátions metálicos:ácido cítrico). Em seguida, esta mistura foi acidificada até atingir pH 1, através de uma solução de ácido nítrico 35%, a fim de se evitar a formação de precipitados. Etilenoglicol foi ainda adicionado à mistura, respeitando uma razão molar de 7:30 (etilenoglicol:ácido cítrico). A mistura resultante, mantida em agitação, foi aquecida a 70°C até a redução do volume para cerca de um quarto do volume

inicial. A temperatura da mistura foi, então, elevada para 120°C e mantida por 2 horas para a decomposição de moléculas nítricas. A resina obtida foi secada em forno a 200°C por 3 horas e, então, calcinada em ar a 600°C, por 4 horas, para a remoção das moléculas orgânicas e formação do óxido misto. O óxido calcinado foi triturado até uma granulometria de 100µm. O pó obtido foi umedecido com água até a formação de uma massa plástica que foi extrudada. O material extrudado foi secado a 110°C durante 12 horas e calcinado em ar a 900°C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

4.2.3 Método da Autocombustão

O procedimento de síntese por autocombustão adotado foi baseado no trabalho publicado por Leite (2011). Nesta síntese, nitratos dos elementos de interesse foram dissolvidos em etanol de maneira a se obter 150mL de uma solução alcoólica 1mol/L dos cátions metálicos desejados, em diferentes proporções. Após a dissolução completa dos sais, foram adicionados 6mL de etilenoglicol à mistura de nitratos. A mistura foi aquecida até 70°C e mantida em agitação até a geleificação da solução. O gel foi colocado em um forno a 350°C por 6 horas. O material foi triturado até a granulometria de 100µm. O pó obtido foi umedecido com água até a formação de uma massa plástica que, em seguida, foi extrudada. O material extrudado foi secado a 110°C por 12 horas e calcinado em ar a 900°C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

4.2.4 Método Hidrotérmico

O procedimento de síntese *via* processo hidrotérmico, empregado neste trabalho, segue àquele publicado por Yingying et al. (2007). Assim, foram preparados 125mL de uma solução contendo 1mol/L dos cátions desejados, em diferentes proporções, obtidos a partir de nitratos fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich. O surfactante PEG-4000 foi adicionado à solução de nitratos, respeitando a

razão molar PEG-4000/cátions igual a 0,3. Esta mistura foi mantida sob agitação durante 30 minutos e, então, uma solução aquosa de hidróxido de amônia 30%, em massa, foi adicionada lentamente até que o pH estabilizasse em 10. A mistura foi mantida sob agitação por mais 30 minutos e, nesse tempo, transferida para uma autoclave aquecida a 120°C por 12 horas. Após este período, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e o precipitado obtido foi filtrado a vácuo. O filtrado foi secado por 12 horas em estufa mantida a 110°C. O sólido foi triturado até a granulometria de 100µm. O pó obtido foi umedecido com água até a formação de uma massa plástica que, em seguida, foi extrudada. O material extrudado foi secado a 110°C por 12 horas e calcinado em ar a 900°C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min.

4.3 Caracterização dos Catalisadores

Os óxidos preparados foram caracterizados, basicamente, por Adsorção de Nitrogênio, Termogravimetria, Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS), Difractometria de Raios X (DRX) e Resistência à Compressão Radial.

A Adsorção de Nitrogênio é uma técnica para avaliação da 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 (monocamada) sobre a superfície a ser medida, empregando a isoterma de Braunauer, Emmet e Teller (BET) para este fim. Estas medidas foram realizadas em um equipamento de adsorção da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020C, disponível no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE, em Cachoeira Paulista.

A Termogravimetria é um procedimento no qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Foi observado que os óxidos preparados preliminarmente se reidratam, quando submetidos à reação de decomposição do H₂O₂, mudando suas características físico-químicas. Assim, torna-se necessário o estudo da desidratação e do grau de cristalinidade dos óxidos e, conseqüentemente, definir os tratamentos térmicos a serem empregados, atenuando os prejuízos na textura do

catalisador. Os óxidos mistos quando submetidos ao aquecimento possibilitam interações das novas fases, propiciando a formação de soluções sólidas e misturas eutéticas por reações de adição ou de dupla troca. Estes fenômenos podem ser acompanhados de mudanças de massa, o que torna possível o estudo destas reações por Análise Termogravimétrica Diferencial (DTG). As análises foram efetuadas em um equipamento de TGA-DSC da marca Netzsch, modelo STA 449 F3, localizado no LCP em Cachoeira Paulista.

A Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios X (XPS) é uma ferramenta muito utilizada na compreensão da natureza de diversos tipos de superfície, uma vez que é capaz de fornecer informações sobre a composição de materiais nanoestruturados, bem como o estado químico e o número de coordenação dos átomos presentes em sua superfície. A análise da superfície é realizada através da avaliação da energia de elétrons que são emitidos por uma amostra atingida por raios-x monoenergéticos. O XPS reproduz diretamente a estrutura do material em nível eletrônico, abrangendo desde as camadas mais internas até a superfície atômica. Como as energias cinéticas dos elétrons emitidos são características de cada elemento, a distribuição de energia destes elétrons revela todos os elementos presentes na superfície. Partindo-se do princípio que, quando um elétron de valência é removido de um átomo, os elétrons que permanecem são atraídos mais firmemente pelo núcleo, o que leva a um incremento da energia de atração das camadas mais internas. A medida desta “variação energética” permite a determinação do estado de oxidação deste átomo. As análises de XPS foram realizadas em um equipamento SPECS Phoibos 100, com detector 1D-DLD, disponível no Laboratório de Análises de Superfície por XPS (LAS) da Universidade Federal da Bahia. Foi utilizada uma fonte não-monocromática de Al K α (1486,6 eV) a uma potência de 200 W.

A Difratometria de Raios X é uma técnica que pode ser empregada na identificação e na quantificação das fases cristalinas constituintes dos óxidos preparados. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares são características específicas e únicas de cada substância cristalina, gerando um padrão difratométrico. Assim, a identificação das fases cristalinas pode ser obtida a partir da análise e comparação dos resultados com um banco de dados contendo informações básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos. A quantificação das fases pode ser obtida através da intensidade da difração,

utilizando um método de comparação com amostras de referência. As análises de Difractometria de Raios X foram obtidas a partir de um difratômetro da marca Shimadzu, modelo 6000, disponível no LAS da Universidade Federal da Bahia. Foi utilizado um monocromador de grafite e uma fonte Cu, 40 kV e 30 mA.

A Resistência à Compressão dos catalisadores foi obtida a partir do método padrão para determinação de resistência mecânica de *pellets* individuais de catalisadores, segundo a norma ASTM D 4179-01. Esta metodologia consiste em posicionar os extrudados individuais entre os êmbolos do teste de compressão e aplicar uma força em uma velocidade constante até o cisalhamento do *pellet*. Este método de ensaio é destinado a fornecer informações sobre a capacidade de um catalisador extrudado em manter sua integridade física durante o seu uso. Os ensaios de Resistência à compressão foram executados em um equipamento de marca AMETEK, modelo Chatillon LTCM-100, localizado no LCP em Cachoeira Paulista.

