



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/08.29.11.48-TDI

## **CATALISADORES SUPORTADOS EM ALUMINAS DOPADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM PROPULSORES DE SATÉLITES**

Amanda Cassiano de Souza

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. José Augusto Jorge Rodrigues, e Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 05 de agosto de 2022.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/47GU3DB>>

INPE  
São José dos Campos  
2022

**PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE  
Coordenação de Ensino, Pesquisa e Extensão (COEPE)  
Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
CEP 12.227-010  
São José dos Campos - SP - Brasil  
Tel.:(012) 3208-6923/7348  
E-mail: pubtc@inpe.br

**CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE - CEPPII (PORTARIA Nº 176/2018/SEI-INPE):**

**Presidente:**

Dra. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Coordenação-Geral de Ciências da Terra (CGCT)

**Membros:**

Dra. Ieda Del Arco Sanches - Conselho de Pós-Graduação (CPG)  
Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação-Geral de Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais (CGCE)  
Dr. Rafael Duarte Coelho dos Santos - Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP)  
Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

**BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon  
Clayton Martins Pereira - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

**REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)

**EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Ivone Martins - Divisão de Biblioteca (DIBIB)  
André Luis Dias Fernandes - Divisão de Biblioteca (DIBIB)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/08.29.11.48-TDI

## **CATALISADORES SUPORTADOS EM ALUMINAS DOPADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM PROPULSORES DE SATÉLITES**

Amanda Cassiano de Souza

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. José Augusto Jorge Rodrigues, e Maria do Carmo de Andrade Nono, aprovada em 05 de agosto de 2022.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34T/47GU3DB>>

INPE  
São José dos Campos  
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Souza, Amanda Cassiano de.  
So89c Catalisadores suportados em aluminas dopadas para decomposição do peróxido de hidrogênio em propulsores de satélites / Amanda Cassiano de Souza. – São José dos Campos : INPE, 2022.  
xxx + 147 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21d/2022/08.29.11.48-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2022.

Orientadores : Drs. José Augusto Jorge Rodrigues, e Maria do Carmo de Andrade Nono.

1. Catalisador. 2. Óxidos mistos. 3. Peróxido de hidrogênio. 4. Propulsão. I.Título.

CDU 544.478:629.7.03

---



Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA  
E INOVAÇÕES

## INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

ATA DEFESA FINAL DE TESE DA AMANDA CASSIANO DE SOUZA  
BANCA Nº 198/2022, REGISTRO 118702/2016.

No dia 05 de agosto de 2022, às 09h00, Sala A - Rotunda - INPE/SJCampos, o(a) aluno(a) mencionado(a) acima defendeu seu trabalho final (apresentação oral seguida de arguição) perante uma Banca Examinadora, cujos membros estão listados abaixo. O(A) aluno(a) foi **APROVADO(A)** pela Banca Examinadora, por unanimidade, em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de Doutora em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores. O trabalho precisa das correções sugeridas pela Banca e revisão final pelo(s) orientador(es).

**Título: “CATALISADORES SUPORTADOS EM ALUMINAS DOPADAS PARA DECOMPOSIÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM PROPULSORES DE SATÉLITES.”**

**Membros da Banca**

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues - Orientador/Presidente - Servidor aposentado INPE/COPDT

Dr. João Paulo Barros Machado - Membro Interno - INPE/COPDT

Dra. Adriana Maria da Silva - Membro Interno – INPE/COPDT

Dra. Ivone Regina de Oliveira - Membro Externo - UNIVAP/IP&D/FEAU

Dr. Gilberto Marques da Cruz - Membro Externo - Servidor aposentado EEL/USP



Documento assinado eletronicamente por **Adriana Maria da Silva, Tecnologista**, em 08/08/2022, às 14:37 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Paulo Barros Machado, Analista em Ciência e Tecnologia**, em 09/08/2022, às 10:29 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **ivone regina de oliveira (E), Usuário Externo**, em 10/08/2022, às 14:47 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **JOSÉ aUGUSTO JORGE rODRIGUES (E), Usuário Externo**, em 12/08/2022, às 14:30 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gilberto marques da cruz (E)**, **Usuário Externo**, em 12/08/2022, às 14:44 (horário oficial de Brasília), com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.mcti.gov.br/verifica.html>, informando o código verificador **10127006** e o código CRC **C58BDFB3**.

---

Referência: Processo nº 01340.005265/2022-20

SEI nº 10127006

*“Na vida, não existe nada a se temer, apenas a ser compreendido.”*

*Marie Curie*





## AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha família “Cassiano” e “Souza”, por serem meus exemplos de determinação, honestidade e inspiração em cada etapa de minha caminhada. Em especial a meus pais, José Maria Cardoso de Souza e Zilda Cassiano Julio, ao meu marido Mcs. Leandro Boaventura do Nascimento pelo carinho e apoio, aos meus irmãos Ramon, Diego, Alessandra e Patrícia por serem meus companheiros e rede de apoio.

Aos meus orientadores, Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono e Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, exemplo de profissionais, por todo o conhecimento, dedicação, estima e por me ajudarem nesse processo muito importante da minha formação.

A todos colegas do LABCAT/UNIVAP pelos incentivos e colaborações durante a realização deste trabalho. Em especial, a Dra. Marisa Aparecida Zacharias, ao Dr. Gerald Djega Mariadassou, Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, Dr. Marco Aurélio Ferreira, Mcs. Jorge Benedito Jofre e ao especialista Jorge Damião de Souza, pelos exemplos de profissionais e por proporcionarem momentos enriquecedores de aprendizado e crescimento profissional e pessoal.

Ao grupo de pesquisa do Dr. Ricardo Vieira, do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LABCP/INPE), ao Dr. Leandro José Maschio pela disponibilidade e colaboração na concentração do peróxido de hidrogênio e ao Dr. Luís Gustavo Perroni que gentilmente nos cedeu o propulsor para executar os testes catalíticos, e ao Dr. Ricardo Vieira pela colaboração e valiosos conhecimentos técnicos na realização deste trabalho.

Aos componentes da banca, pela valiosa presença.



## RESUMO

Após várias décadas de domínio da hidrazina como propelente de propulsores de satélites, sua utilização começou a ser questionada em função do seu perigo à saúde humana e ao meio ambiente. Uma das alternativas à hidrazina é o uso do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), monopropelente classificado como sendo “verde”, uma vez que sua decomposição gera os compostos químicos água e oxigênio, ou seja, não causam impactos ao meio ambiente e à saúde humana. Buscando agregar aspectos inovadores que possam melhorar a atividade dos catalisadores empregados na decomposição do  $H_2O_2$ , o presente trabalho tem como objetivos, sintetizar uma alumina modificada, adicionando um elemento dopante, silício ou boro, durante a etapa de formação do hidróxido de alumínio, a fim de melhorar as características texturais, mecânicas e térmicas da alumina. O hidróxido precursor contendo o dopante silício resultou na formação da fase cristalina boemita e, após calcinação, da fase cristalina gama-alumina com elevados valores de área e volume de poros. A obtenção de aluminas moldadas envolveu uma etapa de dispersão das partículas, denominada de peptização, realizada com auxílio de agentes químicos, etapa fundamental para a geração de pellets com elevada resistência mecânica. Foram realizados dois tipos de processos, o convencional, denominado de peptização incipiente, e o alternativo, visando melhorar a resistência mecânica, denominado de peptização em excesso. Os pellets de hidróxido de alumínio (antes da calcinação) e alumina (após calcinação) modificados com silício ou boro foram submetidos à etapa de esferoidização, pelo método de fluidização com ar, para obtenção de partículas esferoidais, formato empregado no catalisador comercial Shell 405. O hidróxido de alumínio contendo silício resultou nas partículas esferoidais com melhor rendimento. Catalisadores foram preparados contendo como fase ativa os metais, o manganês, o cobalto, o bismuto, o níquel e o molibdênio. Esses metais selecionados são considerados mais ativos por serem cátions de metais de transição. Foram preparados catalisadores mássicos para avaliação nos testes de gota e de bancada, e catalisadores suportados na alumina contendo silício para avaliação no micropropulsor. Com relação à impregnação do suporte com a fase ativa, empregou-se dois procedimentos, um tradicional, ou seja, solubilizando os metais que constituem a fase ativa em meio aquoso, e o outro, propondo uma técnica inovadora de impregnação, solubilizando-os em meio orgânico, denominada “processo poliol”. Os materiais preparados foram caracterizados pelas técnicas de volumetria de nitrogênio (BET), difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TG), resistência mecânica por compressão individual, densidade real (DR). Os catalisadores mássicos foram pré-avaliados através do teste de gota (drop test), com o gotejamento de  $H_2O_2$  na superfície do catalisador, com o objetivo de verificar a atividade do material na decomposição do  $H_2O_2$ , associando essa atividade ao volume dos gases liberados em função do tempo. De forma qualitativa, inicialmente os testes foram monitorados por uma câmera fotográfica de alta velocidade. Foi desenvolvido um teste de bancada capaz de estimar, de forma simples e rápida, a atividade de catalisadores frente à reação de decomposição do  $H_2O_2$  de forma quantitativa. O melhor catalisador, ou seja, o mais ativo, nos testes de bancada, contendo a fase ativa manganês-cobalto, foi selecionado para avaliação em testes de bancada em um sistema micropropulsivo equipado com um propulsor de 2N, que

indicaram que o catalisador suportado na alumina com silício e preparado pelo novo método, poliol, resultou em valores superiores de empuxo e pressão de câmara.

Palavras-chave: Catalisador. Óxidos mistos. Peróxido de hidrogênio. Propulsão.

# CATALYST SUPPORTED ON ALUMINAS DOPED FOR DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE IN SATELLITE PROPELLERS

## ABSTRACT

After several decades of hydrazine dominance as a propellant for satellite propellants, its use began to be questioned due to its danger to human health and the environment. One of the alternatives to hydrazine is the use of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ), a monopropellant classified as being “green”, since its decomposition generates the chemical compounds water and oxygen, that is, it does not cause impacts to the environment and human health. . Seeking to add innovative aspects that can improve the activity of catalysts used in the decomposition of  $H_2O_2$ , the present work aims to synthesize a modified alumina, adding a dopant element, silicon or boron, during the aluminum hydroxide formation step, in order to better the textural, mechanical and thermal characteristics of alumina. The precursor hydroxide containing the silicon dopant resulted in the formation of the boehmite crystalline phase and, after calcination, of the gamma-alumina crystalline phase with high values of pore area and volume. Obtaining molded alumina involved a particle dispersion step, called peptization, carried out with the aid of chemical agents, a fundamental step for the generation of pellets with high mechanical strength. Two types of processes were carried out, the conventional one, called incipient peptization, and the alternative, aiming to improve the mechanical resistance, called excess peptization. The aluminum hydroxide pellets (before calcination) and alumina (after calcination) modified with silicon or boron were subjected to the spheroidization step, by the air fluidization method, to obtain spheroidal particles, a format used in the commercial catalyst Shell 405. Aluminum hydroxide containing silicon resulted in the spheroidal particles with the best yield. Catalysts were prepared containing as active phase the metals, manganese, cobalt, bismuth, nickel and molybdenum. These selected metals are considered more active because they are transition metal cations. Mass catalysts were prepared for evaluation in the drop and bench tests, and catalysts supported on alumina containing silicon for evaluation in the micropropeller. Regarding the impregnation of the support with the active phase, two procedures were used, one traditional, that is, solubilizing the metals that constitute the active phase in an aqueous medium, and the other, proposing an innovative technique of impregnation, solubilizing them in water. organic medium, called “polyol process”. The prepared materials were characterized by the techniques of nitrogen volumetry (BET), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), mechanical strength by individual compression, real density (DR). The mass catalysts were pre-evaluated through the drop test, with the dripping of  $H_2O_2$  on the surface of the catalyst, with the objective of verifying the activity of the material in the decomposition of the  $H_2O_2$ , associating this activity with the volume of gases released in time function. Qualitatively, initially the tests were monitored by a high-speed camera. A bench test was developed capable of estimating, in a simple and fast way, the activity of catalysts against the decomposition reaction of  $H_2O_2$  in a quantitative way. The best catalyst, that is, the most active, in the bench tests, containing the

manganese-cobalt active phase, was selected for evaluation in bench tests in a micropropulsive system equipped with a 2N propellant, which indicated that the catalyst supported in the alumina with silicon and prepared by the new method, polyol, resulted in superior values of thrust and chamber pressure.

Keywords: Catalyst. Mixed oxides. Hydrogen peroxide. Propulsion.

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Satélite em missão espacial.....	6
Figura 2.2 – Sistema propulsivo a monopropelente hidrazina. ....	7
Figura 2.3 – Reações de decomposição da hidrazina x peróxido de hidrogênio.....	10
Figura 2.4 – Mecanismo de reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.....	11
Figura 2.5 – Ilustração esquemática do mecanismo de decomposição do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	11
Figura 2.6 – Sítios ácidos e básicos de Bronsted da alumina.....	12
Figura 2.7 – Ilustração esquemática do mecanismo de decomposição do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	12
Figura 2.8 – Representação esquemática da superfície do catalisador.....	15
Figura 2.9 – Estrutura típica de um catalisador de irídio suportado em uma alumina com distribuição bimodal. ....	16
Figura 2.10 – Processo de difusão dos reagentes e dos produtos nos poros do catalisador. ....	16
Figura 2.11 – Fases cristalinas das aluminas em função da temperatura de desidratação dos hidróxidos de alumínio precursores. ....	18
Figura 2.12 – Atividade de diferentes átomos na decomposição catalítica do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e os elementos definidos nessa tese como fase ativa. ....	20
Figura 3.1 – Dispositivo experimental empregado na síntese do composto precursor da alumina. ....	24
Figura 3.2 – Fluxograma típico do processo de síntese da alumina sem aditivo empregada como suporte do catalisador. ....	26
Figura 3.3 – Fluxograma típico do processo de síntese da alumina com aditivo empregada como suporte do catalisador. ....	26
Figura 3.4 – Fluxograma típico do método de moldagem.....	28
Figura 3.5 – Equipamentos empregados na dispersão em excesso e incipiente.....	28
Figura 3.6 – Extrusora automática de bancada empregada na moldagem do precursor da alumina. ....	29
Figura 3.7 – Catalisadores comerciais: a) SHELL 405 e CNERO e catalisador homologado no INPE, LCP-33R.....	30

Figura 3.8 – Dispositivo empregado na esferoidização do hidróxido de alumínio e da alumina calcinada. ....	31
Figura 3.9 – Desenho esquemático do dispositivo experimental empregado na esferoidização do hidróxido de alumínio e da alumina calcinada. ....	32
Figura 3.10 – Método aquoso incipiente de adição da solução de impregnação ao suporte alumina previamente moldado e calcinado. ....	34
Figura 3.11 – Fluxograma do método de impregnação aquoso incipiente. ....	35
Figura 3.12 – Sistema reacional e fluxograma do processo original Poliol – em excesso. ....	36
Figura 3.13 – Foto e fluxograma do método poliol incipiente de adição da solução de impregnação ao suporte alumina previamente moldado e calcinado. ....	37
Figura 3.14 – Representação esquemática da compressão radial individual dos pellets. ....	40
Figura 3.15 – Sistema montado para a realização dos testes com a câmera fotográfica de alta velocidade. ....	42
Figura 3.16 – Dispositivos montados para o teste da gota. ....	44
Figura 3.17 – Dispositivos montados para o teste da gota. Molde de aço inox com diâmetro interno de 19 mm, empregado na preparação das pastilhas. ....	47
Figura 3.18 – Desenho esquemático do dispositivo desenvolvido para a avaliação do teste de gota com peróxido de hidrogênio. ....	48
Figura 3.19 – Fotos do dispositivo desenvolvido para a avaliação do teste de gota com peróxido de hidrogênio. ....	49
Figura 3.20 – Tela do programa de aquisição de dados do dispositivo do teste de gota. ....	50
Figura 3.21 – Pastilha posicionada dentro no balão. ....	51
Figura 3.22 – Sistema micropropulsivo de 2N (INPE). ....	52
Figura 3.23 – Propulsor 2N e o volume do leito catalítico. ....	53
Figura 3.24 – Unidade de concentração do peróxido de hidrogênio. ....	54
Figura 3.25 – Desenho esquemático da unidade de concentração do peróxido de hidrogênio. ....	55
Figura 3.26 – Peróxido de hidrogênio de partida, 50% v/v. ....	56
Figura 3.27 – Determinação da concentração do peróxido de hidrogênio. ....	56



Figura 3.28 – Bancada de teste empregado no presente trabalho - sistema micropropulsivo de 2N. ....	57
Figura 3.29 – Carregamento do catalisador e tela. ....	58
Figura 3.30 – Desenho esquemático do sistema micropropulsivo e foto do propulsor de 2N. ....	58
Figura 3.31 – Fotos e desenho esquemático do sistema de calibração da célula de carga - empuxo. ....	59
Figura 3.32 – Programa utilizado para captura dos dados. ....	60
Figura 4.1 – Difratoograma típico do hidróxido de alumínio com Si após secagem a 120°C. ....	62
Figura 4.2 – Difratoograma típico da alumina com Si após calcinação a 600°C. ....	63
Figura 4.3 – Difratoograma típico da alumina com Si após calcinação a 900°C. ....	63
Figura 4.4 – Difratoograma típico do hidróxido de alumínio com B após secagem a 120°C. ....	64
Figura 4.5 – Difratoograma típico da alumina com B após calcinação 600°C. ....	64
Figura 4.6 – Difratoograma típico da alumina com B após calcinação 900°C. ....	65
Figura 4.7 – Gráficos de termogravimetria do hidróxido de alumínio sem agente modificador de textura. ....	66
Figura 4.8 – Gráficos de termogravimetria do hidróxido de alumínio com Si. ....	67
Figura 4.9 – Gráficos de termogravimetria do hidróxido de alumínio com B. ....	67
Figura 4.10 – Hidróxido de alumínio após secagem a 120°C com modificador de textura Si ....	69
Figura 4.11 – Aspecto visual antes, durante e após a etapa de esferoidização de hidróxido de alumínio contendo Si. ....	71
Figura 4.12 – Hidróxido de alumínio com o aditivo Si seco a 120°C após 182 h no fluidizador. ....	72
Figura 4.13 – Alumina contendo Si calcinada a 600°C após 182 h no fluidizador. ....	73
Figura 4.14 – Hidróxido de alumínio com o aditivo B seco a 120°C após 182 h no fluidizador. ....	74
Figura 4.15 – Extrudados após teste de wet point. ....	75
Figura 4.16 – Avaliação dos catalisadores na forma de pastilhas pelo método da câmera fotográfica. ....	78

Figura 4.17 – Avaliação dos catalisadores do material em pó pelo método da câmera fotográfica.....	79
Figura 4.18 – Teste de pressão com 250 uL de água.....	83
Figura 4.19 – Teste de pressão com 500 uL de água.....	84
Figura 4.20 – Nomograma de concentração de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em função da densidade e temperatura.....	85
Figura 4.21 – Gráfico do teste de gota realizado com adição de 20 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 1g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, na forma de pastilha.....	86
Figura 4.22 – Gráfico do teste de gota realizado com adição de 20 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 1g do catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, na forma de pastilha.....	86
Figura 4.23 – Gráfico do teste de gota realizado com adição de 20 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,15g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.....	87
Figura 4.24 – Gráfico do teste de gota realizado com adição de 20 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,15g do catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.....	88
Figura 4.25 – Gráfico do teste de gota realizado com adição de 70 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,6 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.....	89
Figura 4.26 – Gráfico do 1º teste de gota realizado com adição de 10 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 0,3 g do catalisador mássico 1:1 MnBi, calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.....	90
Figura 4.27 – Gráfico do 2º teste de gota (repetição) realizado com adição de 10 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 0,3 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, na forma de pó com granulometria inferior a 38 µm.....	91
Figura 4.28 – Gráfico do 1º teste de gota realizado com adição de 10 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 1,3g do catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38µm.....	92
Figura 4.29 – Gráfico do 2º teste de gota realizado com adição de 10 µL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em 1,3g do catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38µm.....	93
Figura 4.30 – Dados brutos captados pelo programa e gráfico antes do ajuste.....	95

Figura 4.31 – Dados brutos captados pelo programa após os ajustes. ....	96
Figura 4.32 – Troca do porta amostra.....	97
Figura 4.33 – Gráficos dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um. ....	98
Figura 4.34 – Gráficos dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.....	102
Figura 4.35 – Gráficos dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um. ....	106
Figura 4.36 – Gráficos dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 NiMo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um. ....	110
Figura 4.37 – Comparação entre os testes de gota realizados com os quatro catalisadores: MnCo, MnBi, CoBi e NiMo.....	114
Figura 4.38 – Comparação entre os testes de gota realizados com três catalisadores: MnCo, MnBi, CoBi. ....	115
Figura 4.39 – Comparação com corte entre os testes de gota realizados com os quatro catalisadores: MnCo, MnBi, CoBi e NiMo. ....	115
Figura 4.40 – Resultado “bruto” (sem tratamento dos dados) obtido durante o primeiro teste, com regulagem da vazão, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , preparado pelo método incipiente aquoso. ....	118
Figura 4.41 – Resultado “bruto” (sem tratamento dos dados) obtido durante o segundo teste, com regulagem da vazão, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , preparado pelo método incipiente aquoso. ....	119
Figura 4.42 – Resultado “bruto” (sem tratamento dos dados) obtido durante o terceiro teste, sem regulagem da vazão, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , preparado pelo método incipiente aquoso. ....	119
Figura 4.43 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados brutos de vazão de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> preparado pelo método incipiente aquoso. ....	120

Figura 4.44 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados brutos de empuxo e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> preparado pelo método incipiente aquoso. ....	121
Figura 4.45 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados brutos da temperatura do leito e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> preparado pelo método incipiente aquoso.....	121
Figura 4.46 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados médios de vazão de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> preparado pelo método incipiente aquoso.....	122
Figura 4.47 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados médios de empuxo e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> preparado pelo método incipiente aquoso. ....	122
Figura 4.48 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados médios da temperatura do leito e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> preparado pelo método incipiente aquoso. ....	123
Figura 4.49 – Resultado “bruto” (sem tratamento dos dados) obtido durante o primeiro teste, com regulagem da vazão, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , preparado pelo método incipiente DEG. ....	125
Figura 4.50 – Resultado “bruto” (sem tratamento dos dados) obtido durante o segundo teste, com regulagem da vazão, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , preparado pelo método incipiente DEG. ....	125
Figura 4.51 – Resultado “bruto” (sem tratamento dos dados) obtido durante o terceiro teste, sem regulagem da vazão, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , preparado pelo método incipiente DEG. ....	126
Figura 4.52 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados brutos de vazão de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> preparado pelo método incipiente DEG. ....	127
Figura 4.53 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados brutos de empuxo e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> preparado pelo método incipiente DEG. ....	127

Figura 4.54 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados brutos da temperatura do leito e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> preparado pelo método incipiente DEG.....	128
Figura 4.55 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados médios de vazão de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> preparado pelo método incipiente DEG.....	128
Figura 4.56 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados médios de empuxo e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> preparado pelo método incipiente DEG. ....	129
Figura 4.57– Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados médios da temperatura do leito e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> preparado pelo método incipiente DEG.....	129
Figura 4.58 –Valores máximos de pressão, empuxo e temperatura durante o terceiro teste, sem regulagem de vazão, realizados com os catalisadores 30% MnCo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> DEG e aquoso. ....	131



## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 2.1 - Comparação do desempenho teórico dos monopropelentes. ....	13
Tabela 4.1 – Propriedades texturais das sínteses contendo os aditivos Si ou B após calcinação a 600°C e a 900°C. ....	65
Tabela 4.2 – Dados da análise termogravimétrica do hidróxido de alumínio sem modificador de textura.....	66
Tabela 4.3 – Dados da análise termogravimétrica do hidróxido de alumínio com Si....	67
Tabela 4.4 – Dados da análise termogravimétrica do hidróxido de alumínio com B.....	68
Tabela 4.5 – Comparação das perdas de água molecular a partir da análise termogravimétrica do hidróxido de alumínio sem agente modificador de textura e dos hidróxidos de alumínio com Si e com B.....	68
Tabela 4.6 – Propriedades texturais e mecânicas dos pellets obtidos após moldagem em excesso com ácido oxálico 1,5% para o material contendo Si e moldagem incipiente com ácido nítrico 1,5% da síntese contendo o aditivo B, calcinados a 600°C e a 900°C.....	70
Tabela 4.7 – Propriedades texturais dos catalisadores mássicos obtidos pelo processo polioliol com razão molar (1:1), após calcinação a 500°C.....	75
Tabela 4.8 – Valores do wet point para água e DEG. ....	76
Tabela 4.9 – Propriedades texturais e mecânicas dos catalisadores obtidos por impregnação incipiente aquosa e por polioliol, do suporte alumina contendo Si calcinada a 900°C e por moldagem em excesso com ácido oxálico 1,5%, contendo os teores de fase ativa 10%, 20% e 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> com razão molar (1:1) calcinados a 500°C.	77
Tabela 4.10 – Resultados do teste de gota pelo método da câmara fotográfica para os catalisadores macerados impregnados na alumina contendo o elemento Si. ....	80
Tabela 4.11 – Resultados do teste de gota pelo método da câmara fotográfica para os catalisadores macerados impregnados na alumina contendo o elemento B.....	80
Tabela 4.12 – Resultados obtidos no trabalho anterior desenvolvido no LABCAP. ....	81
Tabela 4.13 – Determinação por bureta da média da massa da gota da água. ....	82
Tabela 4.14 – Determinação por pipeta Pasteur da média da massa da gota da água. ...	82

Tabela 4.15 – Dados do teste de gota realizado com adição de 70 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ em 0,6 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 $\mu\text{m}$ .....	89
Tabela 4.16 – Dados do 1° teste de gota realizado com adição de 10 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ e 0,3 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 $\mu\text{m}$ .....	90
Tabela 4.17 –. Dados do 2° teste de gota (repetição) realizado com adição de 10 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ em 0,3 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 $\mu\text{m}$ .....	91
Tabela 4.18 – Dados do 1° teste de gota realizado com adição de 10 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ em 1,3g do catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 $\mu\text{m}$ .....	92
Tabela 4.19 – Dados do 2° teste de gota realizado com adição de 10 $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ em 1,3g do catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 $\mu\text{m}$ .....	93
Tabela 4.20 – Dados dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 $\mu\text{m}$ . ....	101
Tabela 4.21 – Dados dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 $\mu\text{m}$ . ....	105
Tabela 4.22 – Dados dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um. ....	109
Tabela 4.23 – Dados dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 NiMo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 $\mu\text{m}$ . ....	113
Tabela 4.24 – Dados dos testes de gota realizados com os quatro catalisadores: MnCo, MnBi, CoBi e NiMo. ....	116
Tabela 4.25 – Valores máximos atingidos de pressão, empuxo e temperatura durante os três testes realizados com o catalisador 30% MnCo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ , preparado pelo método incipiente aquoso. ....	118



Tabela 4.26 – Dados do terceiro teste, sem regulagem de vazão, durante o intervalo de maior estabilidade (15 a 28 s) para o catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> aquoso e dados do teste realizado em trabalho anterior com o catalisador LABCP.....	123
Tabela 4.27 – Valores máximos atingidos de pressão, empuxo e temperatura durante os três testes realizados com o catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> , preparado pelo método incipiente DEG. ....	124
Tabela 4.28 – Dados do terceiro teste, sem regulagem de vazão, durante o intervalo de maior estabilidade (10 a 23 s) para o catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> DEG e dados do teste realizado em trabalho anterior com o catalisador LABCP.....	130
Tabela 4.29 – Dados do terceiro teste, sem regulagem de vazão, durante o intervalo de maior estabilidade para o catalisador 30% MnCo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> DEG e aquoso e dados do teste realizado em trabalho anterior com o catalisador LABCP.....	131
Tabela 4.30 – Comparação dos valores para os parâmetros empuxo e temperatura do leito entre os catalisadores preparados pelo método incipiente poliol (DEG) e incipiente aquoso (H <sub>2</sub> O). ....	132



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Volumetria de nitrogênio
COCTE	Coordenação de Laboratórios Associados
DEG	Dietilenoglicol
DR	Densidade real (picnometria a hélio)
DRX	Difratometria de raios X
GPS	Global positioning system
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LABCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
NASA	National Aeronautics and Space Administration
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
pH	Potencial hidrogeniônico
TG	Termogravimetria
UNIVAP	Universidade do Vale do Paraíba
VLS	Veículos lançadores de foguetes



## LISTA DE SÍMBOLOS

$N_2H_4$	Hidrazina
N	Newton
$H_2O_2$	Peróxido de hidrogênio
R\$	Real
Kg	Quilo
Km	Quilômetros
K	Kelvin
He	Hélio
$N_2$	Nitrogênio
$NH_3$	Amônia
$\Delta H$	Variação da entalpia
kJ	Quilojoules
Mn	Manganês
$H_2$	Hidrogênio
Co	Cobalto
Bi	Bismuto
Ni	Níquel
Mo	Molibdênio
Si	Silício, também usada para designar o óxido de $SiO_2$
B	Boro, também usada para designar o óxido de $B_2O_3$
°C	Celsius
ppm	Parte por milhão
%	Porcentagem
$Nb_2O_5$	Óxido de nióbio
$SiO_2$	Óxido de silício
$TiO_2$	Óxido de titânio
$B_2O_3$	Óxido de boro
$ZrO_2$	Óxido de zircônio



## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Objetivos .....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Sistema propulsivo de satélite .....	5
2.1.1 Monopropelentes verdes (green propellents).....	8
2.1.2 Monopropelente peróxido de hidrogênio.....	8
2.2 Catalisadores .....	13
2.2.1 Suportes de catalisadores .....	14
2.2.2 Aluminas como suportes de catalisadores .....	17
2.2.3 Aluminas modificadas como suportes de catalisadores.....	18
2.2.4 Catalisadores para decomposição do peróxido de hidrogênio.....	19
3 METODOLOGIAS .....	23
3.1 Síntese do suporte do catalisador .....	23
3.2 Formatação do composto precursor da alumina.....	27
3.2.1 Esferoidização.....	30
3.3 Impregnação.....	33
3.4 Métodos de caracterização .....	37
3.5 Teste de gota (Drop test) - Avaliações para micropropulsão.....	41
3.6 Avaliação do melhor catalisador no micropropulsor de 2N.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	61
4.1 Preparação de catalisadores.....	62
4.1.1 Suporte do catalisador.....	62
4.1.2 Catalisador .....	74
4.2 Teste de gota (drop test) - avaliações para micropropulsão.....	77
4.3 Avaliação do melhor catalisador no micropropulsor de 2N.....	117
5 CONCLUSÕES.....	134
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	138
ANEXO A – RELATÓRIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS PELLETS DE ALUMINA COM Si CALCINADOS A 600°C.....	144

ANEXO B – RELATÓRIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS PELLETS DE ALUMINA COM Si CALCINADOS A 900°C .....	145
ANEXO C – RELATÓRIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS PELLETS DE ALUMINA COM B CALCINADOS A 600°C.....	146
ANEXO D – RELATÓRIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS PELLETS DE ALUMINA COM B CALCINADOS A 900°C.....	147



## 1 INTRODUÇÃO

O Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LABCP), localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de Cachoeira Paulista, é uma das unidades da Coordenação de Laboratórios Associados (COCTE) composta por quatro laboratórios associados que têm como objetivo atender às demandas específicas do programa espacial brasileiro e de outras ações estratégicas de governo nessa área. Além de desenvolver produtos e processos inovadores para o setor espacial, esses laboratórios têm como meta a geração e a disseminação de resultados científicos e tecnológicos inéditos em níveis nacional e internacional. No caso específico do LABCP, esse laboratório tem como um de seus objetivos principais o desenvolvimento de catalisadores empregados em sistemas propulsivos de baixo empuxo, materiais que equipam os motores e são os responsáveis pelo controle de órbita e atitude dos satélites.

Esses sistemas propulsivos presentes nos satélites são compostos por um conjunto de propulsores que realizam os deslocamentos de reposicionamentos dos satélites durante toda a sua vida útil (RODRIGUES, 1996). Composto por pequenos propulsores dispostos, nos satélites, nos três eixos, esses pequenos motores operam, em sua grande maioria, com um monopropelente, sendo, ainda hoje, o mais utilizado a hidrazina ( $N_2H_4$ ) (JOFRE, 2008). Nesses motores, o monopropelente é decomposto na presença de um catalisador, e a elevada temperatura e o fluxo máximo dos gases gerados por essa decomposição propiciam o empuxo requerido às manobras de reposicionamento dos satélites (HUGUIER, 1971).

Conforme citado, os principais catalisadores comerciais empregados na decomposição da hidrazina apresentam como elemento ativo o metal irídio, contendo teores entre 30 e 36% desse metal, disperso em uma alumina especial.

O desenvolvimento no LABCP de um catalisador de irídio suportado em uma alumina teve início na década de 1980. Após o desenvolvimento e qualificação desse catalisador, no ano de 2005, o Grupo de Catálise do LABCP decidiu estudar novas linhas de pesquisa na busca de catalisadores de menor custo, substituindo, total ou parcialmente o irídio, elemento raro e extremamente caro.

Foi então que surgiram os carbetos e nitretos de elementos de transição, primeiramente investigado por Rodrigues (1995 a, 1995 b, 1996). Outros materiais estudados no LABCP

foram os catalisadores à base de Irídio – Rutênio (SOARES NETO, 1998), assim como os nanotubos de carbono (VIEIRA, 2003), todos visando a decomposição da hidrazina.

Testes realizados em um micropropulsor de 2N mostraram que alguns desses novos catalisadores são potencialmente promissores não apenas em sistemas propulsivos de satélites, mas também em motores de apogeu com empuxo da ordem de 400 N, podendo substituir com inúmeras vantagens, tais como menores custos e complexidade de síntese, os catalisadores convencionais à base de irídio, justificando plenamente a continuidade das pesquisas nesta área.

Embora os principais catalisadores comerciais empregados na decomposição de hidrazina ainda são aqueles constituídos de irídio dispersos em uma alumina especial (SOARES, 2017), em função das demandas ecológicas cada vez mais rigorosas e pelo fato da hidrazina ser um propelente agressivo ao meio ambiente e ao ser humano, alternativas a esse monopropelente têm sido propostas nas últimas décadas (MAIA, et al., 2014; BONIFACIO, 2006; VENTURA 2007; WENIMONT, 2006).

Uma das alternativas à hidrazina que está sendo muito estudada é o uso do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), composto classificado como sendo um dos monopropelentes “verdes”, uma vez que sua decomposição gera apenas os compostos químicos água e oxigênio, ou seja, compostos que não causam impactos ao meio ambiente e à saúde humana (JOYNER 1912; MIRANDA 2016).

Diante deste novo cenário, em meados de 2011, foi iniciada no LABCP uma nova linha de pesquisa que envolve o uso do peróxido de hidrogênio visando à substituição do monopropelente hidrazina. Essa linha de pesquisa foi proposta e conduzida no LABCP pelo pesquisador Ricardo Vieira.

Além da busca por um propelente menos agressivo ao meio ambiente, o início dessa linha de pesquisa também teve como justificativa o fato de que o Laboratório Associado de Combustão e Propulsão – LABCP já possuía na época o domínio da tecnologia de concentração do peróxido de hidrogênio até 90%, tecnologia desenvolvida como fruto de uma parceria estabelecida com a Empresa Peróxidos do Brasil (INPE, 2017). É importante aqui salientar que o peróxido pode ser produzido no país, o que não se aplica à hidrazina, inclusive com sérias restrições de importação. Também em decorrência dessa parceria foi possível avaliar e constatar o custo muito menor de produção do novo

propelente em relação ao propelente importado hidrazina, custos estes apresentados a seguir:

- Hidrazina (Outubro, 2021): R\$ 1.410,82/Kg (Fonte: Aerospace Energy Standard (AGENCY, 2021));
- Peróxido de hidrogênio (Fevereiro, 2022) R\$ 5,16/Kg (Fonte: Peróxidos do Brasil, 2022).

Baseado na cronologia dos fatos apresentados até aqui é que o presente trabalho foi proposto, tendo como objetivo dar a continuidade a essa linha de pesquisa com o peróxido de hidrogênio, iniciada em 2011, buscando agregar aspectos inovadores que possam melhorar a atividade, a durabilidade e a avaliação de novos catalisadores empregados na decomposição desse propelente menos agressivo ao meio ambiente.

Portanto, o presente trabalho tem como justificativa dar continuidade às pesquisas conduzidas no LABCP para o desenvolvimento de uma catalisador capaz de decompor o monopropelente peróxido de hidrogênio, estando ciente de que as elevadas temperaturas (800 K – 1.000 K) e pressões alcançadas no propulsor durante o seu acionamento exigem que o catalisador, e sobretudo seu suporte alumina, devem apresentar resistências térmica e mecânica elevadas.

Em função dessas exigências térmica e mecânica, o presente trabalho propõe alternativas no processo de preparação do catalisador (LE PAGE, 1978, BRAYNER, 2013). No que se refere ao aumento da estabilidade térmica, a fim de preservar as propriedades texturais em altas temperaturas, propõe-se a adição ao suporte de um elemento químico dopante, elemento este adicionado durante a etapa de síntese do precursor da alumina. Baseados nas informações bibliográficas e na experiência do laboratório, serão avaliados a incorporação dos elementos silício (Si) ou boro (B).

Quanto às características mecânicas, um novo processo de dispersão do hidróxido de alumínio precursor da alumina será avaliado. Pretende-se, com essa modificação aumentar a resistência mecânica do catalisador após conformação.

## 1.1 Objetivos

O presente trabalho teve como principal objetivo aprimorar o catalisador de decomposição do peróxido de hidrogênio em desenvolvimento no LABCP, ou seja, aumentar a atividade do catalisador. Para alcançar tal objetivo, foram propostos novos métodos de preparação e de avaliação de catalisadores ativos na decomposição do peróxido de hidrogênio, utilizando como suporte aluminas dopadas, visando ao aumento da estabilidade textural e mecânica do suporte e, conseqüentemente, do catalisador.

São objetivos específicos deste trabalho:

- a) Sintetizar uma alumina modificada, a fim de que o suporte do catalisador apresente, após moldagem e tratamento térmico, elevados valores de área específica e de volume de poros;
- b) Avaliar os métodos de conformação do suporte por peptização incipiente ou em excesso do composto precursor da alumina, que resulte em extrudados com elevados valores de resistência mecânica;
- c) Preparar catalisadores mássicos e suportados e propor um novo método de impregnação para os catalisadores suportados;
- d) Desenvolver um teste de bancada que seja capaz de estimar, de forma simples e rápida, a atividade de catalisadores frente à reação de decomposição do peróxido de hidrogênio;
- e) Caracterizar o hidróxido precursor, o suporte alumina e o catalisador em suas diversas etapas, empregando diferentes técnicas;
- f) Avaliar os catalisadores mais ativo em testes de bancada em um sistema propulsivo equipado com um propulsor de 2N.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Ao decorrer deste capítulo serão apresentados conceitos fundamentais para o melhor entendimento deste trabalho. O presente capítulo encontra-se organizado da seguinte forma. Na primeira Seção 2.1, serão apresentados uma visão geral acerca do sistema propulsivo de satélite e o monopropelente verde. Na Seção 2.2 serão apresentados os aspectos gerais e algumas definições sobre catalisadores e suportes. Por último, a Seção 2.3 apresenta informações sobre os catalisadores e as fases ativas para decomposição do peróxido de hidrogênio, e o catalisador adotado para o desenvolvimento nesta tese.

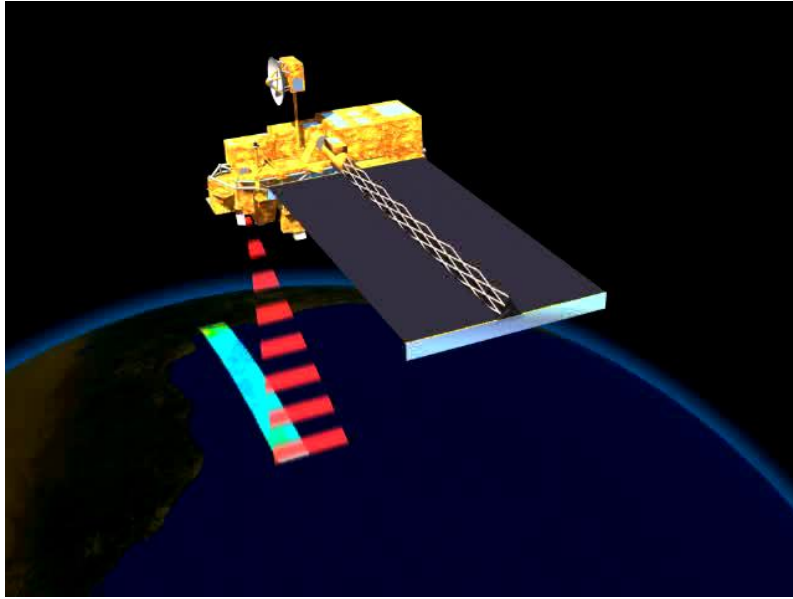
### **2.1 Sistema propulsivo de satélite**

Satélite artificial é um dispositivo formado por módulos, presente na órbita da Terra ou de qualquer outro planeta (Figura 2.1) dependendo da finalidade da missão espacial a que se destina, mantendo velocidade e altitude constantes (INPE, 2021).

Com vasta aplicação, os satélites podem ser empregados em missões espaciais de observação da terra, tais como na área de sensoriamento remoto, para o estudo de elementos da geografia e da vegetação, na área de meteorologia, para observação do clima, tais como nuvens, ventos e temperaturas, e na área de alarme e reconhecimento, para a descoberta de incêndios e acidentes nucleares. Também são empregados em missões de comunicação, para telecomunicação a partir da órbita geoestacionária (equatorial), ou seja, acompanhando o movimento de rotação da terra a 36.000 km de altitude, para transmissão de dados, rádio, televisão e telefonia fixa, na área de navegação, do tipo GPS, Galileo e Glonass (NONO, 2018).

O satélite é formado por vários subsistemas, dentre eles o propulsivo (SOARES NETO, 1998). Os sistemas micropropulsivos presentes nos satélites são constituídos por um conjunto de propulsores que realizam os deslocamentos de reposicionamentos dos satélites durante toda a sua vida útil (RODRIGUES, 1996).

Figura 2.1 – Satélite em missão espacial.



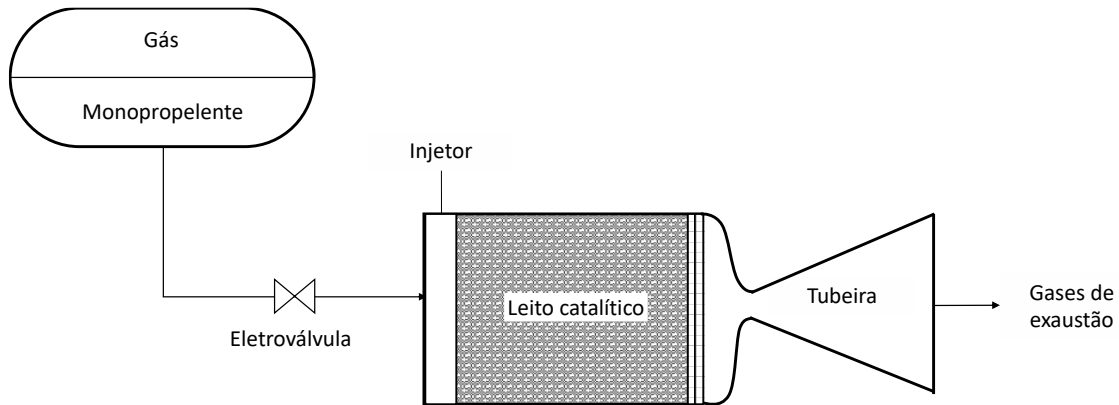
Fonte: LABCP-INPE (2021).

Composto por pequenos propulsores dispostos nos três eixos, esses pequenos motores operam, em sua grande maioria, com o emprego de um monopropelente, sendo ainda hoje o mais utilizado a hidrazina ( $N_2H_4$ ) (JOFRE, 2008). Nesses motores, o monopropelente é decomposto por um catalisador, contendo, em sua grande maioria, o metal irídio como fase ativa, elemento este depositado na superfície de uma alumina (CRUZ, et al., 1989). São produtos dessa decomposição exotérmica os gases nitrogênio, hidrogênio e amônia, podendo a temperatura do propulsor atingir entre 1273 K e 1373 K. A elevada temperatura e o fluxo máximo dos gases gerados pela decomposição da hidrazina propiciam o empuxo requerido para executar as manobras do satélite (HUGUIER, 1971).

O desenho esquemático de um sistema propulsivo de satélite é apresentado na Figura 2.2. Ele consiste de um reservatório contendo o monopropelente (hidrazina) pressurizado com um gás inerte ( $He$  ou  $N_2$ ). O tanque é interligado ao propulsor por uma tubulação que contém uma eletroválvula responsável pela injeção da hidrazina. A alimentação da hidrazina no leito catalítico é realizada com auxílio de tubos capilares e de injetores que permitem a sua dispersão, aumentando o seu contato com a superfície do catalisador. Os gases aquecidos provenientes da decomposição da hidrazina no leito catalítico são

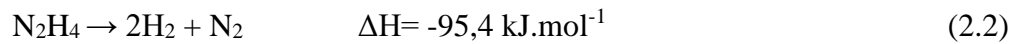
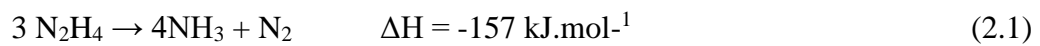
acelerados na tubeira, gerando assim o empuxo necessário (RODRIGUES, 1996; PRICE, EVANS, 1968).

Figura 2.2 – Sistema propulsivo a monopropelente hidrazina.

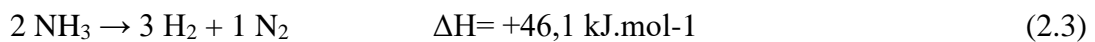


Fonte: Produção da autora.

As principais reações envolvidas na decomposição da hidrazina são:



Outras reações que podem ocorrer dentro da câmara do propulsor, cujas extensões dependem, entre outros fatores, do comprimento do leito catalítico, são as decomposições catalítica e térmica da amônia gerada, conforme mostra a equação estequiométrica 3.



Esta reação, por ser endotérmica, promove uma diminuição da temperatura do leito catalítico, sendo de extrema importância para a preservação das características texturais e morfológicas do catalisador (PRICE, EVANS, 1968).

Em função da crescente preocupação quanto à segurança ambiental, tem se observado uma forte busca pela utilização de propelentes líquidos estocáveis e não tóxicos, conhecidos como monopropelentes verdes (green propellants).

### **2.1.1 Monopropelentes verdes (green propellants)**

Os monopropelentes verdes (green propellants) são materiais de baixa toxicidade e alta energia que oferecerão uma alternativa de alto desempenho e alta eficiência aos propulsores químicos convencionais, como a hidrazina, pois oferecem uma alternativa mais segura, rápida e muito menos dispendiosa para veículos de lançamento e operações de carregamento de combustível de naves espaciais, tornando-os uma tecnologia viável. Os benefícios combinados de baixa toxicidade e fácil manuseio podem reduzir o tempo de processamento no solo de semanas para dias, simplificando o lançamento de satélites e naves espaciais (NASA, 2017).

Um mopropelente verde deve apresentar as propriedades como baixa toxicidade, baixa inflamabilidade, maior impulso específico teórico que a hidrazina, maior densidade que a hidrazina, serem facilmente inflamáveis, armazenáveis a temperaturas entre -10 e 70°C e baixa sensibilidade ao impacto e atrito (SILVA, RUFINO e IHA, 2013).

São alguns dos propelentes considerados verdes: óxido nitroso, peróxido de hidrogênio, à base de nitrato de amônia, à base de etanol (NASA, 2017; INPE, 2017).

O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) tem se mostrado como um dos mais promissores candidatos para aplicações em sistemas propulsivos, uma vez que se trata de um propelente barato, não tóxico, com boa estabilidade, sob determinadas condições e elevada capacidade de armazenamento quando concentrado.

### **2.1.2 Monopropelente peróxido de hidrogênio**

No caso do peróxido de hidrogênio, o seu interesse pelo emprego em sistemas propulsivos teve início na década de 1.930 com o pesquisador alemão Hellmuth, sendo pioneiro nas pesquisas em diferentes motores (PASINI et al., 2007). Posteriormente, uma boa parte dessas pesquisas sobre a decomposição e aplicação de peróxido de hidrogênio foi



realizada durante e após a segunda guerra mundial, período da corrida espacial entre Estados Unidos e Rússia (PASINI et al., 2007). Essas pesquisas empregando o propelente peróxido de hidrogênio em diversas áreas são apresentadas de forma cronológica a seguir.