4.4 Projeto da Bancada de Testes Portátil

Uma bancada portátil para testes de micropropulsores com empuxo nominal de 1 a 5N foi projetada e montada. Esta bancada (*rack*) tem dimensões aproximadas de 65cm de altura, 40cm de largura, 30cm de profundidade e cerca de 23kg e poderá ser transportada facilmente para congressos e aulas, aumentando o potencial didático dos trabalhos desenvolvidos. Esta bancada é constituída de um reservatório de armazenamento do monopropelente, um tanque de N₂ para pressurização deste reservatório, uma balança de empuxo, onde o micropropulsor é alocado, e uma eletro-válvula, que é capaz de promover a injeção do propelente a partir de comando por software. O controle de vazão do propelente injetado é feito através de uma placa de orifício. O *rack* possui, ainda, um sistema de aquisição de dados, permitindo com que sejam monitoradas a temperatura do leito catalítico, a pressão na câmara do micropropulsor e o empuxo.

Um diagrama simplificado da bancada construída é apresentado na Figura 4, onde (1) tanque de pressurização, (2) regulador de pressão, (3) filtro, (4) válvula de esfera 3 vias, (5) tanque de H₂O₂, (6) válvula de esfera 2 vias, (7) funil para

alimentação de H_2O_2 , (8) válvula de esfera 2 vias, (9) transdutor de pressão, (10) válvula de esfera 3 vias, (11) placa de orifício, (12) eletro-válvula, (13) micropropulsor acoplado a balança de empuxo e (14) sistema de aquisição de dados (temperatura, pressão e empuxo).

Figura 4 - Diagrama da bancada de testes portátil

A Figura 5 apresenta uma imagem computadorizada do projeto da bancada portátil construída.

Figura 5 - Design da bancada de testes portátil

4.5 Testes do Catalisador

Atividade catalítica dos óxidos mistos produzidos foi testada, *a priori*, pelo teste da gota. Os materiais que apresentaram melhor desempenho neste ensaio foram, então, selecionados para testes posteriores no micropropulsor.

4.5.1 Testes da Gota (*droptest*)

Todos os catalisadores preparados foram, previamente, testados em bancada no laboratório através do teste da gota. Este teste consistiu em gotejar H_2O_2 70% sobre um único *pellet* de cada um dos diferentes óxidos preparados. O teste foi monitorado por uma câmera fotográfica da marca Canon, modelo SX220HS, na velocidade de 240 quadros por segundo. Este procedimento permitiu avaliar, com

uma maior precisão, o tempo necessário para o início da reação de decomposição (tempo de indução) dispensado por cada catalisador. Além disso, foram avaliadas, empiricamente, a eficiência de cada catalisador, de acordo com o vigor de reação e com a quantidade de vapor produzida, e sua resistência mecânica, com base na integridade dos *pellets* após os testes. Os catalisadores que apresentaram uma reação de decomposição mais espontânea e vigorosa, com um baixo tempo de indução e sem a constatação de fraturas ou hidratação do material, foram àqueles selecionados para os testes de desempenho no micropropulsor, empregando H_2O_2 90%.

4.5.2 Testes no Micropropulsor

Para determinação dos parâmetros experimentais de desempenho de catalisadores na decomposição do H_2O_2 90%, foi utilizado um micropropulsor, fabricado em módulos, com empuxo teórico de 2N, pressão de câmara de 5bar e uma vazão de propelente igual a 2g/s.

O propulsor utilizado é composto, basicamente, de três módulos: injetor, câmara e tubeira, ligados entre si através de flanges, fixados com seis parafusos e vedação com anel de cobre. A Figura 6 apresenta uma imagem computadorizada dos módulos e componentes do propulsor.

Figura 6 - Módulos e componentes do propulsor projetado (MAIA, 2012)

O carregamento da câmara com os diferentes catalisadores testados foi efetuado através do posicionamento de uma tela de aço inoxidável de 500µm cortada, precisamente, na medida do diâmetro interno do leito catalítico. Em seguida, cada lote de catalisador foi acomodado no interior da câmara e uma nova tela de aço inoxidável foi posicionada, confinando o material no leito catalítico. Finalmente, a tubeira foi fixada à câmara, o propulsor carregado foi fixado na balança de empuxo da bancada portátil de testes, sendo, então, conectados os termopares e transdutores de pressão.

A partir das respostas obtidas nos testes no propulsor, foi possível calcular dois fatores de fundamental importância na avaliação do desempenho dos diferentes catalisadores desenvolvidos, a saber: a velocidade característica (c^*) e o impulso específico (I_{sp}).

A velocidade característica é uma propriedade usada para atestar a qualidade do propelente, a eficiência do catalisador e a eficácia do projeto da câmara. Este é um parâmetro fundamental que evidencia a energia disponível fornecida pela decomposição do propelente e pode ser usado para comparar diferentes reações de decomposição, independentemente da pressão da câmara (BARRÈRE et al., 1960;

SUTTON, 2001). A velocidade característica é uma função apenas da temperatura e das propriedades do gás no leito catalítico, podendo ser obtida a partir da equação (2).

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

onde:

T_c = temperatura do leito catalítico;

γ = razão de calores específicos dos gases de exaustão;

R = constante do gás ($R=R_0/M$).

Comparando o valor teórico da velocidade característica obtida pela equação (2) com o valor experimental, obtido a partir da equação (3), é possível verificar se a decomposição catalítica do monopropelente injetado no propulsor processou-se de maneira completa.

$$c^* = \frac{P_c A_t}{\dot{m}} \quad (3)$$

onde:

P_c = pressão na câmara;

A_t = área da secção transversal da garganta da tubeira;

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

O impulso específico (I_{sp}), por sua vez, é um parâmetro que avalia desempenho do propulsor como um todo. Trata-se do impulso total por unidade de peso do propelente. Maiores valores de impulso específico resultam em menor consumo de propelente. Sendo assim, sistemas propulsivos com maiores impulsos específicos podem cumprir um maior tempo de operação para um mesmo peso de propelente. Em outras palavras, para determinado tempo de uma missão espacial, a quantidade de propelente requerida é menor para sistemas com alto I_{sp} . Sabendo-se

da necessidade de minimizar a carga útil de um satélite, o embarque de menores quantidades de propelente certamente contribuirá para a redução dos custos de lançamento (LI, 2010).

O impulso específico pode ser obtido a partir da equação (4).

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m}g_0} \quad (4)$$

onde:

F = empuxo;

g_0 = aceleração da gravidade padrão a nível do mar ($9,8065\text{m/s}^2$);

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

4.6 Otimização do Micropropulsor

A otimização das dimensões geométricas do leito catalítico foi realizada através da metodologia de Planejamento de Experimentos. A modelagem do processo foi efetuada através do método de superfícies de resposta com um projeto do tipo estrela, ajustando-se os resultados experimentais obtidos a um modelo quadrático. Os fatores de interesse estudados foram o diâmetro (D) e o comprimento do leito catalítico (L). A resposta de interesse para este sistema foi o empuxo. A Figura 7 apresenta o projeto utilizado no planejamento dos experimentos.