- 1.940: Alemanha – Submarino;
- 1.944: Alemanha – Avião caça;
- 1.947: Estados Unidos – Primeiro avião supersônico;
- 1.953 - 1.963: Estados Unidos – Missão espacial Mercury;
- 1.962: Estados Unidos – Primeiro avião hipersônico;
- 1.962: 1.966: Estados Unidos – Missão espacial Gemini;

No que concerne ao uso do peróxido de hidrogênio em motores de satélites, as pesquisas nesta área sofreram grande redução após o desenvolvimento de um catalisador eficiente para a decomposição da hidrazina. O catalisador denominado Shell 405, contem como suporte uma alumina impregnada com um elevado teor de irídio. Outro motivo que levou, a época, ao afastamento da linha de pesquisa envolvendo o peróxido hidrogênio foi a exigência de cuidados especiais que o uso desse propelente demanda na propulsão espacial, não apenas no que se refere ao seu manuseio, mas também à sua estocagem, principalmente nos casos de longos períodos (PASINI et al., 2007).

No entanto, conforme mencionado anteriormente, após várias décadas de domínio total da hidrazina como propelente de propulsores de satélites, sua utilização começou a ser questionada em função, principalmente, do seu perigo à saúde humana e ao meio ambiente (AMBEKAR et al., 2014). Em função desses questionamentos, nos últimos anos, o peróxido de hidrogênio voltou a ser bastante estudado e considerado um propelente com grande potencial para a substituição da hidrazina (LEE, 2009). Esses estudos demonstraram que o peróxido de hidrogênio concentrado pode sim ser armazenado por longos períodos, portanto, sendo tão armazenável quanto à hidrazina (VENTURA, 2005).

No que se refere a sua toxicidade, a grande vantagem do peróxido é que o limite de exposição estabelecido pela Occupational Safety and Health Administration (OSHA) é

de 1 ppm para 8 horas diária, superior a hidrazina que é de 0,1 ppm para 8 horas diária, ou seja, uma concentração muito superior (BONIFACIO, 2006).

A seguir, são apresentadas algumas características do peróxido de hidrogênio.

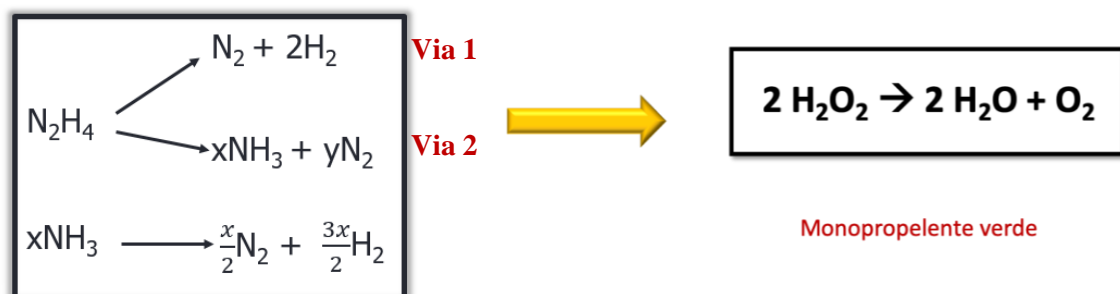
- Líquido viscoso e incolor;
- Miscível em água.
- Concentrado > 90%: Cor azul e odor agudo;
- Decompõe-se em água e oxigênio quando aquecido acima de 80°C;
- Não inflamável, porém, sofre combustão espontânea em contato com matéria orgânica e alguns metais.
- Estável a temperatura ambiente ou refrigerada, e ao abrigo da luz quando estocado em recipientes de materiais compatíveis.

Considerando o grande interesse atual pelo uso de propelentes limpos (green propellants), essa é uma vantagem importante do peróxido de hidrogênio (BATONNEAU et al., 2014).

Cabe aqui ressaltar que o emprego de propelentes limpos, além do menor impacto ao meio ambiente e à saúde humana, demanda processos de produção, estocagem e manuseio simples e com custos de produção mais baixos que o da hidrazina (LEE, 2009).

O menor impacto do uso do peróxido de hidrogênio pode ser comprovado, a seguir na Figura 2.3, ao compararmos os gases provenientes das decomposições do propelente hidrazina e do peróxido de hidrogênio.

Figura 2.3 – Reações de decomposição da hidrazina x peróxido de hidrogênio.



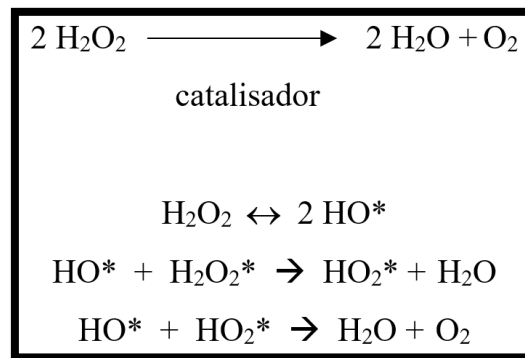
Fonte: Produção da autora.

Efetivamente, a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em contato com um catalisador gera apenas e tão somente vapor de água e oxigênio. Por outro lado, a hidrazina produz os gases nitrogênio, hidrogênio e amônia, sendo este último altamente agressivo a diversos componentes dos satélites.

Em seguida, são apresentados de forma um pouco mais detalhada os principais mecanismos propostos para a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.

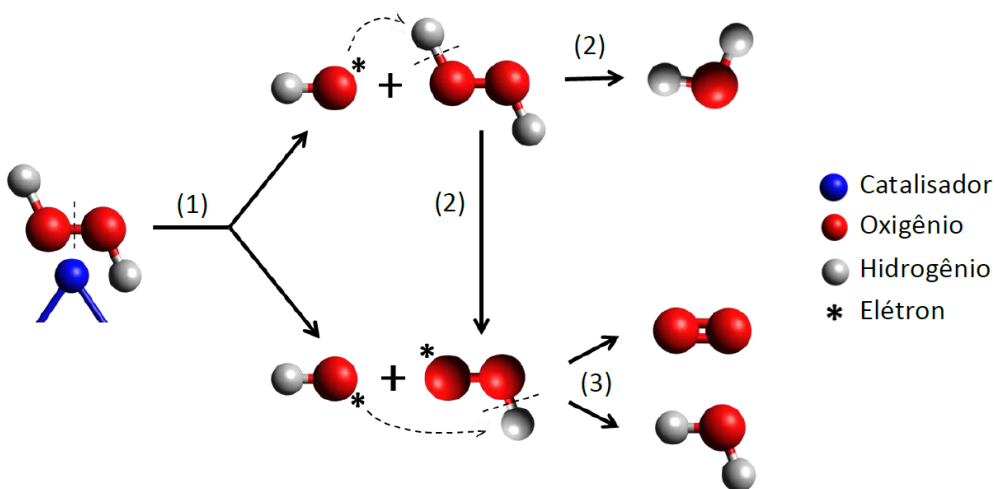
O mecanismo apresentado a seguir (Figura 2.4) propõe, além da formação de oxigênio e água, compostos intermediários, o hidroxil (HO\*) e peroxil (HO<sub>2</sub>\*), sendo também, representados na forma de ilustração na Figura 2.5.

Figura 2.4 – Mecanismo de reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.



Fonte: Joyner (1912).

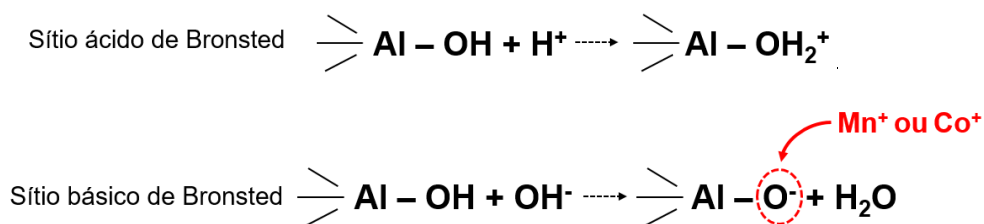
Figura 2.5 – Ilustração esquemática do mecanismo de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Fonte: Miranda (2016).

Portanto, essa decomposição do peróxido de hidrogênio tem início pela interação com o metal que constitui a fase ativa, através do rompimento das ligações de oxigênio adsorvido no sítio metálico. Uma outra possibilidade é a decomposição do peróxido de hidrogênio nos sítios ácidos e básicos de Bronsted da alumina utilizada como suporte. A Figura 2.6 apresenta esses sítios da alumina.

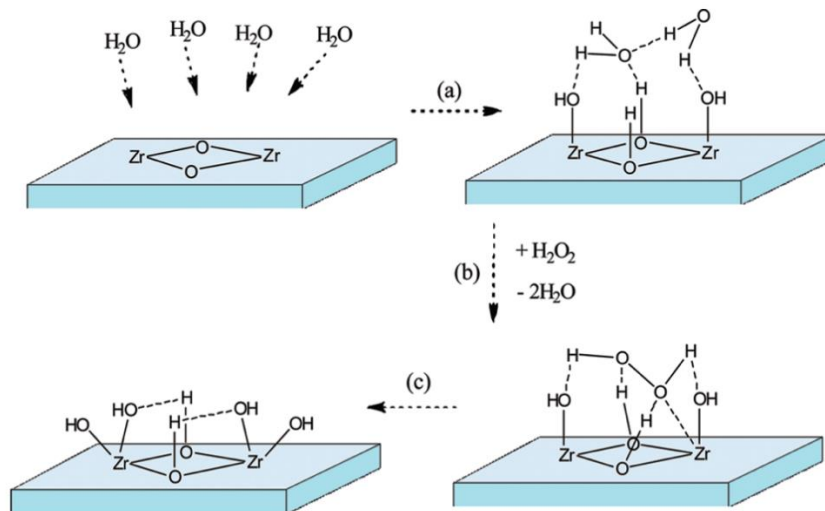
Figura 2.6 – Sítios ácidos e básicos de Bronsted da alumina.



Fonte: Castel (1990).

A Figura 2.7 apresenta de forma ilustrativa a decomposição do peróxido de hidrogênio na superfície do óxido de zircônio.

Figura 2.7 – Ilustração esquemática do mecanismo de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Adsorção de H<sub>2</sub>O na superfície de um óxido metálico (a) adsorção de H<sub>2</sub>O; (b) reação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - adsorção inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com dessorção de H<sub>2</sub>O; e (c) formação de produtos da decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e sua adsorção à superfície.

Fonte: Lousada et al. (2012).

A Tabela 2.1 apresenta a comparação entre a hidrazina e o peróxido de hidrogênio, quanto ao desempenho; a hidrazina apresenta o melhor impulso específico, porém uma menor densidade e um menor valor do produto densidade  $\times$  impulso específico, comparado ao peróxido de hidrogênio a 90%.

Tabela 2.1 - Comparação do desempenho teórico dos monopropelentes.

Monopropelente	Impulso Específico ( $I_{sp}$ )	Densidade de Impulso ( $\rho I_{sp}$ )
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (90%)	106s	148g.s/cm <sup>3</sup>
Hidrazina (100%)	140s	141g.s/cm <sup>3</sup>

Fonte: Adaptada de Wernimont (2006).

A escolha do propelente a ser utilizado deve ser baseada no parâmetro que tiver maior importância para o sistema a ser estudado, e importantes fatores que determinam a velocidade de reação são as propriedades físicas e texturais do catalisador. (BONIFACIO, 2006; VIEIRA et al, 2003).

## 2.2 Catalisadores

Como apresentado anteriormente, nesses propulsores, o monopropelente é decomposto por um catalisador, contendo, em sua grande maioria, o suporte e a fase ativa, elemento este depositado na superfície de uma alumina.

O catalisador é toda substância que aumenta a velocidade da reação sem modificar a energia de Gibbs padrão na reação (IUPAC, 1996).

Em catálise heterogênea, o catalisador se apresenta em uma fase distinta dos reagentes e produtos e neste caso, a reação ocorre na superfície do sólido e a sua velocidade é geralmente proporcional à superfície da fase ativa do catalisador (BOUDART, 1982).

O esquema das reações catalíticas heterogêneas apresenta 5 etapas principais:

- 1 - Difusão dos reagentes;
- 2 - Adsorção dos reagentes;

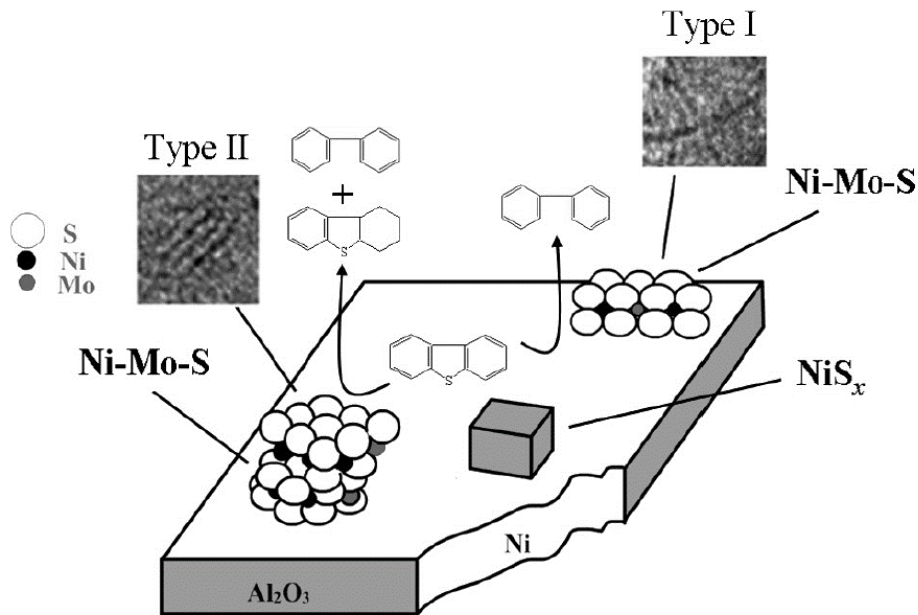
- 3 - Reação química em fase adsorvida;
- 4 - Dessorção dos produtos da reação e
- 5 - Difusão dos produtos.

O catalisador pode ser classificado como catalisador mássico que é constituído exclusivamente pelo metal, normalmente em pó, e também pode ser classificado como catalisador suportado que é constituído por um metal depositado sobre a superfície de um suporte, normalmente óxido, sendo este último, o mais empregado industrialmente. Esse último também pode ser um catalisador do tipo bifuncional, que tanto o componente metal quanto o óxido apresentam sítios ativos.

### **2.2.1 Suportes de catalisadores**

Uma característica típica dos catalisadores suportados é a grande fração dos átomos metálicos expostos, constituindo-se em sítios ativos, que são um átomo ou grupo de átomos que participam efetivamente da reação. Portanto, o suporte apresenta um papel importante tendo não apenas a função de servir de base ou estrutura para o sítio ativo, mas também apresentar propriedades morfológicas e texturais adequadas à finalidade. A Figura 2.8 representa um catalisador metálico de Ni-Mo suportado em alumina.

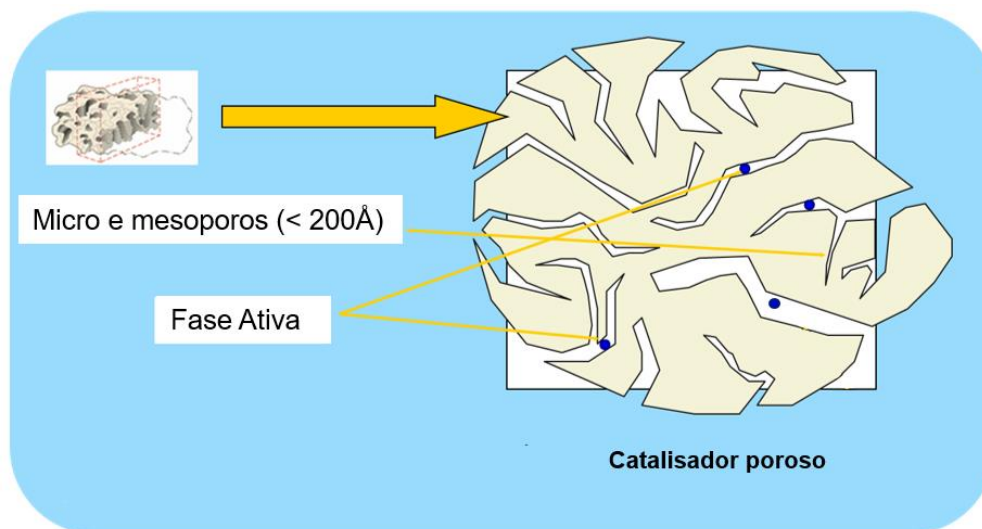
Figura 2.8 – Representação esquemática da superfície do catalisador.



Fonte: Fang et al. (2013).

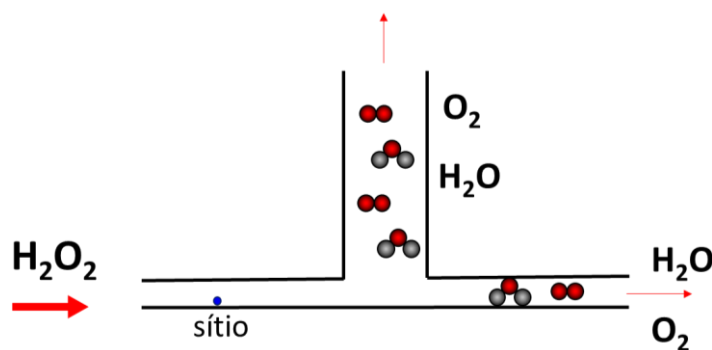
Cabe aqui reafirmar que para aplicações em sistemas propulsivos, nos quais os motores são submetidos à elevadas variações de temperatura e pressão, independentemente do propelente empregado, é necessário que o suporte do catalisador contenha poros de diferentes dimensões. A Figura 2.9 apresenta a estrutura típica de um catalisador de irídio suportado em uma alumina e a Figura 2.10 representa a difusão do reagente e do produto nos poros do catalisador. Os microporos propiciam uma maior área de contato entre o catalisador e o propelente, e meso e macroporos permitem uma rápida eliminação dos gases formados, evitando, dessa forma, o aumento da pressão interna do catalisador e, conseqüentemente, sua fragmentação (RODRIGUES, 1996; SOARES NETO, 1998; JOFRE, 2008). Também tem que ter elevada resistência mecânica, pois são submetidos a pulsos que geram elevadas pressões. O material também deve apresentar estabilidade térmica suficiente para evitar o surgimento de regiões superaquecidas na superfície do catalisador, fenômeno que podem favorecer à sinterização da fase ativa metálica (VIEIRA et al, 2005).

Figura 2.9 – Estrutura típica de um catalisador de irídio suportado em uma alumina com distribuição bimodal.



Fonte: Produção da autora.

Figura 2.10 – Processo de difusão dos reagentes e dos produtos nos poros do catalisador.



Fonte: Produção da autora.

Para atender essas necessidades, a maioria dos catalisadores comerciais empregam, geralmente, aluminas puras como suporte da fase ativa. No entanto, algumas variações apresentadas na literatura contemplam a adição de outros óxidos e/ou elementos. Entre os principais óxidos incorporados à matriz de alumina, destacam-se os de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), titânio ( $\text{TiO}_2$ ), zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), silício ( $\text{SiO}_2$ ) e boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), adicionados individualmente ou em mistura desses próprios óxidos (VISSENBERG et al., 2001; NONO, 2006; HE, LI, FAN 2013).



Essas características de textura e estabilidade térmica adequadas à uma determinada aplicação depende sobretudo do suporte do catalisador. Contudo, outra função importante de um suporte é o de dispersar a fase ativa, ou seja, aquela que é a responsável pela reação catalítica.

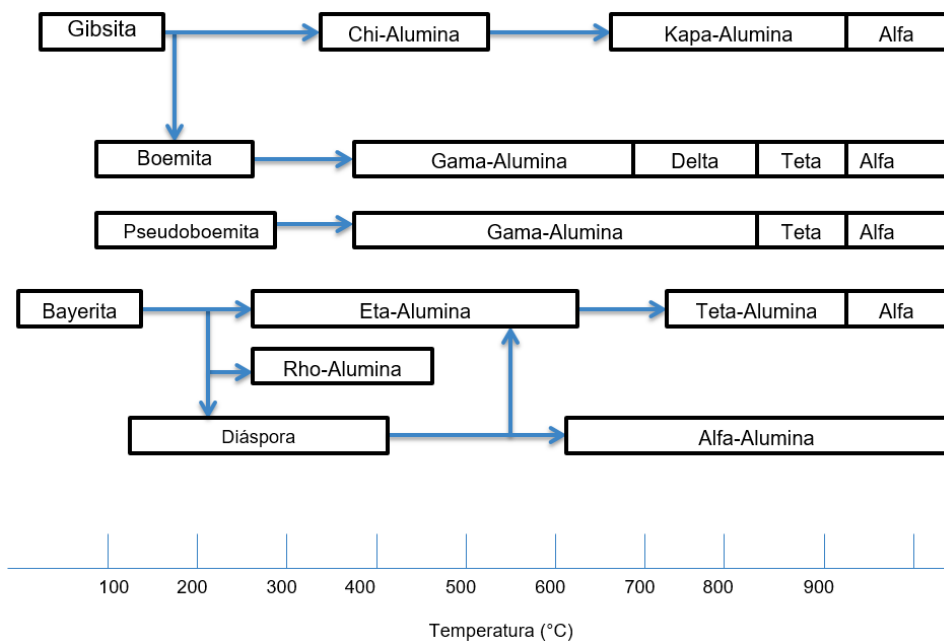
As aluminas, as sílicas-aluminas e as zeólitas são exemplos de óxidos amplamente empregados industrialmente como suportes e catalisadores.

### **2.2.2 Aluminas como suportes de catalisadores**

No caso das aluminas denominadas de transição ou ativas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), elas são amplamente utilizadas em processos catalíticos heterogêneos, tais como no refino de petróleo (SOUZA, 2016). A grande utilização está relacionada ao fato de apresentarem baixo custo da matéria-prima e a facilidade de obtê-las com propriedades texturais diversas e controladas (RODRIGUES et al., 2004). A alumina é obtida por desidratação térmica de seus precursores, geralmente um oxi-hidróxido de alumínio  $\text{AlO}(\text{OH})$  ou um tri-hidróxido de alumínio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (GITZEN, 1970). Em função dos materiais precursores, das condições de síntese e da temperatura na qual o tratamento térmico do hidróxido precursor é submetido, as aluminas podem ser obtidas com diferentes características texturais e morfológicas (CASTEL, 1990).

Na Figura 2.11, são apresentados os principais tipos de aluminas ativas ou de transição, bem como as diversas transformações de fases cristalinas que podem ocorrer em função da temperatura do tratamento térmico do hidróxido precursor.

Figura 2.11 – Fases cristalinas das aluminas em função da temperatura de desidratação dos hidróxidos de alumínio precursores.



Fonte: Adaptada de Wefers e Misra (1987).

Conforme citado anteriormente, a fim de melhorar as propriedades químicas e físicas do suporte alumina, elementos modificadores da textura, como, por exemplo, outros óxidos, são adicionados de diferentes maneiras.

### 2.2.3 Aluminas modificadas como suportes de catalisadores

O agente modificador de textura possui a função de melhorar as propriedades da matriz principal, inibindo a movimentação dos átomos que formam a estrutura cristalina da alumina, mudança que pode melhorar a textura e aumentar a estabilidade térmica do material. Alguns dos agentes modificadores da textura utilizados em aluminas são:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ .

O uso de aluminas modificadas com o elemento silício (Si) tende a formar aluminossilicatos que conferem maior área específica e maior estabilidade térmica do suporte (KOSUGE, et al., 2010).

Para aluminas modificadas com o elemento boro (B) contribui para o aumento da acidez fraca do suporte e para maior dispersão dos metais depositados (MAITY, et al.,2011).

A atividade catalítica por unidade de área exposta dos catalisadores preparados com esses óxidos como suportes pode, potencialmente, ser muito superior, quando comparada com aluminas sem aditivos contendo em sua superfície os mesmos metais ativos. No entanto, os métodos de preparação dessas aluminas modificadas apresentam, na maioria dos casos, valores de área específica e volume de poros muito inferiores aos das aluminas que não contêm os aditivos. (DHAR et al. 2003).

No caso específico da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, referências bibliográficas citam com frequência a alumina como suporte e, como fase ativa, alguns metais puros ou compostos inorgânicos (SCHUMB et. al. 1955).

#### **2.2.4 Catalisadores para decomposição do peróxido de hidrogênio**

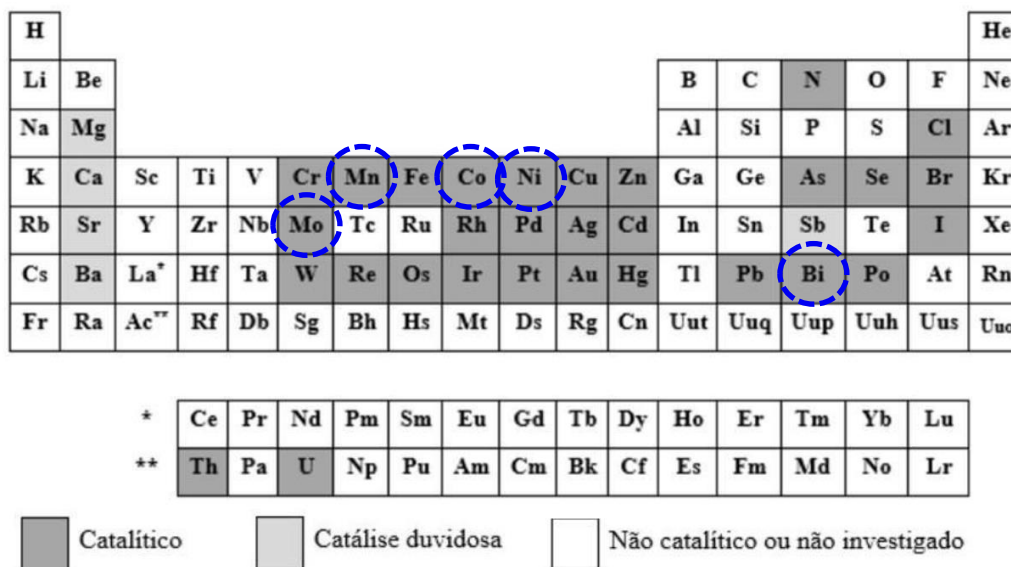
A seguir são apresentados alguns dos catalisadores estudados para a decomposição do peróxido de hidrogênio na propulsão espacial:

- Tela de prata metálica sobrepostas em uma câmara, cujo ponto de fusão é de 962°C muito próximo de 953°C, temperatura que pode ser alcançada durante a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Portanto, pode ocorrer a fusão da tela, além da intensa oxidação da prata metálica, com a formação de óxido de prata, composto menos ativo na reação. (KARPENSTEIN, 2002).
- Platina suportada em alumina, foi observada a baixa resistência mecânica do suporte, fragmentando-se no micropropulsor, resultando na perda da fase ativa através da tubeira, assim reduzindo a atividade do catalisador. (PASINI et al., 2008).
- Irídio suportado em alumina, o mesmo catalisador empregado na decomposição da hidrazina, com o qual ao longo dos testes foi observada a desativação ao longo do tempo, devido à oxidação do metal e adsorção de estabilizantes presentes no H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, diminuindo assim, a vida útil do catalisador. (TIAN et al., 2001).

Durante o desenvolvimento de catalisadores para a decomposição do peróxido de hidrogênio, os pesquisadores observaram que os materiais mais ativos são aqueles que contêm cátions de metais de transição devido à alta disponibilidade de elétrons na rede cristalina, facilitando a troca eletrônica na superfície, proporcionando o ambiente de mobilidade eletrônica necessária para as reações de oxirredução, reações estas presentes durante a decomposição do peróxido de hidrogênio (HASAN et al., 1999).

Alguns dos metais de transição mais empregados são: Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Cr, Fe, Zn, sendo, entre esses citados, o Co e Mn as fases ativas mais utilizadas, pois podem atingir diferentes estados de oxidação e assim, serem adequados para catalisadores de óxidos mistos em reações de oxirredução (KOVANDA et al., 2006). A Figura 2.12 apresenta a tabela periódica e a atividade de diferentes átomos na decomposição catalítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e em destaque os elementos definidos para serem empregados como fase ativa nesse trabalho.

Figura 2.12 – Atividade de diferentes átomos na decomposição catalítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e os elementos definidos nessa tese como fase ativa.



Fonte: Adaptado de Schumb et al. (1995).

- Co, Mn, Ni, Mo e Bi:
  - Capacidade de formar sítios muito ativos na superfície de diferentes suportes;
  - Vários n° de oxidação/valências.

Em estudos realizados por RUSSO et al. (2007) e por WILCZKOWASK et al. (2010) em reações de decomposição de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), tal como o peróxido de hidrogênio também é classificado como um monopropelente verde, os catalisadores contendo cobalto nos interstícios apresentaram maior atividade catalítica, devido à alta capacidade de formar sítios livres na superfície, destacando que a atividade do catalisador é proporcional ao teor da concentração da fase ativa cobalto no catalisador.

Em estudos realizados com o elemento manganês, RUSSEK (1996) e HASAN (1999) em reações de decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, observaram o aumento significativo da atividade catalítica devido a alta disponibilidade de elétrons na rede cristalina, o que facilita as trocas eletrônicas na superfície e também em reações do tipo redox.

Os trabalhos desenvolvidos por Pereira (2014, 2017), orientados pelo pesquisador Ricardo Vieira visaram o emprego de diferentes elementos metálicos, com ênfase nos compostos contendo os átomos de Co e de Mn por serem os mais citados nas referências bibliográficas. Estes estudos investigaram o desempenho de catalisadores suportados em alumina, contendo como fase ativa os óxidos de cobalto e manganês.

O primeiro estudo foi defendido em 2014, como tema da dissertação de mestrado “Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio”.

O estudo teve continuidade e em 2017 foi apresentada a tese “Efeito da estrutura de espinélios mistos de cobalto e manganês na decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio para aplicação em propulsores de satélites”.

Nestes dois trabalhos, a melhor atividade foi obtida com o catalisador contendo a combinação dos metais Co e Mn, em materiais contendo os espinélios CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Baseado nas informações obtidas na revisão bibliográfica e buscando dar continuidade ao trabalho anteriormente realizado no LABCP, decidiu-se então, neste presente trabalho, preparar catalisadores contendo como fase ativa os metais que apresentaram melhores resultados nos estudos anteriores, ou seja, o Mn e o Co.

Além dos elementos citados, decidiu-se empregar os metais de transição Ni e Mo, largamente empregados industrialmente em diferentes tipos de reações heterogêneas (MENDOZA-NIETO et al., 2013) e amplamente estudados em trabalhos anteriores na UNIVAP.

Além destes já estudados e que foram promissores, decidiu-se avaliar também o Bi, elemento também classificado como metal de transição, que exibe principalmente os estados de oxidação  $+3$  e  $+5$ . Os catalisadores contendo Bi têm atraído a atenção na combustão devido as suas propriedades catalíticas eficientes, ou seja, pode aumentar a taxa de queima do propelente e diminuir a pressão (ZHAO, et al., 2013; ZHANG, et al., 2021).

Quanto à alumina, decidiu-se preparar uma alumina modificada, adicionando um elemento dopante, Si ou B, conforme justificado anteriormente. Esses elementos foram adicionados durante a etapa de formação do precursor dessa alumina, ou seja, do hidróxido de alumínio. Essa modificação tem como objetivo a melhora das características texturais, mecânicas e térmicas da alumina.

Com relação à impregnação dos suportes com a fase ativa, empregou-se dois procedimentos diferentes, um seguindo a forma tradicional, ou seja, solubilizando os metais que constituem a fase ativa em meio aquoso, e o outro, propondo uma técnica inovadora de impregnação, solubilizando-os em meio orgânico, denominada “processo poliol”.

### **3 METODOLOGIAS**

Pode-se considerar que o preparo de um catalisador suportado envolve basicamente três etapas. A síntese do suporte do catalisador, a conformação desse suporte e a sua impregnação com os elementos que compõem a fase ativa do catalisador.

Além das etapas de preparo do catalisador, serão apresentadas as técnicas de caracterização dos testes de gota com peróxido de hidrogênio e por fim, de avaliação no micropropulsor de 2N. As metodologias empregadas no presente trabalho são apresentadas a seguir.

#### **3.1 Síntese do suporte do catalisador**

A primeira etapa de preparação de um catalisador tendo uma alumina como suporte, consiste na síntese do seu precursor, o composto hidróxido de alumínio. No caso presente, a síntese desse hidróxido teve como componente inovador a incorporação dos elementos Si ou B como agente modificador da textura da alumina obtida após calcinação.

No presente trabalho, o método de preparação desse precursor empregou como fontes de alumínio, as matérias primas sulfato de alumínio e aluminato de sódio. O dispositivo experimental de síntese foi equipado com um reator batelada – em vidro – encamisado, sistema de agitação mecânica de 3 pás, bomba dosadora contínua do tipo peristáltica e banho de aquecimento com recirculação de água. O sistema de monitoramento dos parâmetros reacionais foi efetuado com auxílio de indicador de temperatura com termopar do tipo PT-100, pHmetro e indicador da velocidade de agitação. O procedimento adotado nos experimentos é descrito a seguir.

#### **Preparo das soluções precursoras**

a) Solução aquosa de sulfato de alumínio - Em um béquer de 2.000 mL são introduzidos 358 g de sulfato de alumínio. Em seguida são adicionados 700 mL de água destilada e deionizada. A solução, mantida à temperatura ambiente de aproximadamente 25°C, é agitada a 300 rpm até a dissolução total do sal, evento que ocorre em aproximadamente 10 minutos. Após a dissolução, a solução é filtrada em funil de Buchner com papel de

filtro qualitativo. Em seguida, o filtrado é transferido para uma proveta e o volume desta solução é elevado para 1.140 mL. O pH desta solução é de aproximadamente 1,5 a 25°C.

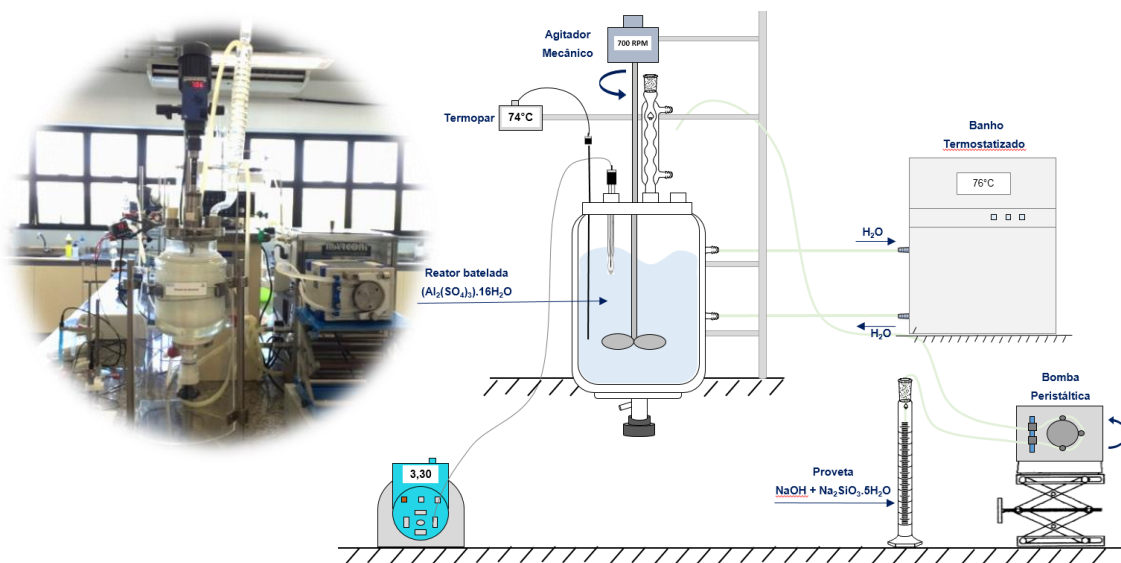
b) Solução aquosa de hidróxido de sódio - Em um béquer são introduzidos 100 g de hidróxido de sódio. Em seguida são adicionados 600 mL de água destilada e deionizada. Esta solução, mantida à temperatura de aproximadamente 25°C, é agitada vigorosamente até a completa dissolução dos sais e, posteriormente, a solução é transferida para uma proveta. O volume é, então, elevado para 730 mL. O pH desta solução é aproximadamente igual a 14 a 25°C.

No caso da incorporação dos elementos Si ou B, o sal precursor correspondente é solubilizado concomitante ao preparo da solução aquosa de hidróxido de sódio.

c) Solução aquosa de aluminato de sódio - Em um béquer são introduzidos 92 g de aluminato de sódio. Em seguida são adicionados lentamente 200 mL de água destilada e deionizada, agitando-se a solução a 360 rpm até a completa dissolução do sal. A solução obtida é filtrada em funil de Buchner, com papel de filtro quantitativo. Na etapa seguinte, a solução é transferida para uma proveta e o volume é elevado para 260 mL com a adição de água destilada e deionizada. O pH desta solução é de aproximadamente 14 a 25°C.

O dispositivo experimental empregado é apresentado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Dispositivo experimental empregado na síntese do composto precursor da alumina.



Fonte: Produção da autora.



### **Precipitação do hidróxido de alumínio**

A solução de sulfato de alumínio é transferida para um reator em vidro encamisado. A temperatura é mantida em aproximadamente 74°C sob agitação de 700 rpm, em um banho termostaticado com agitação mecânica. Com a estabilização da temperatura, inicia-se, com auxílio de uma bomba peristáltica, a adição da solução de hidróxido de sódio contendo a fonte de aditivo Si ou B a uma vazão de 11 mL/min. Após cerca de 60 minutos de adição da solução básica, adiciona-se 225 mL de água deionizada na mesma vazão de 11 mL/min. Após a adição dos 225 mL de água e com pH igual a 3,5, inicia-se a adição da solução de aluminato de sódio na mesma vazão de 11 mL/min. O pH da suspensão sobe razoavelmente rápido até 9,30 e consome aproximadamente 160 mL da solução de aluminato de sódio.

Após alcançar o pH 9,30, inicia-se a etapa de envelhecimento durante 2 horas. O pH da solução é monitorado durante os primeiros 20 minutos desta etapa, requerendo pequenas correções com a adição da solução de aluminato de sódio para manter o pH em 9,30. Após o envelhecimento o precipitado formado é, então, isolado do meio reacional por filtração a vácuo (bomba, funil de Buchner e papel de filtro qualitativo). Após filtração, etapa com duração de cerca de 4 minutos, inicia-se a lavagem do produto utilizando 28 litros de água destilada e deionizada a aproximadamente 25°C. O tempo total desta etapa de lavagem é de aproximadamente 2 horas.

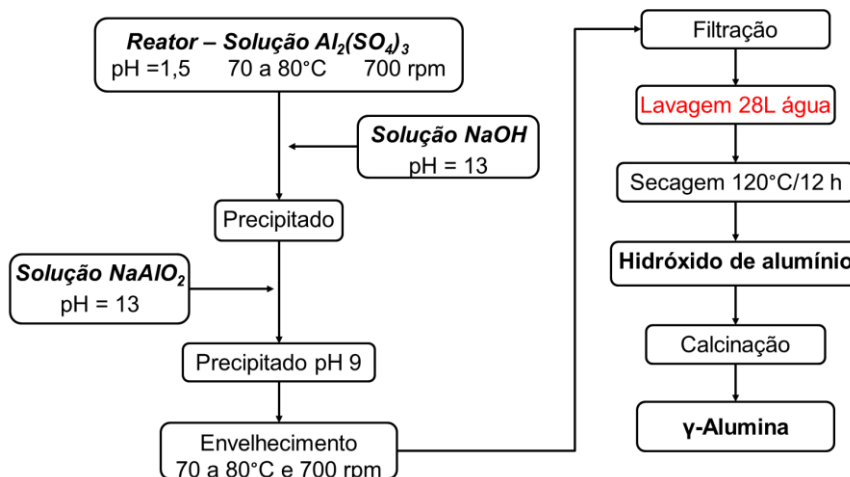
### **Tratamento térmico do hidróxido de alumínio**

A secagem do hidróxido de alumínio é realizada em estufa com circulação forçada de ar, durante 12 horas, mantida a uma temperatura de 120°C. O procedimento de síntese leva à obtenção de aproximadamente 110 gramas do hidróxido de alumínio após essa etapa de secagem. Realiza-se então uma seleção granulométrica, separando o produto na faixa  $20 \mu\text{m} < \Phi < 38 \mu\text{m}$ .

O tratamento térmico de calcinação que tem a finalidade de transformar o hidróxido em uma alumina é realizado em um forno. A amostra é aquecida da temperatura ambiente, 25°C, até 600°C ou 900°C, a uma taxa de 3°C/min, sob vazão de 1.200 mL/min de ar comprimido. A temperatura de 600°C ou 900°C é mantida durante 5 horas e a alumina obtida pode então ser caracterizada.

Apresenta-se na Figura 3.2 o fluxograma do método de obtenção do hidróxido de alumínio, composto precursor da alumina sem aditivo.

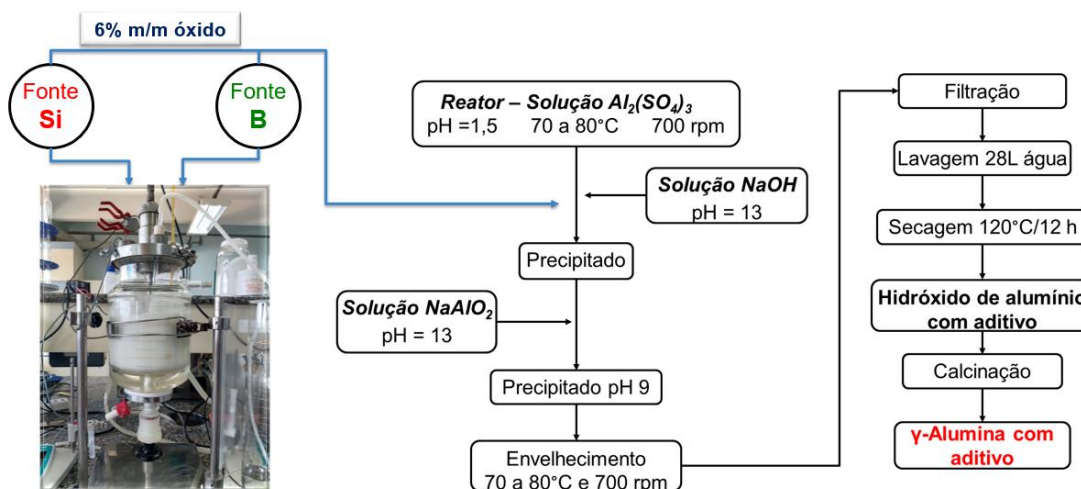
Figura 3.2 – Fluxograma típico do processo de síntese da alumina sem aditivo empregada como suporte do catalisador.



Fonte: Produção da autora.

A Figura 3.3 apresenta o fluxograma do método de obtenção do hidróxido de alumínio, composto precursor da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com o aditivo SiO<sub>2</sub> ou B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo adicionado 6% m/m desses óxidos.

Figura 3.3 – Fluxograma típico do processo de síntese da alumina com aditivo empregada como suporte do catalisador.



Fonte: Produção da autora.

### 3.2 Formatação do composto precursor da alumina

Em sua grande maioria, o uso de catalisadores exige que os mesmos sejam previamente moldados ou conformados. Em geral, sob a forma cilíndrica, mas podendo também estarem sob a forma trilobo, esta última encontrada em catalisadores empregados em processos do refino de Petróleo.

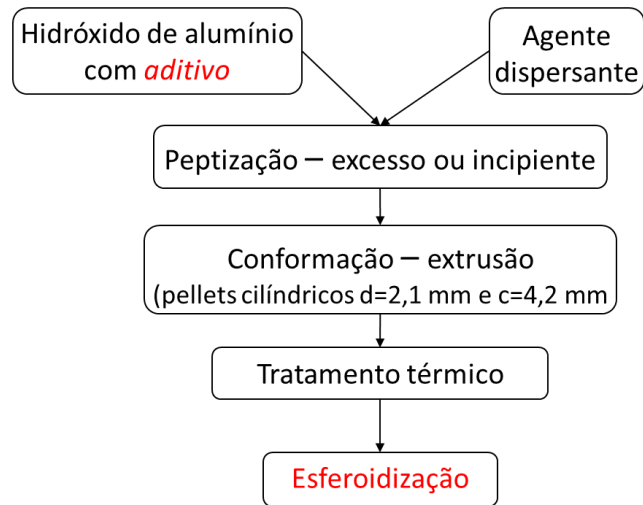
A obtenção de aluminas moldadas envolve uma etapa de dispersão, que também pode ser denominada de peptização, do seu composto precursor. Em geral, essa dispersão do aglomerado nas partículas é realizada com auxílio de agentes dispersantes, empregando, em sua maioria, soluções diluídas de ácidos ou bases, dependendo das propriedades ácidas ou básicas do hidróxido precursor. Esta etapa é fundamental para a geração de pellets com elevada resistência mecânica.

Geralmente o processo de peptização é conduzido adicionando-se ao hidróxido de alumínio em pó o agente dispersante, ácido oxálico ou ácido nítrico, até que o seu volume de poros seja totalmente preenchido pelo líquido. Dá-se o nome a este processo de dispersão ou peptização incipiente.

Como alternativa ao processo convencional de dispersão do composto precursor da alumina, ou seja, do hidróxido de alumínio, o grupo do LabCat da UNIVAP, com o intuito de melhorar a resistência mecânica da alumina, propôs um novo processo de peptização. A partir desses dois processos, dispersão incipiente e em excesso, foram obtidas as aluminas moldadas no presente trabalho. O diferencial desse processo foi o de empregar um excesso do volume do agente dispersante e não apenas um volume necessário para o preenchimento do seu volume poroso, a partir desse processo em excesso busca-se que todo o hidróxido de alumínio seja disperso pelo agente químico, o que poderia aumentar a resistência mecânica.

O fluxograma típico do processo de moldagem do hidróxido de alumínio é apresentado na Figura 3.4.

Figura 3.4 – Fluxograma típico do método de moldagem.



Fonte: Produção da autora.

Os equipamentos utilizados para realizar a dispersão são apresentados na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Equipamentos empregados na dispersão em excesso e incipiente.

**Dispensor** – Dispersão em **excesso**



**Gral e pistilo** - Dispersão **incipiente**



Fonte: Produção da autora.

A pasta formada após a etapa de peptização, com propriedades reológicas adequadas, é submetida ao processo de conformação mecânica empregando para este fim a técnica de extrusão, onde o material é forçado através de uma abertura de uma matriz adquirindo uma determinada forma geométrica, no presente trabalho, a forma de pellets cilíndricos a partir de uma matriz de aço inox com diâmetro de 2,4 mm. A extrusora automática empregada na etapa de moldagem é apresentada na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Extrusora automática de bancada empregada na moldagem do precursor da alumina.



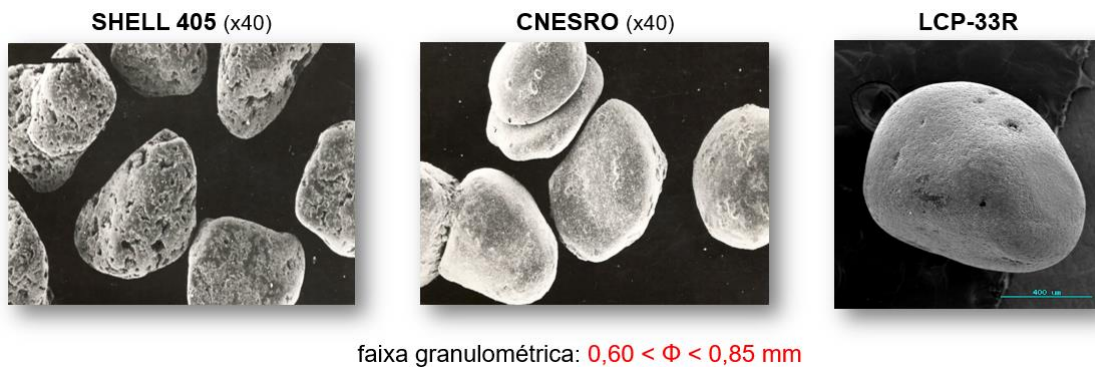
Fonte: Produção da autora.

O material extrudado úmido é seco em estufa a 120°C durante 12 horas, após são cortados manualmente entre 3-5 mm de comprimento, seguido da calcinação a com aquecimento a partir da temperatura ambiente, 25°C, até 600°C ou 900°C, a uma taxa de 3°C/min, sob vazão de 1.200 mL/min de ar comprimido. A temperatura de 600°C ou 900°C é mantida durante 5 horas e os pellets cilíndricos de alumina obtidos com diâmetro médio de 2 mm, podem então serem caracterizados.