Figura 7 - Projeto do tipo estrela utilizado no planejamento de experimentos

As dimensões de leito catalítico (L e D) utilizadas em cada experimento bem como seus respectivos níveis (x e y), estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Tabela de planejamento de experimentos para otimização do micropropulsor

<i>Exp</i>	<i>X</i>	<i>y</i>	<i>L (mm)</i>	<i>D (mm)</i>
1	-1,00	-1,00	25	10
2	1,00	-1,00	35	10
3	-1,00	1,00	25	20
4	1,00	1,00	35	20
5	0,00	0,00	30	15
6	0,00	0,00	30	15
7	0,00	0,00	30	15
8	-1,41	0,00	23	15
9	1,41	0,00	37	15
10	0,00	-1,41	30	8
11	0,00	1,41	30	22

As distintas configurações do leito catalítico foram obtidas a partir da combinação entre as diversas câmaras e anéis fabricados (Figura 8).

Figura 8 - Peças fabricadas para a otimização do propulsor (MAIA, 2012)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram desenvolvidos óxidos mistos à base de Co, Mn e um terceiro cátion (Al, Mg ou Ag), buscando a obtenção de materiais mais eficazes na decomposição espontânea do H_2O_2 90% a temperatura ambiente e que apresentassem resistência mecânica suficientemente alta para suportar as vigorosas condições que são submetidos na câmara no propulsor. O intuito desta etapa foi de determinar o trio de cátions mais apropriado para o emprego na reação de decomposição catalítica do H_2O_2 concentrado e selecionar o catalisador de melhor desempenho para ser utilizado na otimização das dimensões do leito catalítico do propulsor. Com base nos resultados obtidos, foram selecionados os cátions Co, Mn e Al, os quais, no desenvolver do trabalho, foram também preparados em diferentes razões molares. Os catalisadores preparados foram testados em bancada (teste da gota), visando uma pré-seleção dos materiais mais promissores na decomposição do H_2O_2 . Em seguida, os catalisadores selecionados tiveram seus desempenhos avaliados em um micropropulsor de 2N de empuxo nominal, onde foi monitorado o empuxo, a pressão e a temperatura da câmara. Por fim, os catalisadores foram caracterizados, visando correlacionar a composição, o estado de oxidação e o posicionamento dos cátions com a atividade do material na decomposição do H_2O_2 concentrado.

5.1 Testes Preliminares

Inicialmente foram preparados óxidos mistos à base de cobalto, manganês e um terceiro cátion (Al, Mg ou Ag) pelo método de co-precipitação em solução aquosa. O desempenho destes óxidos foi avaliado em bancada no laboratório, através do teste da gota. A Tabela 4 apresenta os resultados observados, empiricamente, dos catalisadores preliminarmente preparados, levando em consideração o tempo de indução da reação, a quantidade de vapor gerada em cada teste (eficiência) e a resistência mecânica do catalisador após os testes. A

nomenclatura utilizada indica o elemento presente no material (Co, Mn, Al, Mg, Ag) e a sua proporção molar.

Tabela 4 - Resultados do teste da gota dos catalisadores preliminares

Material	Indução	Eficiência	Resistência Mecânica
Co4MnAl	Moderada	Alta	Moderada
Co4MnMg	Muito Rápida	Alta	Muito Baixa
Co4MnAg	Baixa	Baixa	Alta
Co2Mn	Moderada	Alta	Baixa

Após este teste, foi observado que a presença de magnésio nos óxidos mistos, aparentemente, reduziu a resistência mecânica do sólido. Por outro lado, a adição de óxido de alumínio ao sistema incrementou a resistência mecânica do produto final, provavelmente devido à formação de α -alumina em temperaturas superiores a 800°C. Já a adição de prata nos óxidos mistos sintetizados pode ter formado, após os tratamentos térmicos, óxidos de prata altamente estáveis e poucos ativos na reação de decomposição do H_2O_2 , fazendo com que os materiais preparados com este cátion fossem menos ativos nesta reação (MAIA,2012).

Os resultados do teste da gota revelaram ainda que, com exceção dos óxidos contendo prata, todos os demais materiais apresentaram, de uma maneira geral, uma elevada atividade na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.

Em seguida, os catalisadores foram submetidos a ensaios contínuos de 10 segundos no micropropulsor, onde foi monitorado o empuxo, a pressão e a temperatura na câmara. As curvas de empuxo destes catalisadores são apresentadas na Figura 9.

A análise dos valores de empuxo alcançados pelos catalisadores (Figura 9) nos permite deduzir que o catalisador Co4MnAg apresentou um empuxo médio na ordem de 1,75N, valor abaixo dos 2N pretendidos. A adição da prata ao sistema pode ter formado, após a calcinação, óxidos de prata altamente estáveis e pouco ativos na reação de decomposição do H_2O_2 .

Figura 9 - Curvas de empuxo dos catalisadores preliminares.

O catalisador Co4MnMg foi, dentre os materiais testados, aquele que apresentou a maior atividade catalítica na decomposição do H_2O_2 90%. Contudo, foi observada uma alta instabilidade na medida do empuxo durante o teste. Esta instabilidade se deve, provavelmente, a picos de sobrepressão gerados no interior dos poros do material, causando a fratura do mesmo. Em concordância com esta hipótese foi observado que, após o teste, parte do material havia fragmentado e sido expelido pela tubeira. A baixa resistência mecânica do Co4MnMg inviabilizou a sua utilização em testes futuros.

Com relação ao comportamento dos catalisadores Co2Mn e Co4MnAl, observou-se certa similaridade. Ambos os catalisadores apresentaram alta atividade nesta reação, alcançando empuxos de 2 e 2,2N, respectivamente. Todavia a adição do óxido de alumínio ao sistema, aparentemente, incrementou a resistência mecânica do catalisador, devido à formação de α -alumina em temperaturas superiores a 800°C (MAIA,2012).

Com base na análise de desempenho dos catalisadores previamente testados, observou-se que o Co4MnAl foi aquele que combinou as melhores

características para aplicações em sistemas propulsivos a monopropelente H_2O_2 . Por este motivo, os cátions Co Mn e Al foram selecionados para dar continuidade no desenvolvimento de catalisadores mássicos para a decomposição do H_2O_2 .

5.2 Otimização do Micropropulsor

O catalisador Co4MnAl foi selecionado para ser utilizado nos experimentos para a otimização das dimensões geométricas do leito catalítico, empregando a metodologia de Planejamento de Experimentos. Todos os experimentos foram realizados com uma vazão de H_2O_2 90% de 2g/s e uma pressão de câmara de 5bar. A Tabela 5 apresenta as condições experimentais empregadas e o resultado obtido para cada experimento, em um planejamento estrela com três repetições no ponto central. As variáveis adotadas foram o comprimento (L) e o diâmetro (D) do leito catalítico, e a resposta utilizada foi o empuxo (F) expresso em Newton (N).

Tabela 5 - Condições experimentais adotadas para o planejamento e suas respectivas respostas

Exp	L (mm)	D (mm)	F (N)
1	25	10	1,03
2	35	10	1,06
3	25	20	1,21
4	35	20	1,61
5	30	15	2,33
6	30	15	2,14
7	30	15	2,24
8	23	15	1,52
9	37	15	1,69
10	30	8	0,71
11	30	22	1,59

A partir dos três ensaios no ponto central (Exp. 5, 6 e 7) foi calculado $s^2 = 0,0548$ como estimativa da variância das observações. Este valor conduz as

estimativas de erros muito baixos, indicando assim que o modelo é bastante significativo.