### 3.2.1 Esferoidização

Os catalisadores empregados na propulsão espacial possuem o formato de partículas esferoidais. A justificativa desse formato geométrico é de aumentar as resistências mecânicas à compressão e ao atrito e obter um empacotamento mais uniforme do leito catalítico no propulsor. A Figura 3.7 apresenta os catalisadores comerciais o americano SHELL 405, o europeu CNERSO e o catalisador preparado e homologado no INPE, o LCP-33R, todos com a faixa granulométrica de  $0,60 < \Phi < 0,85$  mm.

Figura 3.7 – Catalisadores comerciais: a) SHELL 405 e CNERSO e catalisador homologado no INPE, LCP-33R.



Fonte: LABCP INPE (2021).

Após a etapa de conformação, os pellets são transferidos para um equipamento responsável por submeter as partículas moldadas a um estado denominado de “fluidização”, a fim de obter partículas esferoidais.

A Figura 3.8 apresenta o dispositivo empregado na etapa de esferoidização do hidróxido de alumínio e das aluminas calcinadas.

Figura 3.8 – Dispositivo empregado na esferoidização do hidróxido de alumínio e da alumina calcinada.

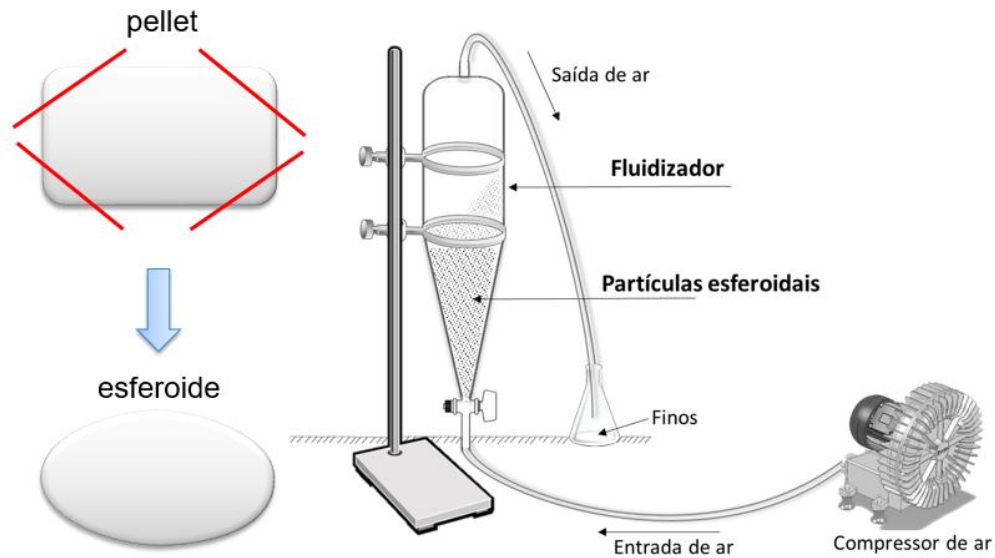


Fonte: Produção da autora.

Os extrudados secos a 120°C, obtidos pelo procedimento de moldagem apresentado na Figura 3.3, foram submetidos a uma redução da faixa granulométrica através da quebra dos pellets sob um conjunto de peneiras.

Primeiro, foram quebrados na faixa granulométrica entre 1,0 a 1,4 mm. Após, os extrudados de hidróxido de alumínio na faixa entre 1,0 a 1,4 mm foram transferidos para o fluidizador acoplado ao compressor para obter partículas esferoidais na faixa granulométrica entre 0,60 e 0,85 mm, semelhante a faixa granulométrica do catalisador Shell 405. A Figura 3.9 apresenta o desenho esquemático do dispositivo empregado na esferoidização do hidróxido de alumínio, e das aluminas calcinadas.

Figura 3.9 – Desenho esquemático do dispositivo experimental empregado na esferoidização do hidróxido de alumínio e da alumina calcinada.



Fonte: Produção da autora.

Antes de realizar a esferoidização de todo material conformado, foram realizados testes preliminares para determinar e obter o melhor rendimento de partículas esferoidais na faixa granulométrica entre 0,60 e 0,85 mm, otimizando a etapa de fluidização.

O primeiro teste envolveu a determinação do tempo necessário para se obter as partículas esferoidais.

O segundo teste consistiu na comparação do rendimento da esferoidização dos extrudados de hidróxido de alumínio seco a 120 °C e dos extrudados da alumina calcinada a 600 °C, com o mesmo tempo de fluidização, 180 horas.

Após o processo de esferoidização o hidróxido de alumínio é calcinado a temperatura de 900°C, para então serem impregnados com os elementos que constituem a fase ativa.

Testes preliminares foram realizados empregando os métodos de síntese e moldagem do hidróxido de alumínio modificado com Si e B, afim de determinar qual a melhor alumina para ser impregnada com maiores teores de metal da fase ativa, utilizando como referência o teor de 6% de óxidos aditivos e a área específica em torno de 90 m<sup>2</sup>/g. Estes parâmetros foram definidos por Pereira (2017).



### **3.3 Impregnação**

Buscando agregar aspectos inovadores que possam melhorar a atividade e a durabilidade dos catalisadores empregados na decomposição do peróxido de hidrogênio, este trabalho visa avaliar na etapa de impregnação da alumina dois métodos, aquoso (incipiente) e o emprego de um poliol (DEG-dietilenoglicol), visando a deposição de maiores teores da fase ativa.

Antes de iniciar a etapa de impregnação foi necessário determinar qual o valor do wet point dos materiais para o preparo correto do volume final da solução impregnante.

A seguir, são apresentados o procedimento para determinação do wet point e os métodos de impregnação.

#### **Determinação do wet point dos extrudados de alumina contendo Si com água e poliol (DEG-dietilenoglicol)**

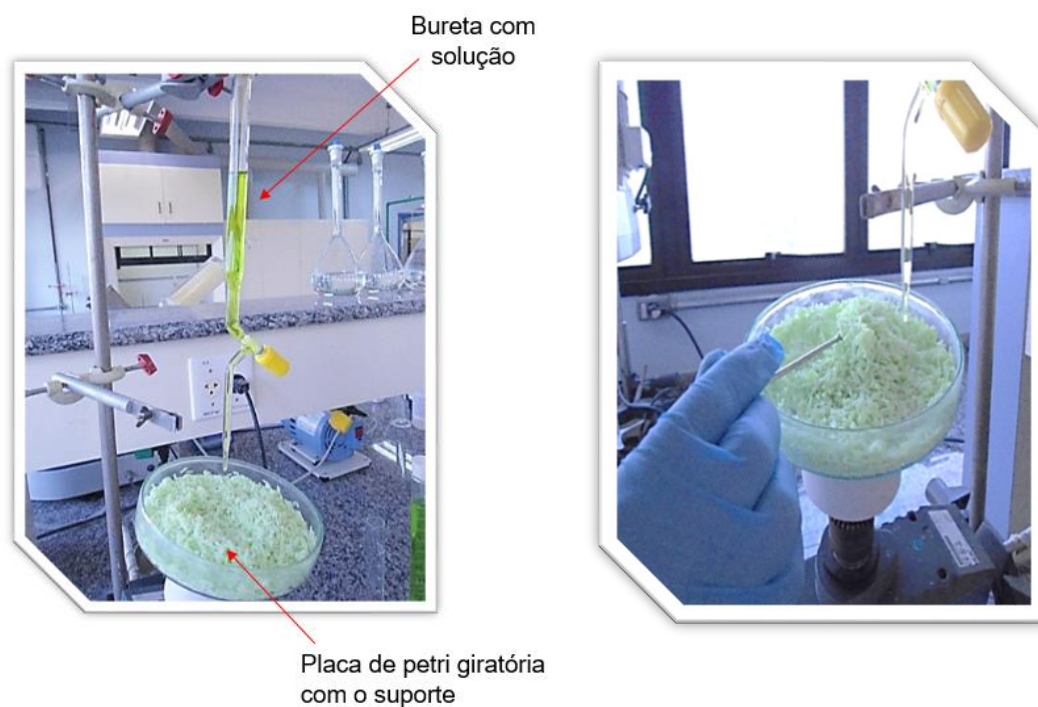
Primeiramente, os extrudados de alumina contendo o aditivo Si, calcinada a 900°C, foi transferida para a estufa a 120°C durante 2 horas para remoção da umidade.

Afim de aprimorar a determinação do wet point, foi utilizado o reagente em pó de nitrato de cobalto para conferir cor, tanto na água como no poliol DEG (dietilenoglicol), para facilitar a visualização do ponto de wet point. Portanto, foi adicionada uma pequena quantidade de nitrato de cobalto em ambos até adquirir uma coloração levemente avermelhada.

#### **Método 1: Aquoso (incipiente)**

Neste método, o mais empregado na catálise, a solução de impregnação é adicionada gota a gota sobre os pellets que constituem a alumina (Figura 3.10). Colocada em um recipiente de forma apropriada, essa alumina é submetida a uma velocidade de rotação constante, a fim de garantir, ao girar, que todo o material a ser impregnado receba de forma homogênea a solução contendo os metais que constituem a fase ativa.

Figura 3.10 – Método aquoso incipiente de adição da solução de impregnação ao suporte alumina previamente moldado e calcinado.

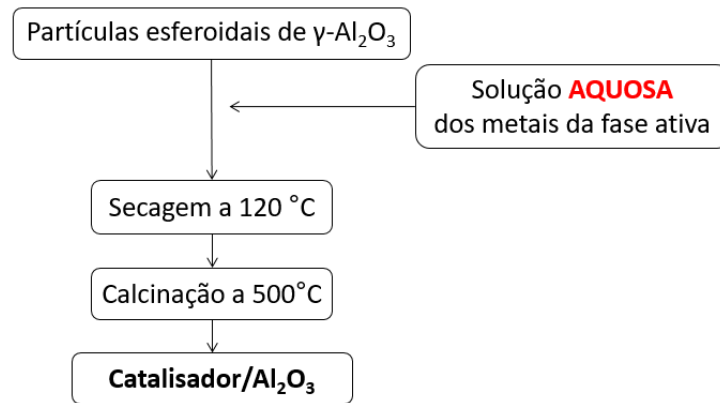


Fonte: Produção da autora.

A concentração e o volume dessa solução é determinada em função dos teores dos metais no catalisador e da porosidade da alumina. Ao final da impregnação, realizada em uma ou mais etapas, todo o volume de solução deve ter sido gotejado, observando-se um leve excesso de solvente na superfície dos pellets, indicando que os poros foram totalmente preenchidos. As etapas de impregnação do suporte de alumina são descritas na Figura 3.11.

A partir desse método foram preparados catalisadores suportados com 10%, 20% e 30% de fase ativa suportado em alumina, contendo os elementos que melhor responderam aos resultados dos testes de gota, que serão apresentados posteriormente.

Figura 3.11 – Fluxograma do método de impregnação aquoso incipiente.



Fonte: Produção da autora.

### Método 2: Poliol (DEG-dietilenoglicol)

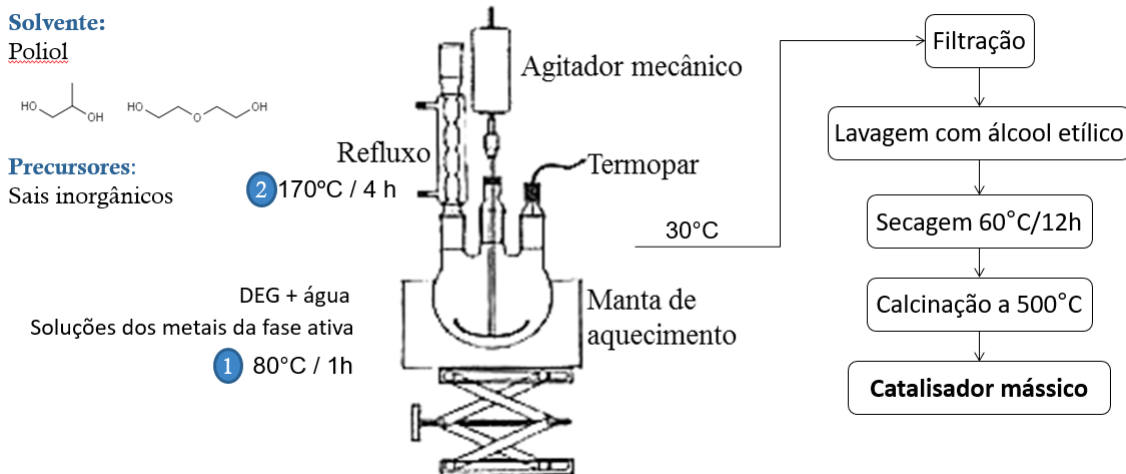
Além do método convencional de impregnação, decidiu-se avaliar um método alternativo. Este método consiste no emprego de um poliol, o mais utilizado é o dietilenoglicol (DEG), como agente quelante dos metais que constituem a fase ativa.

O emprego de polióis já é amplamente discutido na literatura para a obtenção de partículas manométricas, ou seja, na síntese de nanomateriais (BRAYNER, FIÉVET, CORADIN, 2013). O uso de polióis, segundo FELDMANN (2005), garante uma boa solubilidade de sais inorgânicos e propicia a formação de complexos/quelante:

- Limita crescimento das partículas da fase ativa;
- Aumenta a dispersão;
- Pode possibilitar a deposição de maiores teores da fase ativa.

O sistema reacional do processo original – em excesso, é ilustrado na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Sistema reacional e fluxograma do processo original Poliol – em excesso.



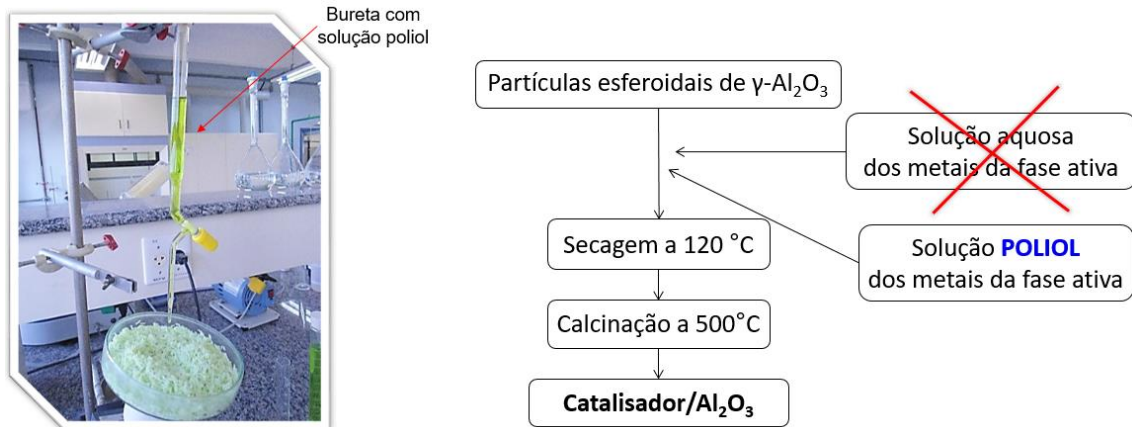
Fonte: Produção da autora.

A partir desse processo original – em excesso, foram preparados catalisadores a partir dos elementos definidos nesta Tese: Mn, Co, Bi, Ni e Mo, com as seguintes combinações: MnCo, MnBi, CoBi e NiMo e sempre com a relação molar igual a 1 entre os metais. No poliol dietilenoglicol (DEG) foram solubilizados os sais: nitrato de mangânes; nitrato de cobalto; nitrato de bismuto; nitrato de níquel e heptamolibdato de amônio. Os catalisadores mássicos obtidos foram posteriormente calcinados a 500°C.

E nesse trabalho foi proposta alteração do processo poliol original para a preparação de catalisadores suportados, ou seja, pelo método incipiente. A partir desse método foram preparados catalisadores suportados com 10%, 20% e 30%, em peso, na fase ativa suportado em alumina, contendo os elementos que melhor responderam aos resultados dos testes de gota, que serão apresentados posteriormente.

A Figura 3.13 apresenta a foto e fluxograma do método de impregnação poliol incipiente.

Figura 3.13 – Foto e fluxograma do método polioli incipiente de adição da solução de impregnação ao suporte alumina previamente moldado e calcinado.



Fonte: Produção da autora.

Espera-se que este método possa favorecer a dispersão dos metais da fase ativa na superfície da alumina e, conseqüentemente, possibilite a incorporação ao suporte de maiores teores dos metais.

### 3.4 Métodos de caracterização

Os principais métodos empregados durante o desenvolvimento deste trabalho são os seguintes:

- Difractometria de raios X (DRX) - na identificação do grau de cristalinidade e das fases cristalinas presentes no hidróxido de alumínio (INPE/UNIVAP);

A técnica de difração de raios X foi utilizada para a identificação das fases cristalinas, através da interação entre o feixe de raios X e os elétrons dos átomos ordenados em uma estrutura cristalina, acarretando o espalhamento coerente dos raios X formando o feixe difratado. Assim, a condição para que ocorra a difração se dá pela lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (3.1)$$

onde:

- n é a ordem de difração dos planos do cristal, n = 1,2,3...
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação
- $d_{hkl}$  é a distância interplanar
- $\theta$  é o ângulo da radiação incidente

Esta identificação foi feita pela comparação dos dados obtidos nos difratogramas com os dados tabelados nas fichas JCPDS. Os equipamentos utilizados foram da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, localizado no Lab. de Caracterização de Materiais/IP&D/UNIVAP e da marca x Panalytical, modelo x'pert powder do Laboratório Associado de Sensores e Materiais/LAS-INPE.

- Volumetria de nitrogênio (BET) - área específica e distribuição de poros (UNIVAP).

A técnica de volumetria de nitrogênio foi utilizada empregando o método BET, que utiliza a adsorção superficial de moléculas do nitrogênio no estado gasoso na temperatura de N<sub>2</sub> líquido. Somente superfícies acessíveis ao gás são utilizadas para o cálculo do volume de gás adsorvido sob diferentes pressões, segundo a expressão denominada equação de BET:

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (3.2)$$

onde:

P e V: pressão de equilíbrio e volume adsorvido (CNTP);

P<sub>0</sub>: pressão de vapor do gás (N<sub>2</sub>) na temperatura da isoterma, pressão barométrica local;

V<sub>m</sub>: volume correspondente à monocamada (CNTP) – volume da monocamada;

C: constante BET (depende do sistema sólido-gás considerado e que para a adsorção do N<sub>2</sub> sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C é próximo de 100).

O procedimento para a análise consiste em duas etapas. A primeira etapa na preparação das amostras no qual é realizado um pré-tratamento térmico de 300°C durante 2 horas sob vácuo, para a remoção de moléculas de água. A segunda etapa consiste na análise em si, com emprego do nitrogênio (adsorbato) e o nitrogênio líquido para o resfriamento. O equipamento utilizado foi da marca Quantachrome, modelo 2200e, localizado no LabCat/UNIVAP.

- Termogravimetria (TG) – perda de massa em função da temperatura (UNIVAP).

É uma técnica termoanalítica que fornece informações a respeito do comportamento térmico de uma substância que pode ganhar ou perder massa em função da temperatura ou do tempo. É basicamente quantitativa no que se refere a perda ou ganho de massa. O resultado da alteração de massa da substância fornecer informações relativas à sua estabilidade térmica e também dos compostos formados durante o aquecimento. O equipamento utilizado foi da marca Netzsch, modelo STA 449-F3 Jupiter, localizado no Laboratório de Cerâmicas Avançadas/UNIVAP.

### **Alumina e catalisador**

- Difractometria de raios X (DRX) – na identificação do grau de cristalinidade e das fases cristalinas presentes na alumina (INPE/UNIVAP);

Descrito no item anterior.

- Volumetria de nitrogênio (BET) - área específica e distribuição de poros (UNIVAP).

Descrito no item anterior.

- Picnometria a He - determinação da densidade real (INPE)

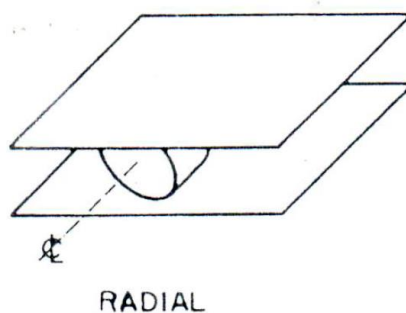
A técnica consiste na ocupação de todos os poros abertos existentes no material por um gás inerte, no caso, o hélio, pois ele penetra facilmente nos poros devido a pequena dimensão de seu átomo. A metodologia empregada na análise consistiu no pré-tratamento do material a 200°C/2horas, seguido por resfriamento, pesagem

e transferido para o equipamento. O equipamento utilizado foi da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e, localizado no LABCP/INPE.

- Resistência mecânica - compressão individual (INPE), cujo procedimento é baseado na ASTM D4179-11.

Consiste em submeter os pellets à compressão individual entre duas placas paralelas, com velocidade de aplicação de carga constante, até a ruptura dos mesmos. É considerada como uma medida da tendência do sólido produzir finos no decorrer do transporte, manuseio e uso. O método neste estudo foi baseado na ASTM D4179-11, denominada “Test Method for Single Pellet Crush Strength of Formed Catalysts and Catalyst Carrier” e no “Manual de caracterização de catalisadores do Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP). O procedimento do ensaio consistiu em submeter as amostras a um pré-tratamento térmico a 400°C/2h, após, as amostras foram resfriadas sob vácuo e efetuadas compressões em uma amostragem de 50 pellets. O valor médio dos resultados obtidos é considerado a resistência mecânica à compressão do material. O equipamento utilizado foi um dinamômetro da marca Chatillon, modelo DFIS-50, localizado no LCP/INPE. A Figura 3.14 apresenta o ensaio de resistência mecânica.

Figura 3.14 – Representação esquemática da compressão radial individual dos pellets.



Fonte: Instituto Brasileiro de Petróleo/IBP (1995).



### **3.5 Teste de gota (Drop test) - Avaliações para micropropulsão**

Inicialmente, alguns catalisadores preparados foram avaliados em um teste denominado drop test. Esse consiste no gotejamento, efetuado de forma muito lenta, de uma solução de peróxido de hidrogênio a 70% na superfície do catalisador. O objetivo desse teste qualitativo é o de verificar a atividade do material na decomposição do peróxido, associando essa atividade ao volume dos gases liberados. Essa liberação é monitorada por uma câmera fotográfica de alta velocidade FASTEC TS3100SC4.

A fim de monitorar o gás  $O_2$  com maior precisão, e distinguir o comportamento dos diferentes catalisadores, foi realizado teste utilizando uma câmera fotográfica de alta velocidade (LABCP-INPE), conforme apresentado nas Figura 3.15.

Figura 3.15 – Sistema montado para a realização dos testes com a câmera fotográfica de alta velocidade.



Fonte: Produção da autora.

Para este teste foram preparadas catalisadores na forma de pastilhas de alumina contendo Si e B (6% de óxido de agente modificador de textura) para garantir a maior área de contato da gota com o material e com 10% de óxido da fase ativa, conforme descrito a seguir.

Foram realizadas impregnações pelo método incipiente, contendo as seguintes fases ativas:

- Fase ativa: 10% óxido
  - 10Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Nitrato de manganês)
  - 10Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Nitrato de cobalto)
  - 10Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Nitrato de bismuto)
- Combinações: fase ativa: 5 % de cada metal = 10% de óxido total (co-impregnação)
  - 5Mn-5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - 5Co-5Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - 5Bi-5Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - 5Ni-5Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A seguir, é apresentado o procedimento de preparação das pastilhas.

- **Procedimento para preparo das pastilhas:**
  - 1) Pré-tratamento da alumina em estufa a 120°C/2h;
  - 2) Wet point da alumina: 3,8 mL;
  - 3) Solubilização dos sais (nitratos de Co, Mn, Ni e Mo) em água – (nitrato de Bi) em solução de ácido nítrico concentrado com pH 1;
  - 4) Gotejar a solução sobre a alumina;
  - 5) Secagem a 60°C na estufa;
  - 6) Calcinação a 500°C/ 3h;
  - 7) Prensagem da pastilha de 3,14 cm<sup>2</sup> com 0,5 tonelada.

Após o teste ser realizado com a câmera fotográfica de alta velocidade, decidiu-se aprimorar o teste de gota, tornando um teste quantitativo.