A Figura 10 exibe as curvas de níveis geradas pelo software *Statistica*, a partir dos dados obtidos experimentalmente. O deslocamento se dá ao longo do caminho de máxima inclinação determinada pelo modelo. Nesta Figura pode-se observar uma região centralizada apresentando a máxima inclinação. Esta região determina os níveis dos fatores nos quais a resposta é ótima.

Figura 10 - Curva de superfície de resposta, mostrando a variação do empuxo F (N) em função das dimensões do leito catalítico

A avaliação da superfície de respostas apresentada na Figura 10 mostra que as dimensões que resultam na maximização do empuxo em micropropulsores a H_2O_2 90% são: comprimento do leito catalítico (L) entre 29 e 33mm e diâmetro do leito catalítico (D) entre 15 e 17mm.

A equação (5) apresenta o modelo matemático que relaciona o empuxo obtido em função das dimensões do leito catalítico. Todos os parâmetros são estatisticamente significativos, não devendo ser excluídos da equação.

$$F(N) = -15,4811 + 0,8171L + 0,645D - 0,0143LL + 0,0037LD - 0,0235DD \quad (5)$$

5.3 Preparação dos Catalisadores

Com base nos resultados alcançados nos testes preliminares no micropropulsor (relatados no item 5.1), foram preparados catalisadores à base de óxidos mistos de Co, Mn e Al nas seguintes proporções molares: 4:1:1, 2:1:1, 1:1:1, 2:2:1, 1:2:1, 1:4:1, 2:1:0, 1:2:0, 1:0:2 e 0:1:2.

Estes materiais foram sintetizados seguindo as diferentes metodologias de síntese descritas no item 4.2 deste trabalho, visando a obtenção de materiais com elevada área superficial, resistência mecânica e eficazes na decomposição do H_2O_2 90% a temperatura ambiente.

Dentre todas as metodologias empregadas neste trabalho para a síntese de óxidos mistos, a técnica da co-precipitação em solução aquosa foi a única que permitiu a obtenção de materiais moldáveis, ou seja, capazes de serem extrudados empregando água destilada como agente aglomerante. Este fato ocorre, possivelmente, devido aos diferentes materiais obtidos a partir de cada metodologia. Por exemplo, no caso da co-precipitação em solução aquosa é obtida uma mistura de hidróxidos com alta plasticidade e, conseqüentemente, fáceis de serem moldados. Estes hidróxidos são convertidos a óxidos, mediante calcinação, somente após a extrusão. Já o método de Pechini envolve uma etapa de calcinação anterior à fase de extrusão. Esta calcinação gera óxidos com menor plasticidade e, portanto, surge uma maior dificuldade na etapa de moldagem destes materiais. Esta mesma dificuldade é encontrada na metodologia da autocombustão uma vez que, devido a autoignição que ocorre antes da etapa de moldagem, são obtidos óxidos com baixa extrudabilidade. No caso do método de tratamento hidrotérmico, a dificuldade na moldagem dos materiais se deve à cristalinidade acentuada apresentada pelos materiais obtidos por esta técnica.

Diante das dificuldades encontradas na moldagem dos materiais, somente os catalisadores preparados segundo a metodologia da co-precipitação em solução aquosa foram selecionados para serem submetidos aos testes de desempenho (teste da gota e teste no micropropulsor).

5.4 Teste da Gota

Os catalisadores sintetizados foram previamente testados em bancada no laboratório através do teste da gota. Da mesma forma como fora executado nos testes preliminares (item 5.1), o ensaio consistiu em gotear H_2O_2 70% sobre um único *pellet* de cada catalisador e avaliar o tempo de indução da reação, a eficácia do catalisador na decomposição e a resistência mecânica dos materiais após os testes. Cumpre ressaltar que, diferentemente do que foi feito nos testes preliminares, o tempo de indução, neste caso, foi medido com auxílio de uma câmera de vídeo de alta velocidade (240qps). A Tabela 6 apresenta os resultados observados para cada um dos catalisadores preparados. Os catalisadores foram dispostos na tabela em ordem decrescente de desempenho, considerando uma combinação dos três parâmetros avaliados.

Tabela 6 - Resultado dos testes da gota dos catalisadores preparados

Material	Indução (ms)	Eficiência	Resistência Mecânica
MnAl ₂	33,33	Muito Alta	Alta
Co ₄ MnAl	54,17	Alta	Alta
Co ₂ Mn	33,33	Moderada	Alta
Co ₂ Mn ₂ Al	37,50	Moderada	Alta
CoMnAl	45,83	Moderada	Alta
CoMn ₂ Al	20,83	Moderada	Moderada
Co ₂ MnAl	20,83	Alta	Muito Baixa
CoMn ₄ Al	95,83	Baixa	Alta
CoMn ₂	308,33	Muito Baixa	Alta
CoAl ₂	Não Reativo	Não Reativo	Alta

A partir de uma análise prévia dos resultados obtidos no teste da gota, apresentados na Tabela 6, foram descartados, de antemão, alguns catalisadores.

Os catalisadores CoMn₄Al, CoMn₂ e CoAl₂ foram rejeitados por exibirem uma baixa eficácia na decomposição do H_2O_2 e um elevado tempo de indução nesta reação. Vale a pena lembrar que quanto menor for o tempo de indução mais espontâneo será o catalisador na reação. O catalisador Co₂MnAl também foi

descartado por apresentar uma baixa resistência mecânica. Foi observada uma fragmentação dos grãos do catalisador após os testes, provavelmente, devido à sobrepressão gerada pela rápida decomposição do propelente no interior dos poros do material, inviabilizando, assim, sua aplicação em sistemas propulsivos.

5.5 Testes no Micropropulsor

Os catalisadores que apresentaram os melhores desempenhos no teste da gota, a saber: MnAl_2 , Co_4MnAl , Co_2Mn , $\text{Co}_2\text{Mn}_2\text{Al}$, CoMnAl e CoMn_2Al , foram submetidos a ensaios contínuos de 10 segundos no micropropulsor de 2N otimizado, ou seja, com o leito catalítico medindo 30mm de comprimento e 15mm de diâmetro, mantendo sempre a pressão de câmara em 5bar e uma vazão de H_2O_2 de 2g/s. Assim, foi monitorado o empuxo, a pressão e a temperatura na câmara. A Figura 11 apresenta as curvas de empuxo obtidas para cada um dos catalisadores testados.

A análise das curvas de empuxo exibidas na Figura 11 revelou que os catalisadores MnAl_2 e Co_4MnAl foram os únicos materiais a alcançarem o desempenho teórico (2N) e que apresentaram razoável estabilidade durante os testes de 10 segundos. Já os demais catalisadores apresentaram um perfil ascendente na curva de empuxo, isto é peculiar para materiais menos ativos cataliticamente, os quais aumentam sua atividade com o aumento da temperatura no leito catalítico no decorrer da reação.

Figura 11 - Curvas de empuxo dos catalisadores testados no micropropulsor de 2N

Visando uma melhor avaliação do desempenho e da estabilidade dos materiais, os catalisadores MnAl₂ e Co₄MnAl foram, em seguida, submetidos a um teste pulsado com tiros de 5 segundos em intervalos também de 5 segundos (Figura 12).

Figura 12 - Curvas de empuxo obtidas no modo pulsado para os catalisadores MnAl2 e Co4MnAl

A estabilidade de ambos os catalisadores foi considerada bastante satisfatória, uma vez que não foram observados sinais de desativação dos sistemas catalíticos em função do tempo. Também não foi observado qualquer tipo de fragmentação dos grãos dos catalisadores após os testes.

O desempenho do propulsor, empregando tanto o catalisador MnAl2 quanto o Co4MnAl, foi calculado a partir da avaliação do impulso específico experimental alcançado, conforme a equação (4) apresentada na página 50. Assim, foi obtido um valor de I_{sp} de 96,3s para o MnAl2 e 93,4s para o Co4MnAl (Figura 13). Estes valores estão próximos ao desempenho teórico de 106s, calculado a partir do programa CEA NASA 2004. Os resultados, portanto, podem ser considerados satisfatórios, uma vez que ocorrem diversas perdas no processo.

Figura 13 - - Impulso específico experimental obtido para os catalisadores MnAl2 e Co4MnAl

Conhecendo a área da garganta do propulsor ($3,6\text{mm}^2$), pode então ser calculada a velocidade característica de exaustão experimental (c^*). Este parâmetro visa avaliar a eficiência do catalisador, ou seja, se a decomposição do monopropelente foi completa ou não. O cálculo de c^* foi realizado a partir da equação (3) apresentada na página 49. O valor teórico obtido foi da ordem de 940m/s , enquanto os valores médios experimentais encontrados foram de $812,7\text{m/s}$ para o MnAl_2 e $783,6\text{m/s}$ para o Co_4MnAl (Figura 14). Segundo Sutton (2001), o valor da velocidade característica experimental deve ser de 92 a 99,5% do valor teórico. Assim, catalisadores MnAl_2 e Co_4MnAl alcançaram, respectivamente, 86 e 83% da eficiência da velocidade característica em relação ao valor teórico, evidenciando que a decomposição catalítica foi quase completa.

Figura 14 - Velocidade característica obtida para os catalisadores MnAl_2 e Co_4MnAl

5.6 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores preparados neste trabalho foram caracterizados por Adsorção de Nitrogênio, Termogravimetria, Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS), Difratomia de Raios-X (DRX) e Resistência à Compressão Radial, buscando, sempre, correlacionar as propriedades físico-químicas de cada material com suas respectivas atividades na decomposição do H_2O_2 concentrado.

5.6.1 Análise da Superfície Específica

A análise da superfície específica (S_g) dos catalisadores foi realizada através da técnica de adsorção de nitrogênio, empregando a isoterma BET. A Tabela 7 apresenta as medidas de superfície específica para cada um dos catalisadores preparados.

Tabela 7 - Área Superficial Específica dos Catalisadores Preparados

Material	$S_g(m^2/g)$
Co4MnAl	6,60
Co2MnAl	20,36
CoMnAl	10,99
Co2Mn2Al	4,56
CoMn2Al	9,52
CoMn4Al	3,73
Co2Mn	6,37
CoMn2	0,77
CoAl2	46,82
MnAl2	33,89

Os resultados de superfície específica obtidos foram muito inferiores àqueles encontrados por Kovanda et al. (2006). Contudo, isto pode ser explicado pela diferença de temperatura de calcinação empregadas nos dois trabalhos. Kovanda calcinou seus materiais a 500°C, enquanto no presente trabalho os catalisadores foram calcinados a 900°C. A adsorção de nitrogênio revelou ainda que todas as amostras são constituídas, predominantemente, de mesoporos, com diâmetro médio de aproximadamente 80Å. A ausência de microporos é um dos fatores responsáveis pela baixa área superficial dos materiais. Por outro lado, a predominância de mesoporos é uma característica bastante interessante para sistemas catalíticos, uma vez que permite um fácil acesso do reagente e um rápido escoamento dos produtos formados (SUNGYONG et al., 2010; VIEIRA et al., 2005a). As isotermas de

adsorção obtidas foram do tipo III, que estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. (PORPINO, 2009).

5.6.2 Análises Termogravimétricas

Análises termogravimétricas foram efetuadas visando elucidar os eventos térmicos ocorridos durante a etapa de calcinação dos materiais. Estas análises foram realizadas empregando uma taxa de aquecimento de 5°C/min, sob atmosfera de ar sintético. Os catalisadores selecionados para a análise termogravimétrica foram o Co₄MnAl, CoMn₄Al, Co₂Mn, CoMn₂, CoAl₂ e MnAl₂. Estes materiais foram escolhidos, simplesmente, pelo fato de apresentarem composições bastante distintas e por terem exibido, durante o teste da gota, um comportamento bem antagônico. A Figura 15 apresenta as curvas de termogravimetria derivada (DTG) para algumas das amostras preparadas.

Figura 15 - Curvas de DTG das principais amostras preparadas

A análise das curvas DTG revela, *grosso modo*, a ocorrência de três eventos térmicos comuns a todas as amostras. Estes eventos são característicos da calcinação de hidrotalcitas (hidróxidos lamelares) e consequente formação de óxidos mistos. Aproximadamente 65°C observa-se uma perda de massa acentuada, devido à eliminação da umidade presente nas amostras. Entre 200 e 250°C ocorre uma perda de massa considerável, referente à liberação de água da camada interlamelar e à liberação de CO₂, proveniente do carbonato, acompanhada por um colapso do espaçamento basal da hidrotalcita. Entre 350 e 600°C observa-se uma ligeira perda de massa, resultante da decomposição completa da estrutura de lamelas e, consequente, a transformação da fase hidrotalcita em óxido (STANIMIROVA; VERGILOV; KIROV, 1999).

Segundo Kannan e Swamy (1999) a diminuição da razão atômica Co/Al resulta em um deslocamento dos picos referentes à liberação de CO₂ e a liberação de água da camada interlamelar para temperaturas superiores, bem como em um aumento na perda de peso líquido. Em outras palavras, um acréscimo na concentração de alumínio nos materiais contendo cobalto resulta em um aumento na interação eletrostática entre as lamelas e as camadas interlamelares, incrementando, assim, a estabilidade térmica do material. Além disso, mais carbonato é necessário para a compensação de cargas e, portanto, uma maior perda de massa é notada. Este fenômeno pode ser observado, principalmente, nas curvas DTG dos catalisadores Co₄MnAl e CoMn₄Al.

5.6.3 Análise por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A atividade catalítica de óxidos mistos depende fortemente do estado de oxidação das espécies presentes na sua superfície (KANNAN; SWAMY, 1999). Por este motivo, foram realizadas análises químicas de superfície, segundo a técnica de XPS, visando determinar o estado de oxidação dos cátions presentes na superfície dos materiais preparados e correlacionar esta característica com a atividade na decomposição do H₂O₂.

A alta eficácia, no teste da gota, dos catalisadores MnAl₂, Co₄MnAl e Co₂Mn, quando contrastado com a menor atividade dos catalisadores o CoMn₄Al, CoMn₂ e o CoAl₂, pode elucidar os fatores preponderantes à atividade dos catalisadores na decomposição do H₂O₂. Nas análises por XPS foram registrados o espectro geral, com *pass energy* de 30 eV, e os espectros em alta resolução, com *pass energy* de 20 eV. Os espectros foram calibrados em relação ao pico do C1s a 284,8 eV.