A Figura 3.16 (a, b e c) apresenta três versões do dispositivo montado para a realização dos testes. O primeiro dispositivo consistiu no emprego de uma seringa (a) na injeção do propelente. No segundo dispositivo (b) foi acoplada uma coluna d'água para acompanhar a variação da pressão, conforme os gases fossem liberados. No dispositivo montado (c), foi instalado um sensor de pressão para o melhor acompanhamento da evolução dos gases gerados.

Figura 3.16 – Dispositivos montados para o teste da gota.

- a) Primeiro dispositivo:  
Seringa na injeção do propelente.



(continua)

Figura 3.16 – Conclusão.

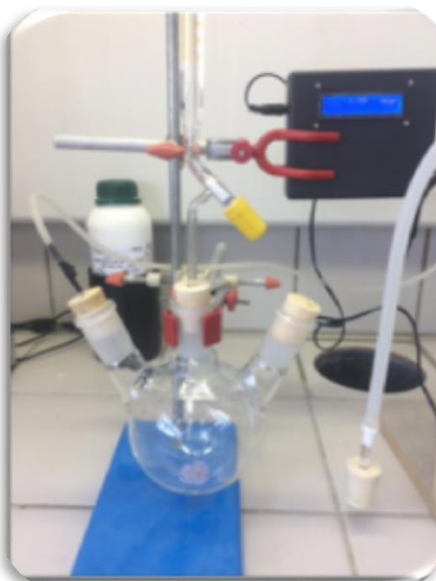
b) Segundo dispositivo:

Acoplado uma coluna d'água para acompanhar a variação da pressão, conforme os gases fossem liberados.



c) Terceiro dispositivo:

instalado um sensor de pressão para o melhor acompanhamento da evolução dos gases gerados.



Fonte: Produção da autora.

A segunda etapa foi determinar a média da massa da gota da água para simular a gota do peróxido de hidrogênio, determinando o valor da pressão que o sistema irá atingir para especificar o volume do balão e também o volume da seringa, necessários para montar um sistema com medidor de pressão e temperatura acoplados.

Após a determinação da massa da gota da água e o cálculo correspondente para a quantidade de peróxido de hidrogênio, foram realizados testes empregando o dispositivo contendo o sensor de pressão. Neste teste, uma gota decompõe e eleva a pressão dentro do balão. O material mais ativo gera mais gás, elevando mais rapidamente o sinal da pressão. O sensor de sinal na saída irá detectar a pressão, eliminando o uso da câmera fotográfica de alta velocidade, que depende também da observação visual do operador.

Também, em caráter preliminar, foram realizados testes com água para testar o sensor de pressão.

- **Testes de gota preliminares com água no dispositivo contendo o sensor de pressão**

Inicialmente, foram realizados testes empregando 250 uL e 500 uL de água com auxílio de uma seringa cromatográfica.

No primeiro teste (250 uL) a água foi transferida para um balão de 250 mL e o sistema foi fechado e aquecido gradualmente até atingir 100°C, e no segundo teste (500 uL) a água foi transferida para um balão de 250 mL e o sistema foi fechado e aquecido gradualmente.

- **Determinação da concentração do peróxido de hidrogênio 50 % v/v**

A fim de confirmar se a concentração do frasco de peróxido de hidrogênio 50 % v/v (200 volumes) da marca dinâmica e lote 114484 estava condizente com o rótulo, foi utilizado um densímetro com escala entre 1,000 – 1,500 g/mL, que abrange a faixa da concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilizado nos testes de gota.

As leituras das densidades foram realizadas em uma proveta de 250 mL, adicionando-se o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em seguida, foi utilizado um termômetro para realizar a leitura da temperatura que resultou entre 20-21 °C, após, foi inserido o densímetro dentro da proveta e realizado um leve giro para que o densímetro não encoste nas paredes da proveta e assim, foi possível realizar a leitura corretamente da densidade.

Com os valores das leituras foi utilizado um nomograma que fornece a concentração em função da densidade e temperatura.

- **Determinação do catalisador mais promissor através do teste de gota com peróxido de hidrogênio 50% v/v**

Precedente à avaliação dos catalisadores no micropropulsor na bancada de testes, conduziu-se os catalisadores mássicos (1:1) MnBi e MnCo, preparados pelo método DEG poliol - excesso, à avaliação para determinação da maior atividade por meio do teste de gota com peróxido de hidrogênio 50 % v/v (200 volumes). Para a realização deste tipo de avaliação os catalisadores mássicos foram moldados, uma vez que o produto obtido da preparação de catalisador por este método é na forma de pó.

Antes de realizar a conformação para obtenção em forma de pastilhas, os catalisadores em pó secos a 120°C foram submetidos a calcinação a 500°C, com taxa de aquecimento de 3°C/minuto e mantidos durante 3 horas. A moldagem do catalisador mássico foi realizada através da técnica de moldagem por compressão, empregando um molde de inox com formato circular e diâmetro interno de 19 mm (Figura 3.17) e uma morsa.

Figura 3.17 – Dispositivos montados para o teste da gota. Molde de aço inox com diâmetro interno de 19 mm, empregado na preparação das pastilhas.



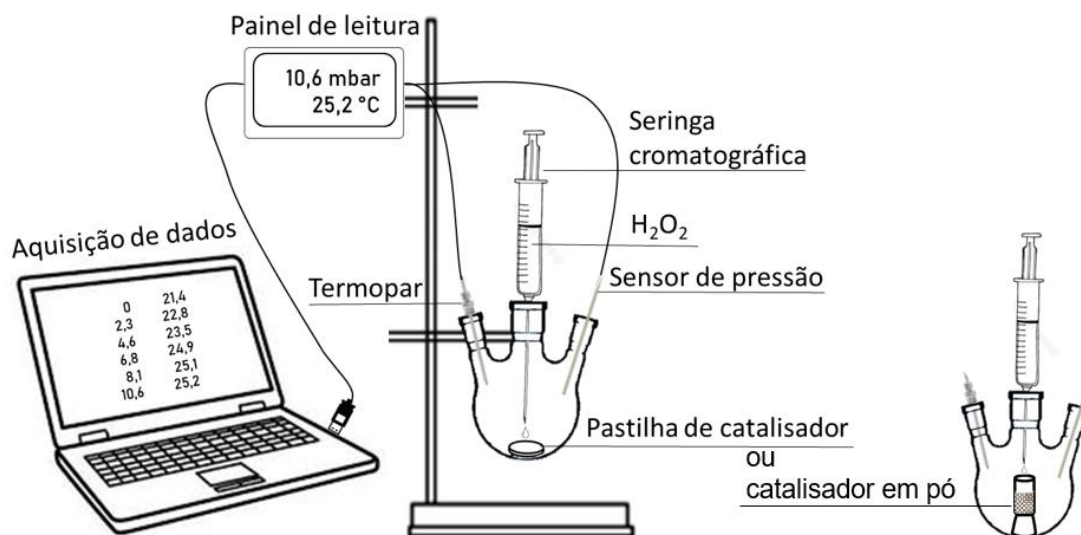
Fonte: Produção da autora.

Para a preparação da pastilha foi pesado 1 g do catalisador em pó calcinado a 500°C e transferido para o molde de aço inox que foi devidamente fechado. Então, o molde foi submetido a compressão com auxílio de uma morsa até não ser possível girar mais a chave da morsa, deste modo, o molde permaneceu durante 5 minutos sob compressão. Após este tempo a compressão foi aliviada e o molde foi retirado da morsa e desmontado para remover a pastilha formada.

Após, foi realizada a secagem em estufa com recirculação forçada de ar a 120°C durante 2 horas. Dessa forma, foi possível obter as pastilhas dos catalisadores mássicos 1:1 de MnBi e MnCo, preparados pelo método poli-ol e calcinados a 500°C, para avaliação através do teste de gota com peróxido de hidrogênio 50 % v/v.

A avaliação para determinação da maior atividade dos catalisadores por meio do teste de gota com peróxido de hidrogênio 50 % v/v (200 volumes) foi realizada por meio de um dispositivo desenvolvido especificamente para este estudo. Através do dispositivo é possível determinar pela pressão inicial e final a quantidade de oxigênio que foi formada e verificar o perfil do aumento da pressão e temperatura, se foi muito reativo, ou pouco reativo, pelo acompanhamento da velocidade da subida da pressão. Portanto, é possível avaliar com maior precisão os diferentes catalisadores e determinar o mais ativo por meio da diferença da quantidade de gás formada. A seguir, na Figura 3.18, é apresentado o desenho esquemático do dispositivo desenvolvido.

Figura 3.18 – Desenho esquemático do dispositivo desenvolvido para a avaliação do teste de gota com peróxido de hidrogênio.



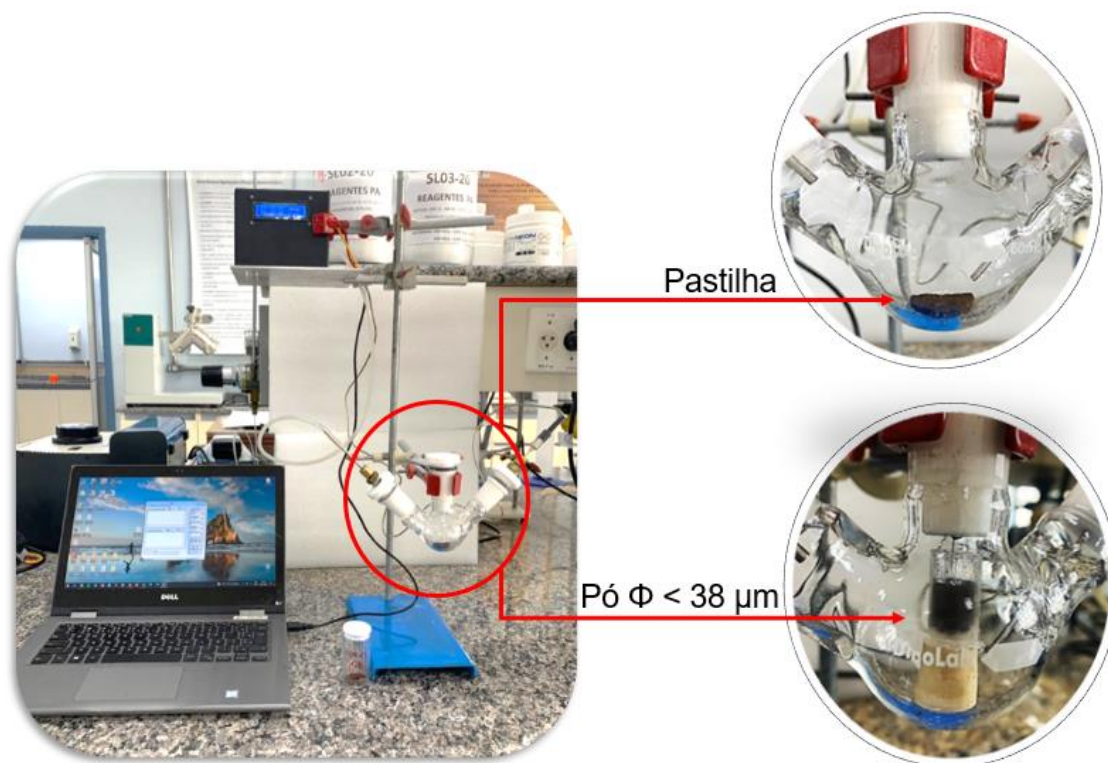
Fonte: Produção da autora.

O dispositivo é constituído por um balão de vidro de três vias de 50 mL, três roscas de vedação em teflon e oring, sendo que a rosca utilizada para injeção dispõe internamente de septo cromatográfico, termopar tipo K, sensor de pressão com limite máximo de



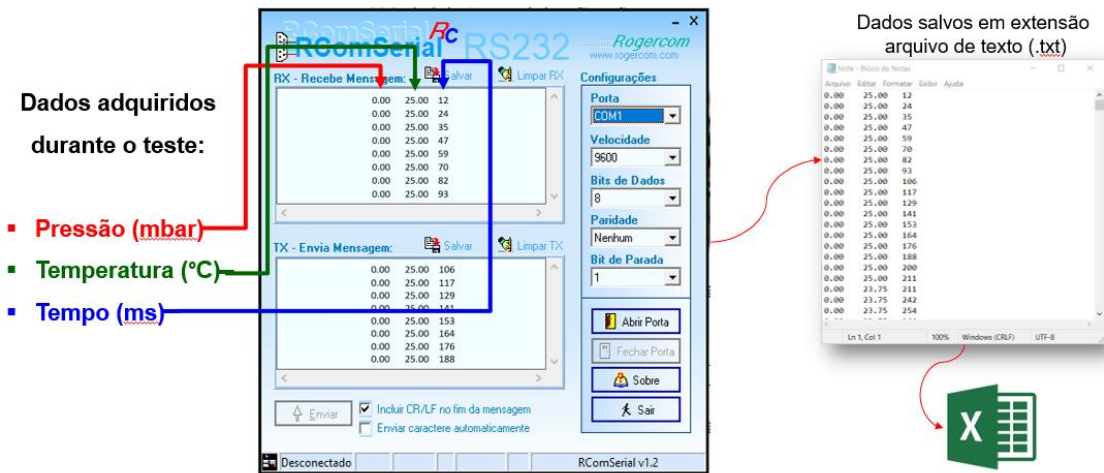
100 mbar, seringa cromatográfica de 50 uL e programa para aquisição dos dados. As fotos deste dispositivo são apresentadas na Figura 3.19 de forma mais detalhada, e a tela do programa de aquisição de dados é apresentada na Figura 3.20.

Figura 3.19 – Fotos do dispositivo desenvolvido para a avaliação do teste de gota com peróxido de hidrogênio.



Fonte: Produção da autora.

Figura 3.20 – Tela do programa de aquisição de dados do dispositivo do teste de gota.

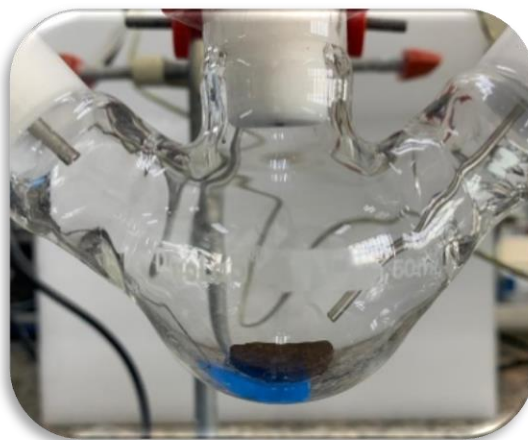


Fonte: Produção da autora.

A gota adicionada de peróxido de hidrogênio em contato com o catalisador irá decompor em gás oxigênio e água e resultará na elevação da pressão e da temperatura dentro do balão. O sensor de sinal e o termopar dispostos nas saídas do balão irão detectar a pressão e a temperatura no decorrer do teste, e o material que decompõe a maior quantidade de gás originará um sinal de pressão com uma curva mais inclinada, e conseqüentemente de temperatura também, uma vez que a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio é exotérmica.

Para a execução do teste de gota uma pastilha de 1 g do catalisador mássico calcinado a 500°C foi disposta no centro do balão (Figura 3.21) com auxílio de uma pinça.

Figura 3.21 – Pastilha posicionada dentro no balão.



Fonte: Produção da autora.

O sistema, então, foi fechado e a porta de comunicação com o programa foi aberta para aquisição dos dados. Rapidamente em seguida, foi injetado o volume de 20  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogênio 50 % v/v, que corresponde a cerca de 4 gotas, com uma seringa cromatográfica de 50  $\mu\text{L}$ . Os sinais de pressão e temperatura foram adquiridos no decorrer do teste, e após a estabilização da pressão e temperatura a porta de comunicação com o programa foi encerrada e os dados gerados foram salvos na extensão de arquivo de texto que não contém formatação, o .txt. Os dados salvos na extensão .txt, foram transferidos para um editor de planilhas e os gráficos das curvas de pressão e temperatura versus o tempo do teste de gota foram gerados.

Testes de gota também foram realizados com o catalisador em pó, granulometria com  $\phi$  inferior a 38  $\mu\text{m}$ , a fim de aumentar a área de contato do sólido com o propelente. Para proceder com os novos testes de gota foram pesados 0,15g do catalisador mássico calcinado a 500°C e transferidos para o balão com auxílio de funil longo de vidro. Em seguida, o procedimento do teste de gota descrito anteriormente foi repetido e realizada a injeção do volume de 20  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogênio 50 % v/v.

### 3.6 Avaliação do melhor catalisador no micropropulsor de 2N

O catalisador mais ativo no teste de gota foi avaliado no micropropulsor de bancada portátil de 2N de empuxo (INPE), Figura 3.22, na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio 90%.

Foram realizados três testes sendo todos os testes com injeção contínua do monopropelente. Os dois primeiros testes foram realizados com controle manual da vazão e o terceiro e último, sem controle dessa vazão, uma vez que, infelizmente, não tínhamos disponível uma eletroválvula.

Figura 3.22 – Sistema micropropulsivo de 2N (INPE).



Fonte: Produção da autora.

As aplicações das leis da mecânica aos micropropulsores demonstram que a força  $E$ , denominada empuxo, a expressão seguinte:

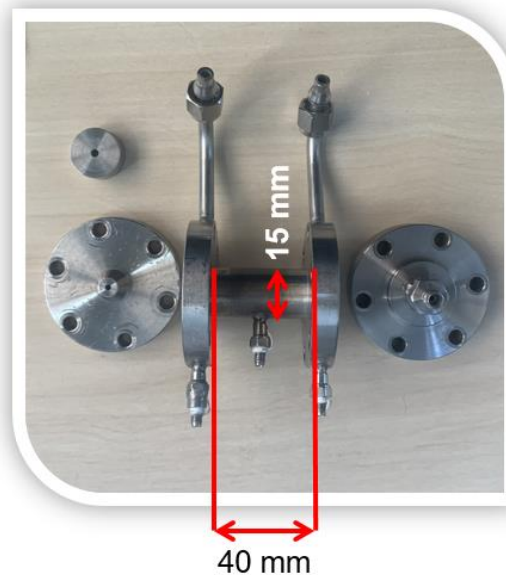
$$E = m \cdot V_e + (P_g - P_a) \cdot A \quad (3.3)$$

onde:

- $m$  é a fluxo mássico na saída da tubeira;
- $V_e$  é a velocidades dos gases;
- $P_g$  é a pressão da câmara;
- $P_a$  é a pressão ambiente;
- $A$  é a sessão transversal na saída da tubeira.

A seguir, na Figura 3.23, é apresentado o propulsor desmontado e a dimensão do leito catalítico para determinação da quantidade de catalisador para ser empregado durante os testes.

Figura 3.23 – Propulsor 2N e o volume do leito catalítico.



Volume do leito catalítico ( $V: \pi.r^2.h$ )  
 **$V = 7,07 \text{ cm}^3$**

Fonte: Produção da autora.

Para realizar os testes no monopropulsor de 2N é necessário utilizar  $\text{H}_2\text{O}_2$  com 90-95% em massa. Esta concentração de peróxido de hidrogênio não é comercializada em escala de laboratório devido à periculosidade de armazenamento e manipulação. A concentração máxima encontrada para fornecimento para laboratórios é 50% v/v, ou seja, 200 volumes.

Portanto, para obter o  $H_2O_2$  com 90-95% em massa é necessário realizar uma etapa de concentração a partir de  $H_2O_2$  50%, devido a esta dificuldade de fornecimento no mercado para escala laboratorial.

- **Concentração de Peróxido de Hidrogênio**

Basicamente a elevação da concentração do  $H_2O_2$  se dá através da secagem do produto pela passagem de um fluxo em contracorrente de ar seco. O INPE de Cachoeira Paulista dispõe de uma unidade concentradora portátil de peróxido de hidróxido, conforme apresentado na Figura 3.24.

Figura 3.24 – Unidade de concentração do peróxido de hidrogênio.

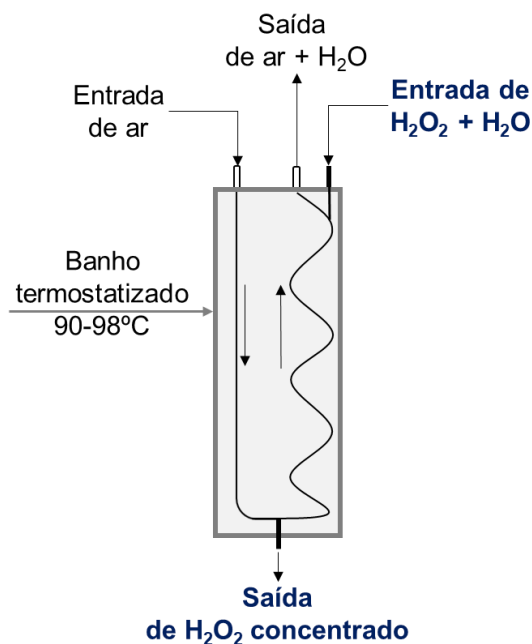


A unidade é constituída de tubos em série na forma de U, em aço inoxidável 316L, os quais estão inseridos em um banho termostaticado com controlador de temperatura, três sopradores de ar com filtros e inversores de frequência para o controle do fluxo de Através de uma bomba peristáltica o  $H_2O_2$  é injetado em cada tubo, então o material é arrastado



pelo fluxo de ar quente pelo sistema de condensação, resultando em  $\text{H}_2\text{O}_2$  com concentração mais elevada. A Figura 3.25 apresenta o desenho esquemático da unidade de concentração.

Figura 3.25 – Desenho esquemático da unidade de concentração do peróxido de hidrogênio.



Fonte: Produção da autora.

Como a concentração de partida do  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi de 50% v/v (Figura 3.26), foram realizadas duas etapas de concentração. A primeira etapa de concentração consistiu na concentração do  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 50% para 70%. Na segunda etapa, foi realizada a concentração a partir do  $\text{H}_2\text{O}_2$  70% para 90-95%.

Figura 3.26 – Peróxido de hidrogênio de partida, 50% v/v.



Fonte: Produção da autora.

A determinação da concentração do peróxido de hidrogênio durante a concentração é realizada através da medição após a coleta na saída do concentrador, empregando densímetro e uma tabela da concentração versus temperatura de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Figura 3.27).

Figura 3.27 – Determinação da concentração do peróxido de hidrogênio.



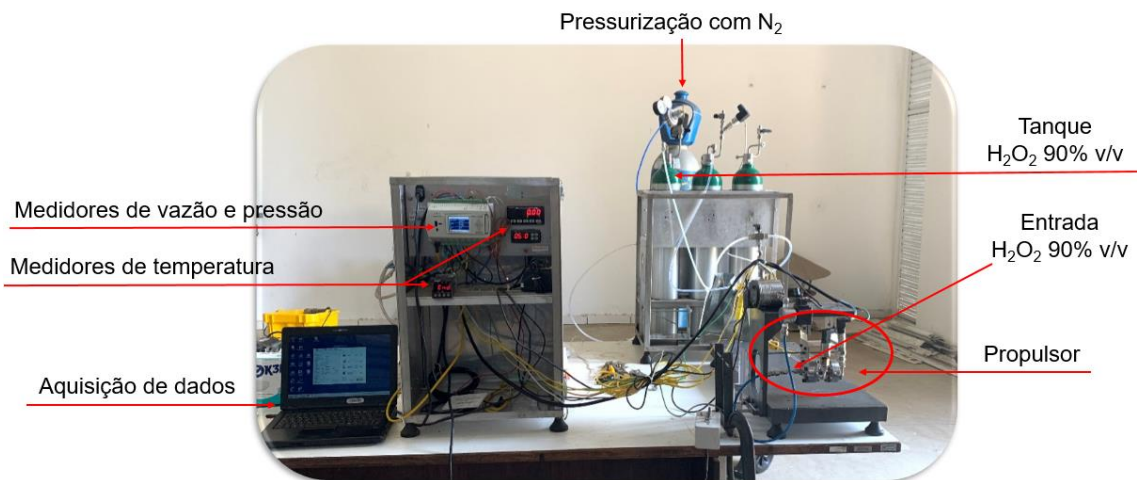
Fonte: Produção da autora.



▪ **Teste no micropropulsor de 2N**

Com a escolha da melhor combinação de metais, foram preparados os catalisadores suportados em alumina pelo método incipiente polioli (DEG) e pelo método aquoso-incipiente. A seguir, na Figura 3.28, é apresentada a bancada de teste.

Figura 3.28 – Bancada de teste empregado no presente trabalho - sistema micropropulsivo de 2N.



Fonte: Produção da autora.