A seguir é apresentada uma análise dos espectros em alta resolução dos elementos contidos nas amostras.

5.6.3.1 Espectro XPS do Cobalto

Os espectros XPS das amostras contendo cobalto, na região da ligação Co2p, são apresentados na Figura 16. A análise destes espectros aponta que as amostras Co₂Mn e Co₄MnAl são as únicas que apresentam um pico na região do Co2p_{1/2}, característica da presença de Co₃O₄. As demais amostras apresentam picos na região 2p_{3/2}, indicando a presença da espécie CoO. Este fato sugere que o aumento do teor de Co nos óxidos provoca uma oxidação do CoO para Co₃O₄.

Figura 16 - Espectro XPS em alta resolução na região do Co2p

A Tabela 8 apresenta a concentração atômica das diferentes espécies de cobalto presentes em cada amostra.

Tabela 8 - Concentração atômica das espécies de cobalto

Material	Espécie	Concentração Atômica (%)
Co4MnAl	Co ₃ O ₄	9,39
	CoO	4,05
CoMn4Al	Co ₃ O ₄	-
	CoO	4,25
Co2Mn	Co ₃ O ₄	11,04
	CoO	4,44
CoMn2	Co ₃ O ₄	-
	CoO	8,12
CoAl2	Co ₃ O ₄	-
	CoO	8,45

Tendo em vista os desempenhos dos materiais no teste da gota, observa-se que as amostras contendo, concomitantemente, as espécies CoO e Co₃O₄, foram

aquelas que apresentaram maior atividade na reação de decomposição do H_2O_2 . O par redox $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$, presente nas amostras Co_4MnAl e Co_2Mn , favorece a transferência de elétrons e, conseqüentemente, facilita a ocorrência das reações de oxirredução. Isso corrobora com a literatura, uma vez que muitos autores têm creditado um aumento na atividade catalítica de óxidos mistos à presença de pares redox nestes materiais (CASTAÑO; MOLINA; MORENO, 2013; EL-SHOBAKY; TURKY, 2000; KANNAN; SWAMY, 1999).

5.6.3.2 Espectro XPS do Manganês

Os espectros XPS das amostras, contendo manganês na região da ligação $\text{Mn}2p$ são apresentados na Figura 17. A análise destes espectros aponta para a presença de Mn^{3+} em todas as amostras, uma vez que foram observados picos principais na região do $2p_{3/2}$ e satélites na região do $2p_{1/2}$, característicos do Mn_2O_3 , em todos os casos.

Figura 17 - Espectro XPS em alta resolução na região do $\text{Mn}2p$

Aparentemente, as amostras com maior teor de cobalto (Co₄MnAl e Co₂Mn) possuem uma tendência de deslocamento do pico 2p_{3/2} para regiões de energia de ligação mais altas. Isto indica que o excesso de cobalto presente na amostra, na ausência de alumínio, induz a uma variação do estado de oxidação do Mn³⁺ para Mn⁴⁺. Esta afirmação, no entanto, não foi comprovada ao se realizar a análise quantitativa das espécies de manganês presentes na amostra (Tabela 9), uma vez que, para estas amostras, foi identificada a presença de Mn exclusivamente na forma Mn₂O₃.

Tabela 9 - Concentração atômica das espécies de manganês

Material	Espécie	Concentração Atômica (%)
Co ₄ MnAl	Mn ₂ O ₃	8,50
	MnO	-
CoMn ₄ Al	Mn ₂ O ₃	19,49
	MnO	-
Co ₂ Mn	Mn ₂ O ₃	17,29
	MnO	-
CoMn ₂	Mn ₂ O ₃	17,76
	MnO	-
MnAl ₂	Mn ₂ O ₃	4,70
	MnO	2,45

Analisando os valores apresentados na Tabela 9, observa-se que a amostra CoMn₄Al possui uma maior concentração de Mn se comparada à amostra CoMn₂, apesar de ter sido empregada a mesma razão molar (4:2, Mn:metais) na síntese de ambas. A amostra Co₂Mn, por sua vez, apresenta uma concentração de Mn semelhante àquela apresentada pela amostra CoMn₂, embora tenha sido utilizado quatro vezes menos manganês em sua síntese. Esta semelhança ocorre devido ao fato de o Mn apresentar uma maior tendência a migrar para a superfície dos materiais se comparado ao Co, fazendo com que sua concentração não varie muito (OBALOVÁ et al., 2007).

O catalisador MnAl₂ foi o único a apresentar, concomitantemente, as espécies Mn₂O₃ e MnO. Tendo em vista o desempenho apresentado por este

material no teste da gota, observa-se a importância da presença do par redox $\text{MnO}/\text{Mn}_2\text{O}_3$ no aumento da atividade na reação de decomposição do H_2O_2 . Isto se deve ao fato de que materiais contendo átomos de manganês com diferentes estados de oxidação, presentes na mesma rede, trocam elétrons, proporcionando a mobilidade necessária para a atividade de superfície redox (HASAN et al., 1999).

5.6.4 Análise por Difractometria de Raios X

A determinação das fases presentes nas amostras, efetuada por Difractometria de Raios X (DRX), foi obtida mediante comparação dos difratogramas com as fichas PDF-2 do Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Os difratogramas dos catalisadores Co_4MnAl , CoMn_4Al , Co_2Mn , CoMn_2 , CoAl_2 e MnAl_2 são apresentados na Figura 18.

Figura 18 - Difratogramas das amostras analisadas

A Tabela 10 apresenta as principais fases encontradas em cada um dos catalisadores analisados.

A análise dos padrões de DRX revelou que ambos os catalisadores à base de Co-Mn-Al apresentaram pelo menos um tipo de espinélio em sua composição. Óxidos do tipo espinélio são os produtos primários da cristalização que ocorre quando hidrotalcitas são submetidas a tratamento térmico a altas temperaturas. Durante este tratamento, uma segregação dos cátions de Co, seguida de uma incorporação gradual do Mn e Al na estrutura do Co_3O_4 tende a ocorrer, gerando espinélios do tipo MnAl_2O_4 , CoAl_2O_4 e $(\text{Co,Mn})(\text{Co,Mn})_2\text{O}_4$ (KARÁSKOVÁ et al., 2010).

Segundo Kovanda et al. (2006), a calcinação de hidrotalcitas de Co e Mn a altas temperaturas, leva, normalmente, à formação de espinélios. Esta afirmação confirma os resultados obtidos, uma vez que a análise dos padrões de DRX revelou que tanto a amostra Co2Mn, quanto a amostra CoMn2, eram constituídas exclusivamente de espinélios.

Tabela 10 - Fases cristalinas encontradas nas amostras

Material	Fases	Ficha PDF-2
Co4MnAl	CoCo_2O_4	01-080-1544
	MnAl_2O_4	01-076-0072
	CoAl_2O_4	01-082-2252
CoMn4Al	$(\text{Co,Mn})(\text{Co,Mn})_2\text{O}_4$	00-018-0408
	Co_3O_4	01-078-1969
	Mn_3O_4	01-080-0382
Co2Mn	MnCo_2O_4	00-001-1130
	CoCo_2O_4	01-080-1543
CoMn2	$(\text{Co,Mn})(\text{Co,Mn})_2\text{O}_4$	00-018-0408
	CoMn_2O_4	01-077-0471
CoAl2	CoAl_2O_4	01-070-0753
	$\text{Co}_6\text{Al}_2\text{O}_{11}$	00-051-0041
MnAl2	Al_2O_3	00-005-0712
	Mn_3O_4	00-001-1127
	Mn_2O_3	00-006-0540

A análise do difratograma da amostra CoAl2 revelou a presença majoritária do espinélio CoAl_2O_4 . Este resultado se aproximou daquele encontrado por Areán et al. (1999), que relataram a obtenção de espinélio do tipo CoAl_2O_4 após a calcinação de precursores metálicos obtidos por sol-gel.