Nos três testes, foram carregados 6g de catalisador suportado, na forma de partículas esferoidais, uma única vez para cada tipo de catalisador. Essa massa de 6g foi definida em função do volume da câmara catalítica do propulsor. A seguir, na Figura 3.29, é apresentado a foto do carregamento do catalisador e da tela com abertura de 0,5 mm utilizada nas extremidades da câmara do propulsor para evitar que o catalisador se desloque, uma vez que o diâmetro médio do catalisador é de 0,8 mm.

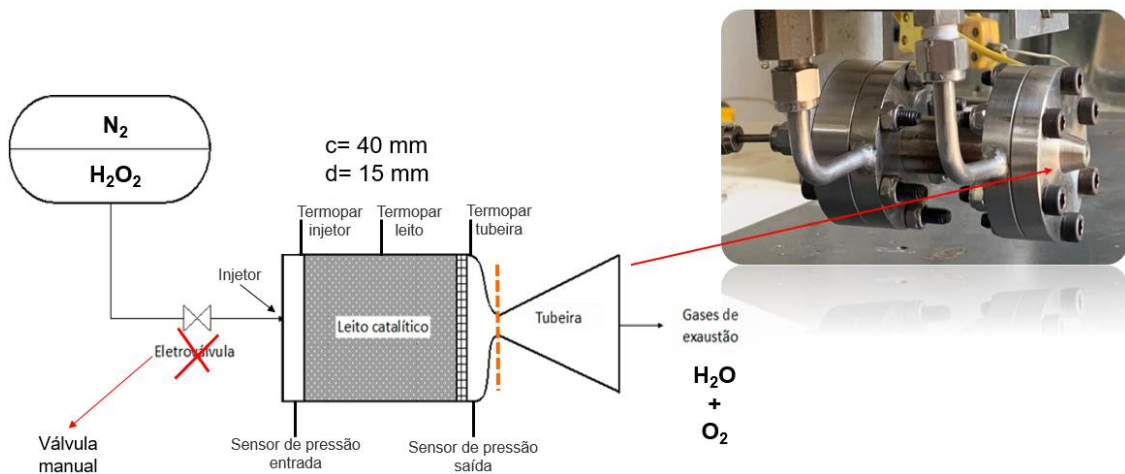
Figura 3.29 – Carregamento do catalisador e tela.



Fonte: Produção da autora.

Nesse trabalho, o sistema micropropulsivo (Figura 3.30) não teve disponível o controle de vazão por uma eletroválvula, ou seja, a alimentação do peróxido de hidrogênio foi realizada com auxílio de uma válvula manual para que a vazão de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fosse aproximadamente 2,00 g/s.

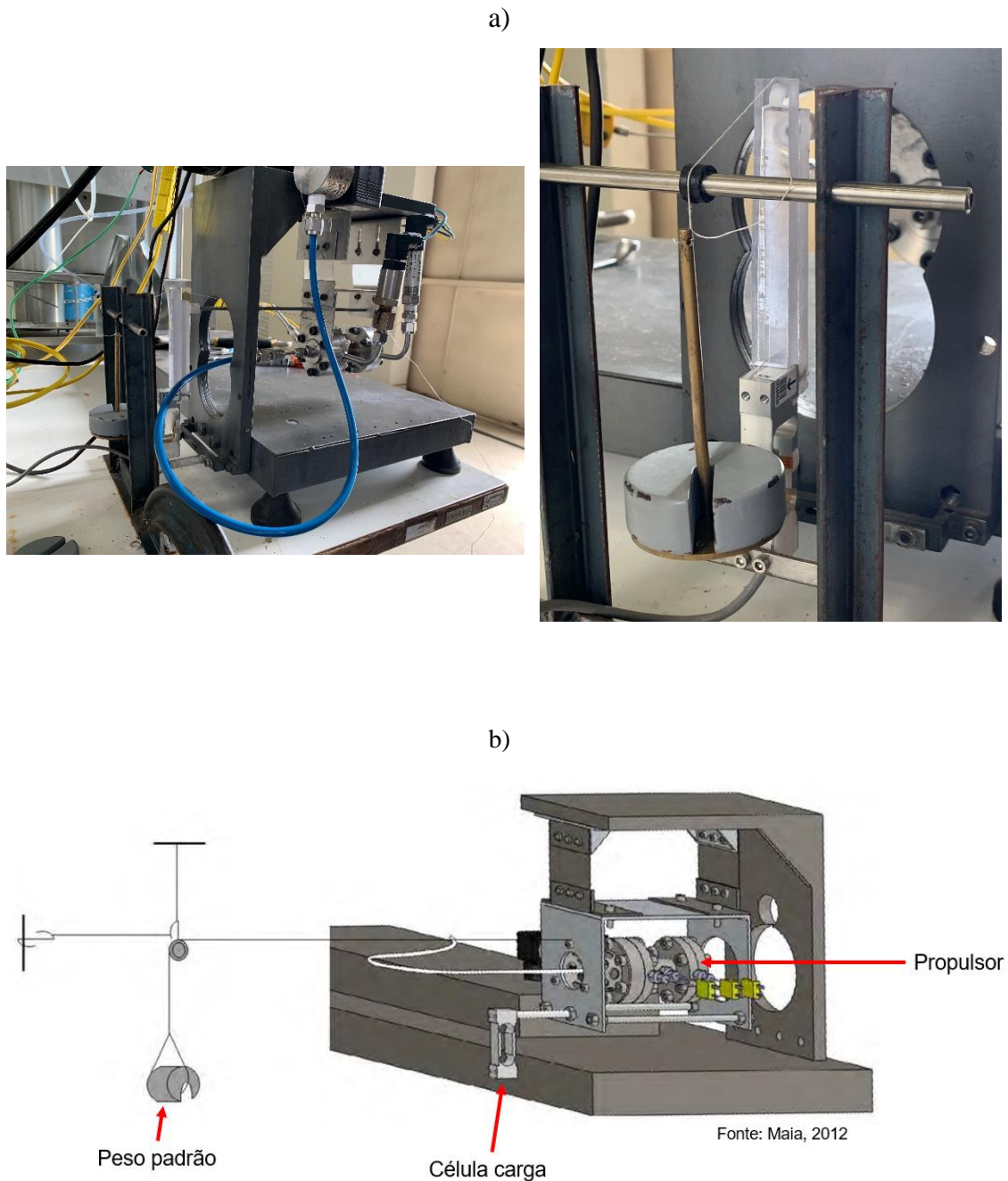
Figura 3.30 – Desenho esquemático do sistema micropropulsivo e foto do propulsor de 2N.



Fonte: Produção da autora.

Após a montagem do propulsor na bancada de teste é realizado a calibração do empuxo, utilizando pesos calibrados, conforme apresentados nas Figuras 3.31 a) e b).

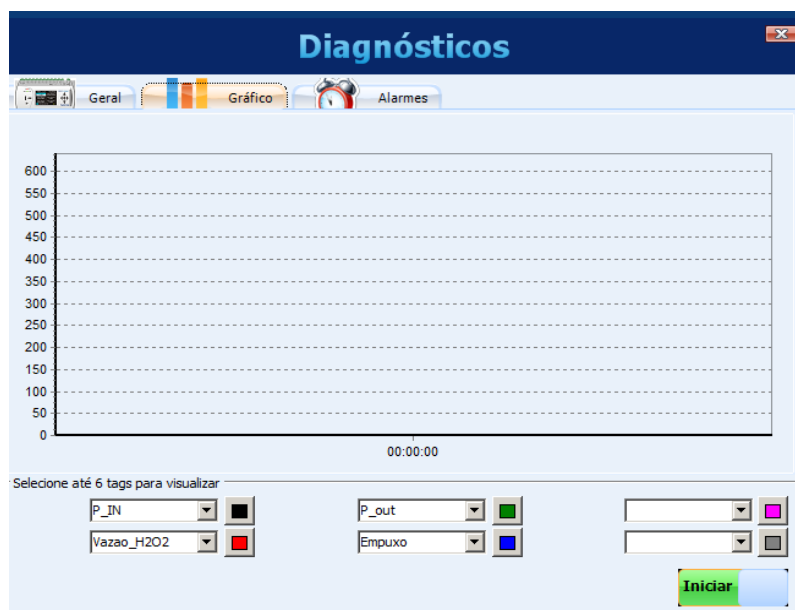
Figura 3.31 – Fotos e desenho esquemático do sistema de calibração da célula de carga - empuxo.



Fonte: a) Produção da autora. b) Maia (2012).

Com relação ao sistema de aquisição de dados, apresenta na Figura 3.32 as telas do programa utilizado para a captura dos dados.

Figura 3.32 – Programa utilizado para captura dos dados.



Fonte: Produção da autora.

Os dados monitorados foram os seguintes: pressões de entrada e saída da câmara, temperaturas do leito catalítico e da tubeira, empuxo e vazão do propelente.

#### **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Conforme descrito anteriormente, foram preparadas aluminas com agentes modificadores de textura (Si e B) para maximizar as propriedades texturais e mecânicas do suporte; após conformação mecânica os extrudados foram submetidos à etapa de esferoidização para obtenção de esferas do suporte; foram realizados testes tanto com os extrudados secos e também calcinados para efeito de comparação do tempo necessário visando o maior rendimento de material. Enquanto os suportes eram submetidos à etapa de esferoidização para na sequência serem submetidos à etapa de impregnação empregando os métodos aquoso e DEG, foram realizadas preparações de catalisadores mássicos via método poliol com a combinação dos elementos da fase ativa, MnCo, MnBi, CoBi e NiMo a fim de iniciar os testes de gota e assim definir a melhor combinação de catalisadores para a preparação do catalisador suportado. Os catalisadores mássicos foram submetidos a testes exploratórios de gota a partir da câmara de alta velocidade, por ser um experimento qualitativo. Foi desenvolvido especificamente para este trabalho um dispositivo para a realização de testes de gota de forma quantitativa, na sua versão final contendo sensores de pressão e temperatura. Após aperfeiçoamento do dispositivo e da aquisição de dados foram realizados testes de gota utilizando peróxido de hidrogênio 50% v/v. No caso do catalisador mássico com o melhor resultado, ou seja, mais ativo e com menor tempo de início da subida da pressão até atingir a pressão máxima na decomposição do peróxido de hidrogênio, os elementos constituintes foram selecionados para compor a fase ativa dos catalisadores suportados preparados tanto pelo método aquoso como poliol. Foram preparados catalisadores com concentrações diferentes a fim de obter um material com a maior proporção possível de fase ativa; inicialmente estes catalisadores foram submetidos ao teste de gota com a câmara de alta velocidade com peróxido de hidrogênio concentrado a 90% e por fim, foram avaliados no micro propulsor de 2N.

São apresentados neste item os resultados das caracterizações dos materiais obtidos em cada uma das etapas, assim como a discussão desses resultados.

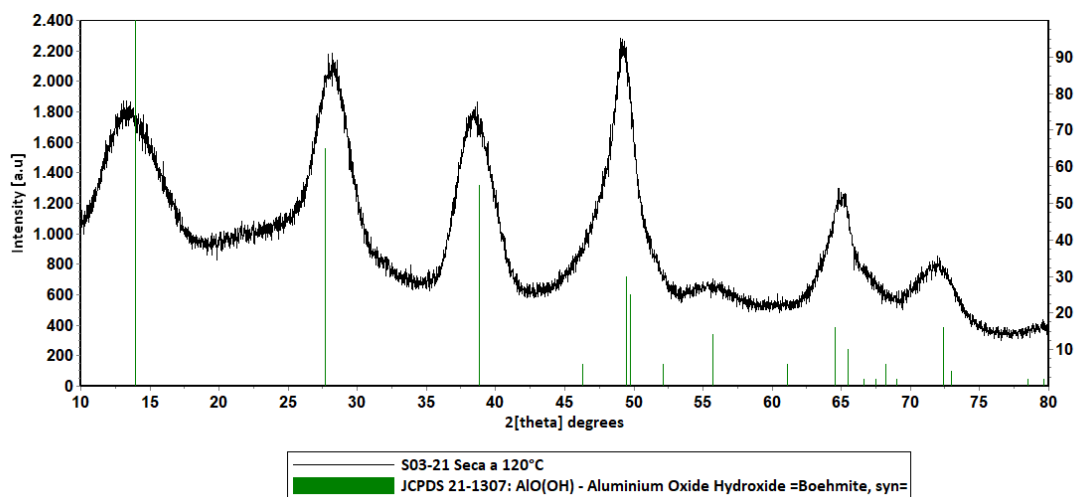
## 4.1 Preparação de catalisadores

### 4.1.1 Suporte do catalisador

Foram preparados dois tipos de suportes de alumina para os catalisadores, o primeiro precursor de hidróxido de alumínio contendo 6% em  $\text{SiO}_2$  e o segundo precursor de hidróxido de alumínio contendo 6% em  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Ambos os materiais após secagem a  $120^\circ\text{C}$  foram calcinados a temperaturas de  $600^\circ\text{C}$  e a  $900^\circ\text{C}$ .

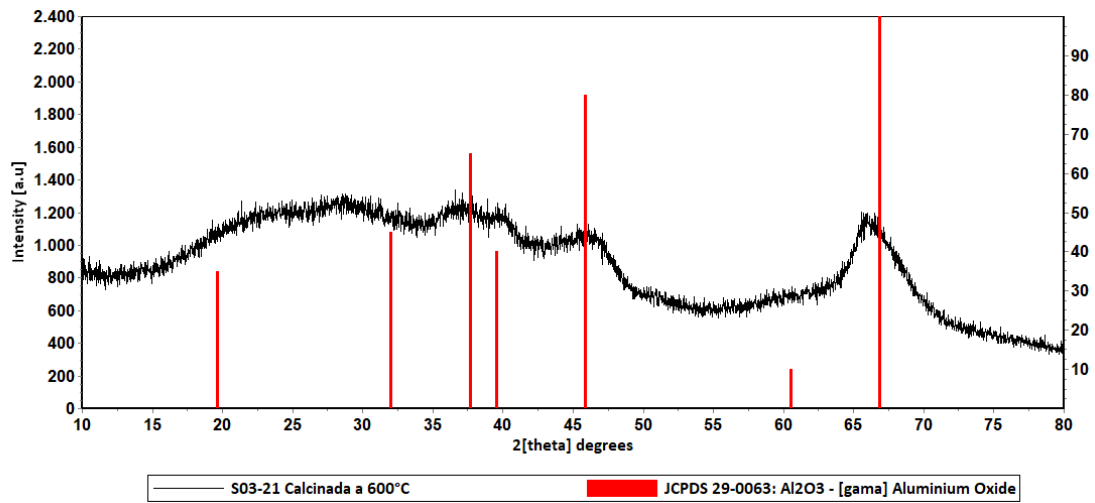
A partir das análises de difratometria de raios X apresentadas nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, pode-se observar, no caso da adição de silício, a formação de uma boemita e de uma gama alumina, respectivamente, após secagem a  $120^\circ\text{C}$ , calcinação a  $600^\circ\text{C}$  e a  $900^\circ\text{C}$ , pouco cristalinas. A ausência de outras fases cristalinas indica uma boa dispersão do elemento silício na matriz da alumina, ou seja, não apresentado uma estrutura cristalina desse elemento organizada a longas distâncias.

Figura 4.1 – Difratoograma típico do hidróxido de alumínio com Si após secagem a  $120^\circ\text{C}$ .



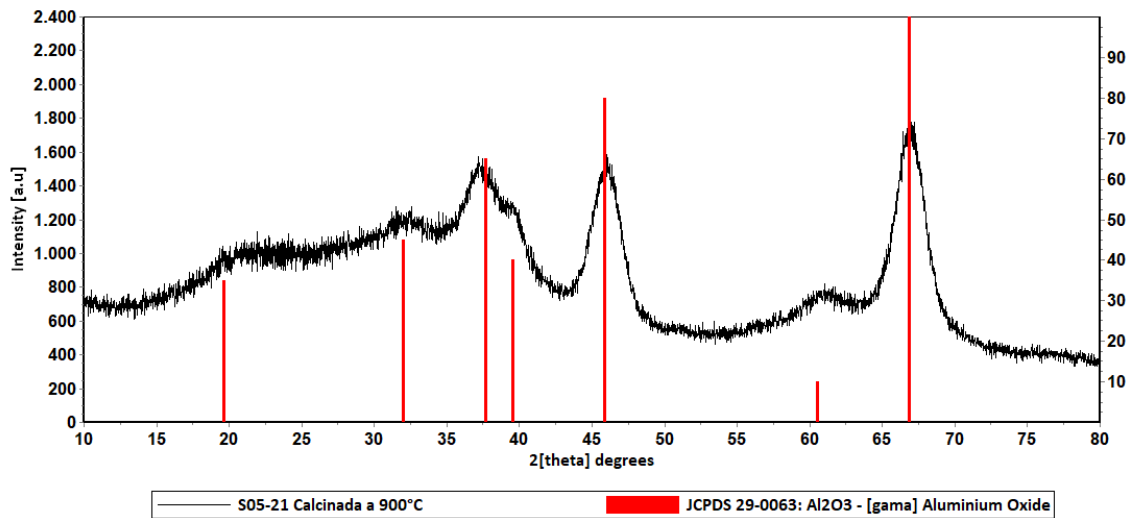
Fonte: Produção da autora.

Figura 4.2 – Difratoograma típico da alumina com Si após calcinação a 600°C.



Fonte: Produção da autora.

Figura 4.3 – Difratoograma típico da alumina com Si após calcinação a 900°C.

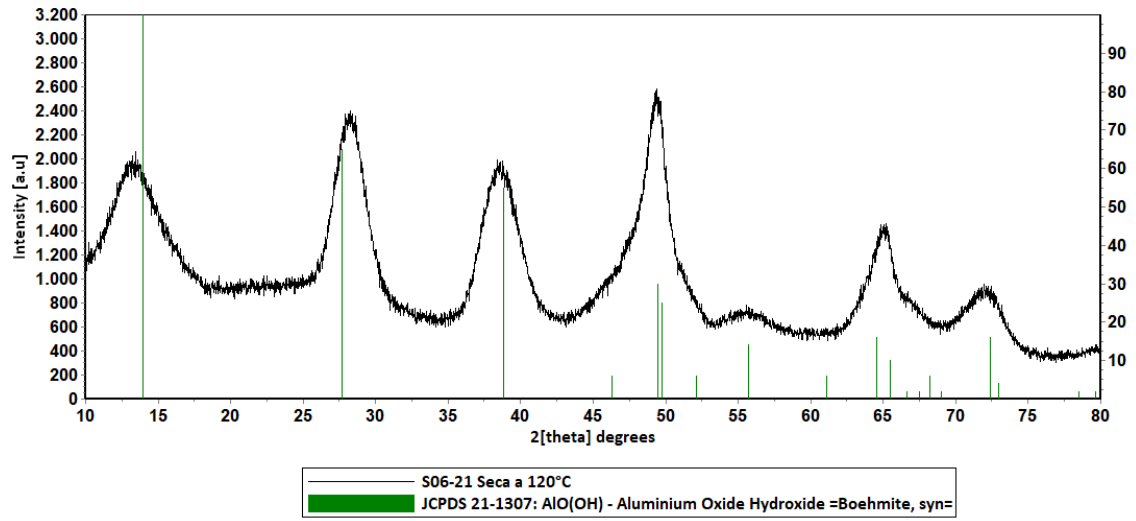


Fonte: Produção da autora.

No caso da síntese do hidróxido precursor da alumina com substituição do silício pelo aditivo boro, os resultados obtidos por difratometria de raios X, Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, indicam também a formação de uma boemita e de uma gama alumina, após calcinação a 600°C e a 900°C, com baixos graus de orientação cristalina.

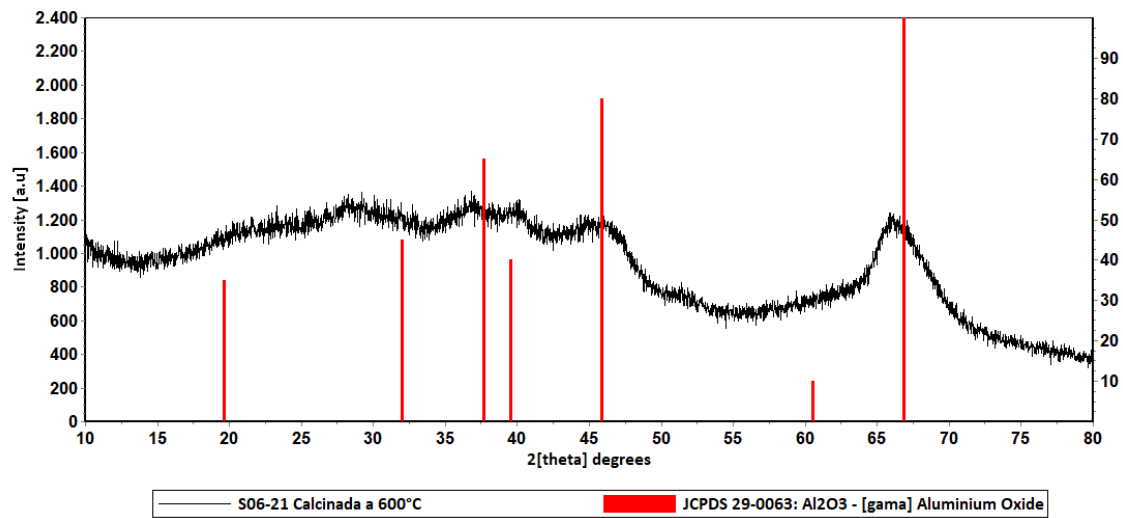


Figura 4.4 – Difratoograma típico do hidróxido de alumínio com B após secagem a 120°C.



Fonte: Produção da autora.

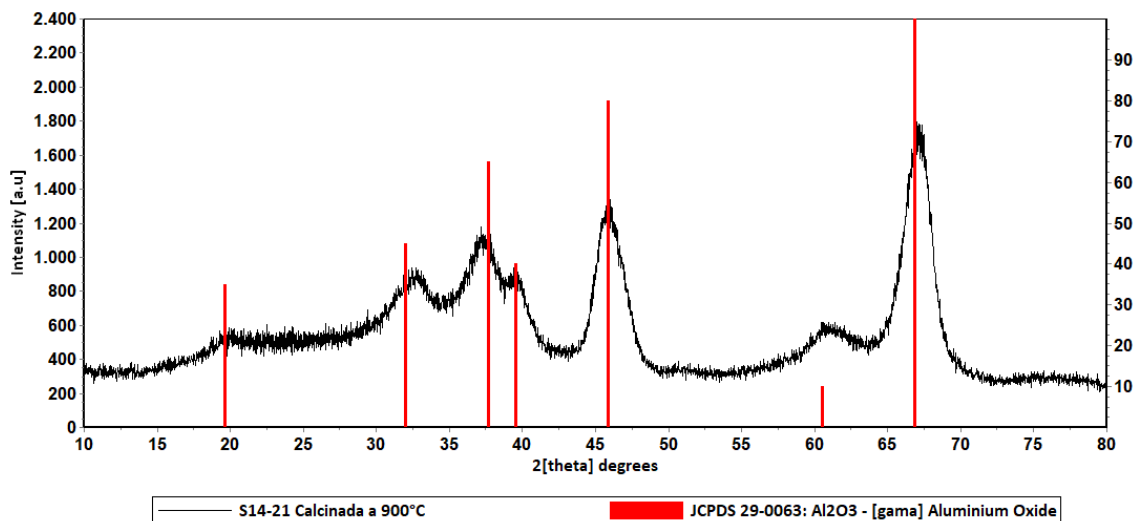
Figura 4.5 – Difratoograma típico da alumina com B após calcinação 600°C.



Fonte: Produção da autora.



Figura 4.6 – Difratoograma típico da alumina com B após calcinação 900°C.



Fonte: Produção da autora.

A Tabela 4.1 apresenta, a seguir, os valores das propriedades texturais, obtidos a partir da técnica de volumetria de nitrogênio (BET), da gama-alumina preparada contendo os aditivos Si e B, após calcinação a 600°C e a 900°C.

Tabela 4.1 – Propriedades texturais das sínteses sem aditivo e contendo os aditivos Si ou B após calcinação a 600°C e a 900°C.