Segundo Chatterjee e Jung (2014), a calcinação de sistemas Mn-Al-O, a temperaturas superiores a 800°C , tende a formar uma mistura de fases de Al_2O_3 e Mn_2O_3 . Todavia, o difratograma da amostra MnAl2 revelou a presença não somente destas fases, como também a de Mn_3O_4 , provavelmente, devido ao baixo tempo de calcinação empregado, insuficiente para uma oxidação completa do Mn_3O_4 a Mn_2O_3 .

5.6.5 Resistência à Compressão Radial

A resistência mecânica de catalisadores é um fator de fundamental importância em aplicações propulsivas. Frequentemente estes materiais são submetidos às drásticas condições no propulsor, onde a pressão e a temperatura podem subir abruptamente em questão de milissegundos. Isto pode causar fraturas nos grãos do catalisador, gerando vazios no leito catalítico que, normalmente, contribuem, ainda mais, com o processo de quebras, agora por atrito, produzindo, assim, instabilidade no funcionamento do motor.

A Tabela 11 apresenta os resultados referentes aos ensaios de resistência mecânica à compressão para cada um dos catalisadores preparados.

Tabela 11 - Resistência Radial à Compressão dos Catalisadores preparados

Material	Resistência (N/mm)
Co4MnAl	4,55
CoMn4Al	13,47
Co2Mn	6,21
CoMn2	27,36
CoAl2	5,32
MnAl2	5,98

Os materiais que apresentaram os maiores resultados de resistência mecânica foram aqueles que expuseram uma menor superfície específica (CoMn₂ e CoMn₄Al). Isso ocorreu muito provavelmente devido ao fato de que menores áreas superficiais específicas resultam em uma maior área de contato entre as partículas, favorecendo uma maior resistência dos pellets.

6 CONCLUSÕES

Óxidos mistos à base de Co, Mn e um terceiro cátion (Al, Mg ou Ag) foram preparados pelo método da co-precipitação em solução aquosa, visando a obtenção de um catalisador mássico, capaz de decompor espontaneamente o H_2O_2 90% a temperatura ambiente.

Dentre os primeiros catalisadores preparados, o Co_4MnAl foi aquele que combinou as melhores características físico-químicas para aplicação como catalisador em sistemas propulsivos, sendo, portanto, selecionado para a otimização das dimensões do leito catalítico de um micropropulsor de 2N.

A otimização das dimensões do leito catalítico do micropropulsor foi realizada com sucesso, empregando a metodologia de planejamento de experimentos por superfície de resposta. De acordo com o modelo gerado por esta metodologia, as dimensões do leito catalítico para uma maior decomposição do H_2O_2 são de 15 a 17mm de diâmetro e de 29 a 33mm de comprimento.

A partir dos melhores resultados obtidos com o catalisador Co_4MnAl , foram, então, selecionados os cátions Co, Mn e Al, para serem estudados, em diferentes proporções, na síntese de novos óxidos mistos mais eficazes na decomposição do H_2O_2 . Estes óxidos foram preparados segundo as metodologias da co-precipitação em solução aquosa, método de Pechini, método da autocombustão e por tratamento hidrotérmico, visando à obtenção de um catalisador capaz de promover múltiplas partidas a frio no micropropulsor de dimensões otimizadas, utilizando H_2O_2 90% como monopropelente. Dentre todas as metodologias empregadas na síntese dos óxidos mistos, somente a co-precipitação permitiu a moldagem empregando água destilada como agente aglomerante.

Uma bancada portátil, para testes de propulsores de 1 a 5N de empuxo nominal foi projetada e montada. Esta bancada pode ser transportada facilmente para aulas e congressos, aumentando o potencial didático dos trabalhos desenvolvidos.

Os catalisadores preparados foram previamente testados (teste da gota), visando uma pré-seleção dos materiais mais promissores na decomposição do H_2O_2 . Em seguida, os catalisadores que visualmente apresentaram os melhores resultados no teste da gota tiveram seus desempenhos avaliados no micropropulsor

de 2N. Dentre os catalisadores preparados, o MnAl₂ e o Co₄MnAl foram aqueles que apresentaram os melhores desempenhos. Estes materiais forneceram impulsos específicos de 96,3 e 93,4s, respectivamente. Embora estes valores tenham ficado um pouco abaixo do valor teórico, foram considerados altamente satisfatórios, devido às várias perdas que ocorrem no processo. Com relação à velocidade característica, foi obtido um valor de 812,7m/s para o MnAl₂ (86% do valor teórico) e 783,6m/s para o Co₄MnAl (83% do valor teórico). Como estes valores experimentais estão ligeiramente abaixo dos 92% do valor teórico sugerido por Sutton (2001), sugere-se que a decomposição do H₂O₂ tenha sido incompleta em ambos os casos.

A análise da superfície específica evidenciou a obtenção de materiais mesoporosos que, devido à ausência de uma quantidade expressiva de microporos, apresentaram áreas específicas e resistência mecânicas relativamente baixas.

A análise termogravimétrica dos materiais apontou a ocorrência de três eventos térmicos característicos da calcinação de hidrotalcitas e, conseqüente, formação de óxidos mistos. Estes eventos foram comuns para todas as amostras.

A análise de XPS visou correlacionar o estado de oxidação dos cátions presentes nos materiais com a atividade catalítica dos mesmos. Concluiu-se que a presença de pares redox do tipo CoO/Co₃O₄ e MnO/Mn₂O₃ desempenham um importante papel na transferência de elétrons, proporcionando a mobilidade necessária para o incremento da atividade de superfície redox. O bom desempenho alcançado pelos catalisadores MnAl₂ e Co₄MnAl se deve, dentre outros fatores, à presença dos pares redox CoO/Co₃O₄ e MnO/Mn₂O₃, respectivamente.

A Difractometria de Raios X foi utilizada para a determinação das fases cristalinas presentes nos materiais preparados. Observou-se que, a maioria dos óxidos, era constituída de fases do tipo espinélio.

A resistência mecânica dos extrudados preparados foi avaliada por Resistência à Compressão Axial. Observou-se que os materiais que apresentaram uma menor superfície específica (CoMn₂ e CoMn₄Al), proporcionando uma maior área de contato entre as partículas, foram aqueles que expuseram os maiores resultados de resistência mecânica.

REFERÊNCIAS

Aerospace Energy Standard Prices jun 2013 , Produced by Defense Logistics Agency. Disponível em: http://www.energy.dla.mil/customers/standard_prices/Documents/AerospaceEnergyFY13StandardPricesv3.pdf). Acesso em 16 Mar. 2014.

AN, S.; KWON, S. Scaling and evaluation of Pt/Al₂O₃ catalytic reactor for hydrogen peroxide monopropellant thruster. **Journal of Propulsion and Power**, v. 25, n. 5, p. 1041-1045, set. 2009.

AREÁN, C. O. *et al.* Sol–gel method for preparing high surface area CoAl₂O₄ Al and Al₂O₃ –CoAl₂O₄ spinels. **Materials Letters**, v. 39, p. 22–27, Apr. 1999.

BARRÈRE, M. *et al.* **Rocket Propulsion**. Paris: Elsevier Publishing Company, 1960. p. 820

BERNAL, M. E. P.; CASERO, R. J. R.; RIVES, V. Preparation and properties of Co-Fe mixed oxides obtained by calcination of layered double hydroxides. **Ceramics Silikaty**, n. 51, p. 145-154, 2004.

BONIFACIO, I. S. **Analysis and design of a multi-phase catalytic reactor for the decomposition of hydrogen peroxide in space propulsive systems**. Tese (Doutorado em Engenharia Espacial, Naval e de Qualidade) - Università degli Studi di Napoli “Frederico II” Facoltà di Ingegneria, 2006.

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

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

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**. 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/079Cervoneetal2006.pdf>>. Acesso em: 27 Fev. 2013.

CHATTERJEE, S.; JUNG, I.-H. Critical evaluation and thermodynamic modeling of the Al–Mn–O (Al₂O₃–MnO–Mn₂O₃) system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 6, p. 1611–1621, jun. 2014.

CHEN, X. W. *et al.* A novel catalyst for hydrazine decomposition: molybdenum carbide supported on gamma-Al₂O₃. **Chem. Commun**, v.3, p. 288 - 289, 2002.

DÁVILA, V. *et al.* Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, n. 3, p. 240-246, jan. 2008.

DAZA, C. E.; MORENO, S.; MOLINA, R. Ce-incorporation in mixed oxides obtained by the self-combustion method for the preparation of high performance catalysts for the CO₂ reforming of methane. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 173-179, 2010.

EL-SHOBAKY, G. A., TURKY, A. E. M. Catalytic decomposition of H₂O₂ on Co₃O₄ doped with MgO and V₂O₅. **Colloids and Surfaces**, 170, 161–172, 2000.

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

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

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.

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, maio. 1999.

JANA, P. *et al.* Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for CO₂-free hydrogen production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10285-10294, out. 2010.

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.

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

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

KHASSIN, A. A. *et al.* Metal–support interactions in cobalt-aluminum co-precipitated catalysts: XPS and CO adsorption studies. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 175, n. 1-2, p. 189–204, out. 2001.

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.

LANGELL, M. A. *et al.* Nature of oxygen at rocksalt and spinel oxide surfaces. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 19, n. 4, p. 1977, 2001.

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**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Mato Grosso, 2011.

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

LI, A. **Design and performance analysis of a MEMS-based hydrazine microthruster**. Tese (Doutorado em Filosofia) - National Cheng Kung University Tainan, 2010.

LIU, L. *et al.* Influence of temperature on the morphology and photocatalytic activity of ZnGa₂O₄ crystallites prepared by hydrothermal method. v. 39, p. 3165-3171, 2013.

MAIA, F. F. **Novo catalisador para decomposição de peróxido de hidrogênio em micropropulsores de satélites**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Aeroespaciais) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2012.

MAKLED, A. E.; BELAL, H. Modeling of Hydrazine Decomposition for Monopropellant Thrusters. In: AEROSPACE SCIENCES & AVIATION TECHNOLOGY, ASAT, 13.2009.

MARCO, J. Characterization of the Nickel Cobaltite, NiCo₂O₄, prepared by several methods: an XRD, XANES, EXAFS, and XPS study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 153, n. 1, p. 74-81, ago. 2000.

NETO, T. G. S. **Apostila de Catálise**. Curso de Engenharia e Tecnologias Espaciais. Local: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2011.

NETO, T. G. S. *et al.* Ir-Ru/Al₂O₃ catalysts used in satellite propulsion. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 273 - 282, 2003.

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

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

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

PETITTO, S. C.; LANGELL, M. A. Surface composition and structure of Co₃O₄(110) and the effect of impurity segregation. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 22, n. 4, p. 1690, 2004.

PRABAKARAN, K.; RAJESWARI, S. Spectroscopic investigations on the synthesis of nano-hydroxyapatite from calcined eggshell by hydrothermal method using cationic surfactant as template. **Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 74, n. 5, p. 1127-34, dez. 2009.

PLUMLEE, D.; STECIAK J. **Development of a monopropellant micro-nozzle and Ion Mobility spectrometer in LTCC**. In: CERAMIC INTERCONNECT TECHNOLOGY WORKSHOP, p. 95 - 98, 27-28 de Abr. de 2004, Denver CO. **Proceedings...** Denver:, 2004.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Unides Cordatus***. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, 2009.

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.

SAHOO, T. *et al.* X-ray diffraction and microstructural studies on hydrothermally synthesized cubic barium titanate from TiO₂-Ba(OH)₂-H₂O system. **Materials Letters**, v. 61, n. 6, p. 1323-1327, mar. 2007.

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

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.

STANIMIROVA, T. S.; VERGILOV, I.; KIROV, G. Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases. **Journal of Materials Science**, v. 4, p. 4153-4161, 1999.

SUNGYONG, A. *et al.* Comparison of Catalyst Support Between Monolith and Pellet in Hydrogen Peroxide Thrusters. **Journal of Propulsion and Power**, v. 26, n. 3, p.439-445, 2010.

SUTTON, G. P. **Rocket Propulsion Elements**: an introduction to the engineering of rockets. 7th. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 751 p.

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.

TONIOLO, F. S. **Óxidos mistos do tipo perovskita para geração de gás de síntese**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

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, nov. 2009.

TRIPATHY, S. K. *et al.* XRD studies on hydrothermally synthesised BaTiO₃ from TiO₂-Ba(OH)₂-NH₃ system. **Materials Letters**, v. 59, n. 28, p. 3543-3549, dez. 2005.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 53-71, maio. 1998.

VENTURA, M. *et al.* Rocket Grade Hydrogen Peroxide (RGHP) for use in Propulsion and Power Devices - Historical Discussion of Hazards. AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT. **Anais...Cincinnati: The American Institute of Aeronautics and Astronautics**, 2007

VIEIRA, R. *et al.* Decomposição catalítica da hidrazina sobre irídio suportado em compósitos à base de nanofibras de carbono para propulsão espacial: teste em condições reais. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 42-45, 2005a.

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

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

WERNIMONT, E. System Trade Parameter Comparison of Monopropellants: Hydrogen Peroxide vs Hydrazine and Others. AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT. **Anais...Reston, Virginia: 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. 2013.

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, 1 dez. 2010.

WU, Y. *et al.* Stoichiometric and non-stoichiometric perovskite-based catalysts: Consequences on surface properties and on catalytic performances in the decomposition of N₂O from nitric acid plants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 149-157, ago. 2012.

WUCHERER, E. J. *et al.* Hydrazine catalyst production – sustaining S-405 Technology. AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE, AIAA- 2003-5079, Huntsville, jul. 2003

ZHAO, H. *et al.* Modification of ferrite–manganese oxide sorbent by doping with cerium oxide. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 86, n. 6, p. 448-454, nov. 2008.