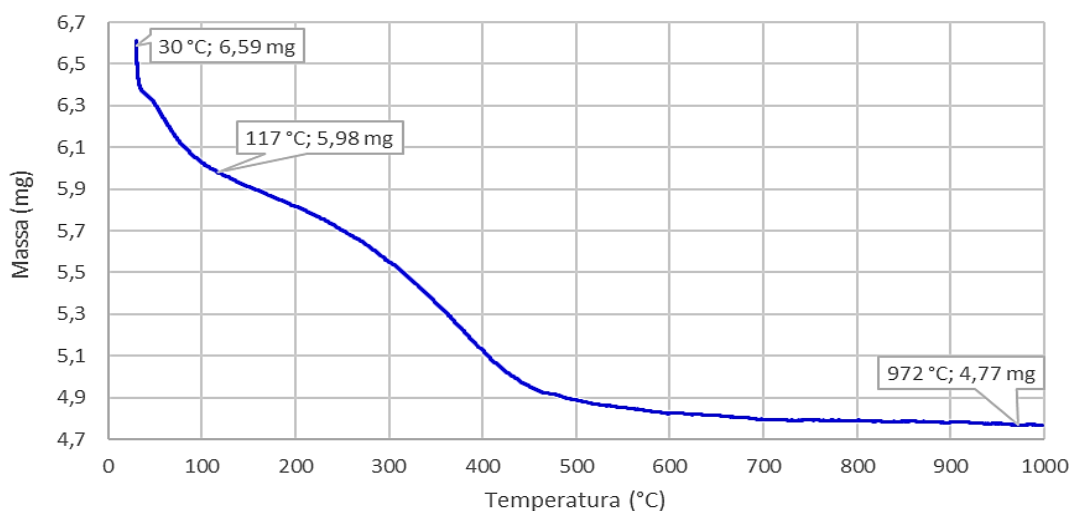
	<b>Suporte</b>	<b>T calcinação (°C)</b>	<b>AE (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>VP (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>Processo tradicional</b>	<b>Sem aditivos</b>	600	218 ±14	0,45
		<b>900</b>	<b>133 ±5</b>	<b>0,41</b>
<b>Processo alternativo</b>	<b>Si</b>	600	346 ±8	0,97
		<b>900</b>	<b>253 ±2</b>	<b>0,85</b>
<b>Processo alternativo</b>	<b>B</b>	600	290 ±4	0,84
		<b>900</b>	<b>160 ±5</b>	<b>0,69</b>
<b>Al formatada (grãos esferoidais)</b>	<b>Trabalho LABCP</b>	<b>900</b>	<b>94</b>	<b>-</b>

Fonte: Produção da autora.

Os resultados obtidos a partir da volumetria de nitrogênio (BET) deixam evidentes os valores superiores das propriedades texturais da alumina preparada com o agente modificador de textura contendo Si, para ambas temperaturas de calcinação, em comparação com a alumina contendo B, assim como da alumina preparada sem aditivo, cujos valores se encontram entre 200 e 250 m<sup>2</sup>/g e volume de poros na ordem de 0,5 cm<sup>3</sup>/g.

A seguir são apresentados os gráficos de termogravimetria obtidos para os hidróxidos de alumínio: sem agente modificador de textura (Figura 4.7), com Si. (Figura 4.8) e com B (Figura 4.9), respectivamente, bem com os dados das análises Tabelas 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5.

Figura 4.7 – Gráficos de termogravimetria do hidróxido de alumínio sem agente modificador de textura.



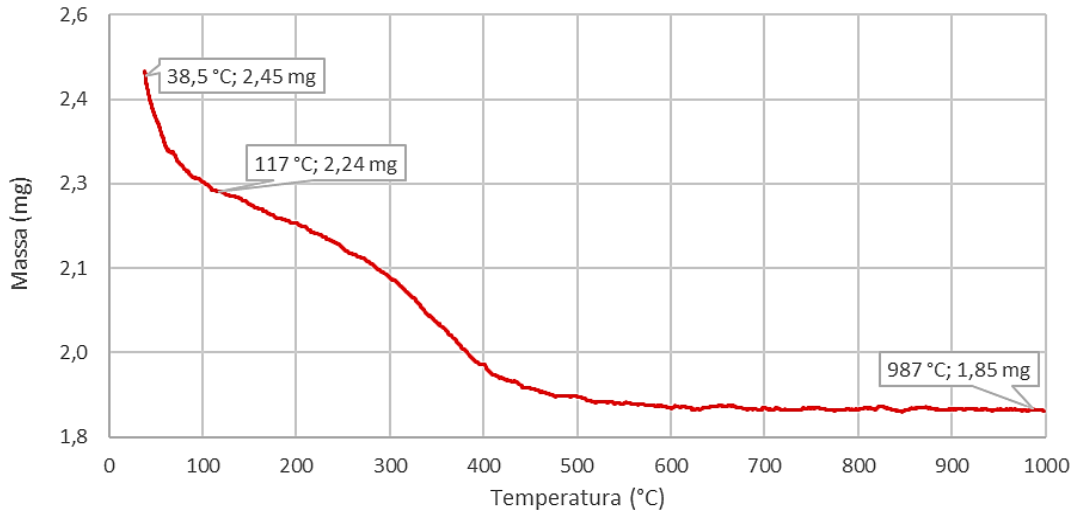
Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.2 – Dados da análise termogravimétrica do hidróxido de alumínio sem modificador de textura.

Faixa temperatura (°C)	Δm (mg)
117- 972	1,21

Fonte: Produção da autora.

Figura 4.8 – Gráficos de termogravimetria do hidróxido de alumínio com Si.



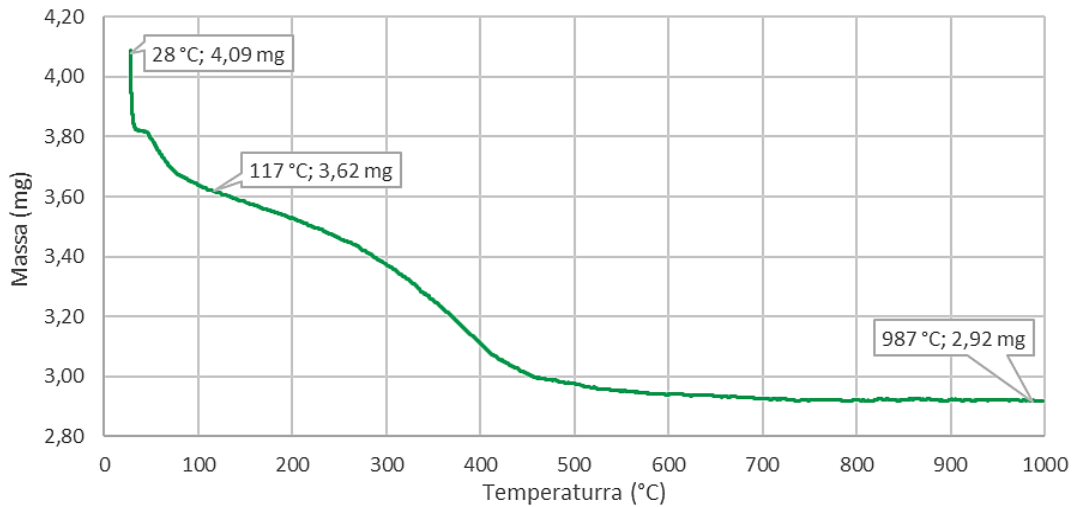
Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.3 – Dados da análise termogravimétrica do hidróxido de alumínio com Si.

Faixa temperatura (°C)	$\Delta m$ (mg)
117- 972	1,04

Fonte: Produção da autora.

Figura 4.9 – Gráficos de termogravimetria do hidróxido de alumínio com B.



Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.4 – Dados da análise termogravimétrica do hidróxido de alumínio com B.

<b>Faixa temperatura (°C)</b>	<b><math>\Delta m</math> (mg)</b>
<b>117- 972</b>	<b>1,16</b>

Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.5 – Comparação das perdas de água molecular a partir da análise termogravimétrica do hidróxido de alumínio sem agente modificador de textura e dos hidróxidos de alumínio com Si e com B.

<b>Alumina</b>	<b>Faixa temperatura (°C)</b>	<b><math>\Delta m</math> (mg)</b>
<b>Sem aditivos</b>	117- 972	1,21
<b>Si</b>	117- 972	1,04
<b>B</b>	117- 972	1,16

Fonte: Produção da autora.

As termogravimetrias dos hidróxidos de alumínio sem e com os agentes modificadores de textura, Si e B, apresentam a perda de massa do material até a temperatura de 1000°C. O hidróxido de alumínio contendo Si apresentou uma perda de massa menor em relação aos hidróxidos de alumínio sem agente modificador de textura e contendo B, indicando uma maior estabilidade térmica deste suporte, podendo ser atribuído a uma maior inserção do Si na estrutura da alumina. O hidróxido de alumínio contendo B resultou no material com a maior delta de perda de massa. Não foi observada diferença de temperaturas para cada perda de água.

Na etapa de moldagem, conforme apresentado no fluxograma da Figura 3.3, foi proposto como alternativa ao processo convencional de dispersão do hidróxido de alumínio um novo processo empregando excesso do volume do agente dispersante.

Para o hidróxido de alumínio contendo o elemento B não foi possível realizar a peptização por este novo processo, uma vez que ocorreu a formação de um gel impossibilitando realizar a etapa de filtração para remover o excesso do agente dispersante, portanto, para

este tipo de hidróxido de alumínio foi realizado o processo tradicional incipiente com o agente dispersante ácido nítrico 1,5 %.

Mas, para o hidróxido de alumínio contendo o elemento Si foi possível aplicar com sucesso o novo processo proposto neste trabalho, de realizar a dispersão com o emprego de um excesso do volume do agente dispersante, no caso o ácido oxálico 1,5%. A Figura 4.10 apresenta o material após conformação mecânica através da técnica de extrusão.

Figura 4.10 – Hidróxido de alumínio após secagem a 120°C com modificador de textura Si.



Fonte: Produção da autora.

A massa de 60 g de hidróxido precursor, para realizar a moldagem dos extrudados cilíndricos, resultou na massa final de extrudados secos a 120°C de aproximadamente 52 g.

A Tabela 4.6 apresenta os valores das propriedades texturais, obtidos a partir da técnica de volumetria de nitrogênio (BET) e mecânicas dos pellets de alumina contendo os aditivos Si e B, após calcinação a 600°C e a 900°C.

Tabela 4.6 – Propriedades texturais e mecânicas dos pellets obtidos após moldagem em excesso com ácido oxálico 1,5% para o material contendo Si e moldagem incipiente com ácido nítrico 1,5% da síntese contendo o aditivo B, calcinados a 600°C e a 900°C.

Peptização	Hidróxido de alumínio	T <sub>calцинаção</sub> (°C)	AE (m <sup>2</sup> /g)	VP - P/P0 0,95 (cm <sup>3</sup> /g)	RM (N/mm)
Excesso	com Si	600	277 ±4	0,73	13 ±5
		900	209 ±2	0,66	10 ±3
Incipiente	com B	600	275 ±3	0,61	26 ±9
		900	150 ±2	0,60	21 ±6

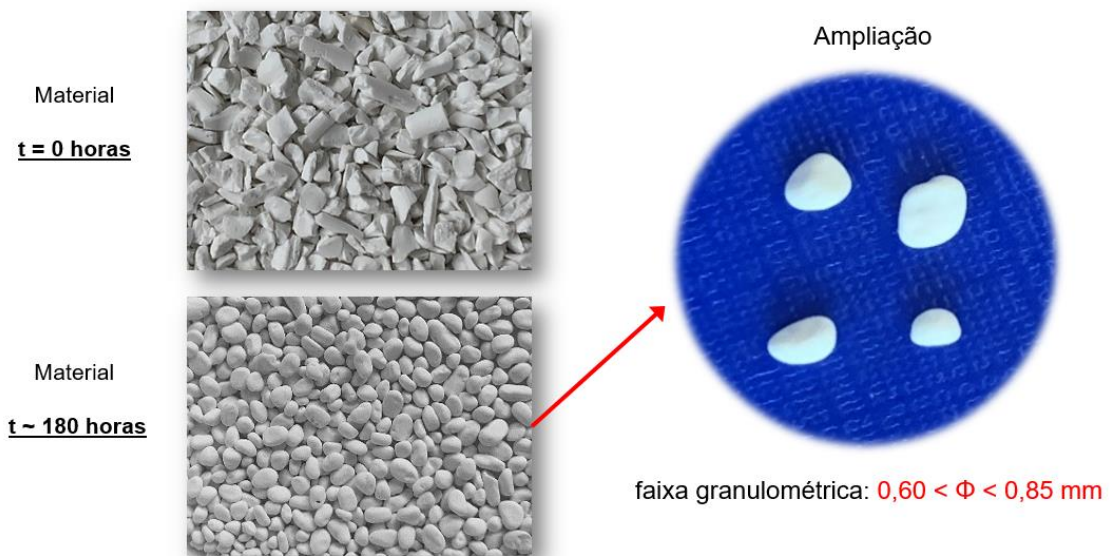
Fonte: Produção da autora.

Os resultados de área específica para ambos os materiais calcinados a 600°C, contendo Si e B, apresentaram praticamente o mesmo valor de aproximadamente 276 m<sup>2</sup>/g, para o volume de poros o extrudado contendo Si apresenta um valor 20% superior ao extrudado contendo B. Para os materiais calcinados a 900°C a diferença no volume de poros diminui para 10%, porém é observado um valor superior significativo no resultado de área específica para o material contendo Si, com média de 209 m<sup>2</sup>/g, em comparação ao material contendo B, com média 150 m<sup>2</sup>/g. Porém, nos resultados das propriedades mecânicas ficam evidentes, tanto para calcinações a 600°C e a 900°C, a superioridade dos extrudados de alumina contendo B, com valores acima de 20 N/mm de resistência mecânica, enquanto nos extrudados de alumina contendo Si permanecem na faixa de 10-13 N/mm de resistência mecânica. Devido a maior porosidade da alumina contendo Si, é de se esperar que o material apresente menor resistência mecânica em relação a alumina contendo B que possui valores menores da porosidade. Após a etapa de moldagem, os pellets de hidróxido de alumínio após secagem a 120°C foram submetidos à etapa de esferoidização. Em fenômenos de transportes, em um leito de partículas a fluidização é a condição quando um fluido atravessa um leito de partículas e adquire velocidade suficiente para suportar as partículas sem arrasta-las, criando uma condição de turbulência, de tal forma que a força de atrito entre o fluido e as partículas irá fazer com que as partículas se tornem esferoidais.

A seguir, são apresentados os resultados dos testes preliminares de otimização desta etapa, realizados antes da esferoidização de todo material conformado, afim de obter o melhor rendimento de partículas esferoidais na faixa granulométrica entre 0,60 e 0,85 mm, realizados para o suporte contendo Si.

No primeiro teste para determinação do tempo necessário para se obter as partículas esferoidais, foram utilizados, aproximadamente 10 g de extrudados de hidróxido de alumínio seco a 120°C e quebrados na faixa entre 1,0 a 1,4 mm, os quais foram transferidos para o fluidizador. Antes de iniciar a esferoidização, foi realizado o registro fotográfico do aspecto físico do material para efeito de comparação ao longo do processo. A Figura 4.11 a seguir apresenta a evolução do aspecto do material ao longo de 182 horas.

Figura 4.11 – Aspecto visual antes, durante e após a etapa de esferoidização de hidróxido de alumínio contendo Si.



Fonte: Produção da autora.

Após 182 horas o material apresentou o aspecto de esferoides, sendo este o tempo necessário para obter as partículas esferoidais de hidróxido de alumínio, o material final obtido entre 0,6 mm e 0,85 mm foi de 1,42g, ou seja, 14,2% do material inicial.

O segundo teste consistiu na comparação do rendimento da esferoidização dos extrudados desse hidróxido de alumínio seco a 120 °C e dos resultantes extrudados da alumina

calcinada a 600 °C, com o mesmo tempo de esferoidização, 182 horas. A seguir, são apresentados os dados e fotos (Figuras 4.12 e 4.13) obtidos na realização deste teste.

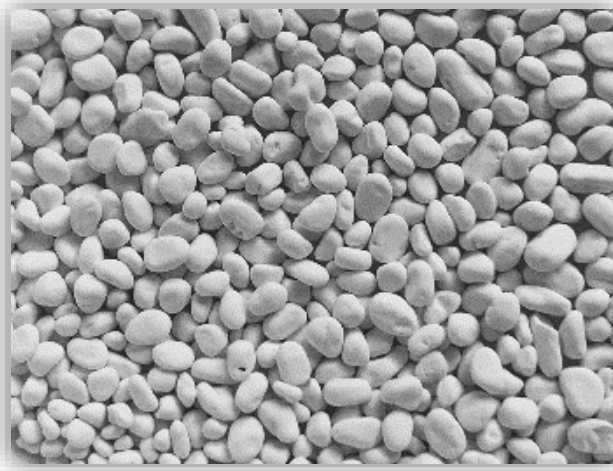
Primeiro teste:

Extrudados de hidróxido de alumínio com o aditivo Si seco a 120 °C

Massa inicial: 10 g (com diâmetro maior que 0,6 mm)

Massa final: entre  $0,60 < \Phi < 0,85$  mm: 1,45 g (rendimento de 14,5%).

Figura 4.12 – Hidróxido de alumínio com o aditivo Si seco a 120°C após 182 h no fluidizador.



Fonte: Produção da autora.

Segundo teste:

Extrudados da alumina contendo o aditivo Si calcinada a 600 °C

Massa inicial: 10 g (com diâmetro maior que 0,6 mm)

Massa final: entre  $0,60 < \Phi < 0,85$  mm: 0,58 g (rendimento de 5,8%).



Figura 4.13 – A Alumina contendo Si calcinada a 600°C após 182 h no fluidizador.



Fonte: Produção da autora.

Após 182 horas para cada material no fluidizador, o que obteve melhor rendimento na faixa desejada entre 0,6 mm e 0,85mm foi o hidróxido de alumínio seco a 120°C, além de estar com aspecto mais pronunciado de partículas esféricas. Portanto, decidiu-se seguir a esferoidização utilizando os extrudados de hidróxido de alumínio contendo Si.

Como mencionado anteriormente, todos os testes apresentados acima foram realizados com os extrudados oriundos da síntese do precursor da alumina contendo o agente modificador de textura Si.

Em seguida, foram iniciados os testes de esferoidização com os extrudados obtidos da síntese do precursor da alumina contendo o agente modificador de textura B, porém, logo no primeiro teste para determinação do tempo necessário para se obter as partículas esferoidais, ao atingir o mesmo tempo de 182 horas de esferoidização do teste realizado com o extrudado de hidróxido contendo Si, o material contendo B não apresentou a forma de partículas esferoidais, conforme apresentado na Figura 4.14. Ou seja, seria necessário muito tempo maior para alcançar a forma final desejada, provavelmente ocasionado pelo valor superior da resistência mecânica deste material, como apresentado anteriormente na Tabela 4.6.

Figura 4.14 – Hidróxido de alumínio com o aditivo B seco a 120°C após 182 h no fluidizador.



Fonte: Produção da autora.

Como ainda era necessário esferoidizar todo o material para preparo da etapa de impregnação, devido ao tempo limitado de janela de experimentos decidiu-se empregar o material oriundo dos métodos de síntese e moldagem do hidróxido de alumínio modificado com Si para ser impregnado com maiores teores de metal da fase ativa.

#### **4.1.2 Catalisador**

Concomitante a etapa de esferoidização foram realizadas preparações iniciais de catalisadores do tipo mássico com a razão molar 1:1 pelo método polioliol, contendo as combinações das fases ativas, MnCo, MnBi, CoBi e NiMo, a fim de iniciar os testes de gota e assim definir a melhor combinação de catalisadores para a preparação do catalisador suportado, assim que o material fosse todo esferoidizado.

Os valores das propriedades texturais dos catalisadores mássicos preparados pelo processo polioliol contendo as fases ativas com razão molar (1:1), após calcinação a 500°C, são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Propriedades texturais dos catalisadores mássicos obtidos pelo processo polioliol com razão molar (1:1), após calcinação a 500°C.

<b>Catalisador mássico</b>	<b>AE (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>VP - P/P0 0,95 (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>MnCo</b>	48	0,14
<b>MnBi</b>	10	0,03
<b>CoBi</b>	29	0,08
<b>NiMo</b>	36	0,11

Fonte: Produção da autora.

O catalisador mássico contendo a fase ativa MnCo apresenta o maior valor de área específica e volume de poros (48 m<sup>2</sup>/g e 0,14 cm<sup>3</sup>/g) seguido em ordem decrescente dos catalisadores mássicos NiMo, CoBi e MnBi (10 m<sup>2</sup>/g e 0,03 cm<sup>3</sup>/g).

Na etapa de preparação dos catalisadores suportados decidiu-se empregar o material oriundo dos métodos de síntese e moldagem do hidróxido de alumínio modificado com Si para ser impregnado com maiores teores de metal da fase ativa.

Para o preparo do volume final da solução impregnante foi realizada a determinação do wet point com água e polioliol (DEG) dos extrudados de alumina contendo Si calcinados a 900°C. A seguir, a Figura 4.15 e a Tabela 4.8, apresentam os resultados obtidos tanto para a água como também para o polioliol (DEG).

Figura 4.15 – Extrudados após teste de wet point.

**Wet point com água**



**Wet point com DEG**



Fonte: Produção da autora.

A Figura 4.15 confirma, pela observação visual, a uniformidade da coloração dos extrudados, sem apresentar excesso dos solventes.

A seguir, a Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos para três testes para cada tipo de wet point.

Tabela 4.8 – Valores do wet point para água e DEG.

<i>n. teste</i>	<i>Wet point em água (mL/g)</i>	<i>Wet point em DEG (mL/g)</i>
1	0,99	0,71
2	1,03	0,78
3	0,96	0,65
Média	0,99 ±0,04	0,71 ±0,07

Fonte: Produção da autora.

Os valores médios do wet point obtidos para os extrudados da alumina contendo Si foram de 0,99 mL/g para água e 0,71 mL/g do poliol DEG e, com bases nestes valores foi calculado o volume da solução impregnante para o procedimento ocorrer da forma incipiente, sem excesso da solução sobre o suporte.

A partir dos resultados dos testes de gota realizados com os catalisadores suportados e mássicos e que serão apresentados no próximo item, ficou evidente que o melhor catalisador é o que contém a fase ativa MnCo. Com isso, foram preparados catalisadores suportados na alumina contendo Si, com auxílio de dois métodos de impregnação, incipiente aquoso e incipiente poliol (DEG), visando a deposição de maiores teores da fase ativa. Os teores de fase ativa foram os seguintes: 10%, 20% e 30% de MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> todos com razão molar entre os metais igual a 1.

A Tabela 4.9 apresenta os valores das propriedades texturais e mecânicas dos catalisadores preparados com o suporte alumina contendo Si calcinado a 900°C, impregnados pelo processo incipiente aquoso e incipiente poliol (DEG) contendo 10%, 20% e 30% da fase ativa MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> com razão molar (1:1), após calcinação a 500°C.

Tabela 4.9 – Propriedades texturais e mecânicas dos catalisadores obtidos por impregnação incipiente aquosa e por poliol, do suporte alumina contendo Si calcinada a 900°C e por moldagem em excesso com ácido oxálico 1,5%, contendo os teores de fase ativa 10%, 20% e 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> com razão molar (1:1) calcinados a 500°C.

<b>Suporte e catalisadores</b>	<b>Impregnação</b>	<b>AE (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>VP (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>RM (N/mm)</b>	<b>DR (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>Suporte formatado (pellets)</b>	<b>Alumina com Si</b>	209 ±2	0,66	10 ±3	-
<b>10% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	<b>Aquoso</b>	212	0,79	10 ±3	3,22
	<b>DEG</b>	210	0,75	10 ±4	3,29
<b>20% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	<b>Aquoso</b>	182	0,67	11 ±6	3,34
	<b>DEG</b>	182	0,66	11 ±5	3,32
<b>30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	<b>Aquoso</b>	163	0,55	13 ±5	3,44
	<b>DEG</b>	165	0,52	13 ±6	3,40
<b>Catalisador/Al 6% óxidos 0,5 Co/2,5 Mn</b>	<b>Trabalho LABCP</b>	86	-	-	4,20

Fonte: Produção da autora.

Os resultados das propriedades texturais e mecânicas apresentam valores semelhantes independentemente do método de impregnação utilizado no preparo destes catalisadores. Nota-se também, como esperado, a redução dos valores de área específica e volume de poros de acordo com o aumento do teor da fase ativa e paralelamente a elevação dos valores da resistência mecânica, uma vez que são adicionados maiores teores de metais dentro dos poros. Comparando o catalisador com o maior teor de fase ativa, 30%, com o catalisador preparado em trabalhos anteriores realizados no LABCP, este contendo o teor de 6% de óxidos de fase ativa, fica evidente a superioridade da área específica do catalisador desenvolvido nesse trabalho mesmo com o maior teor de fase ativa.

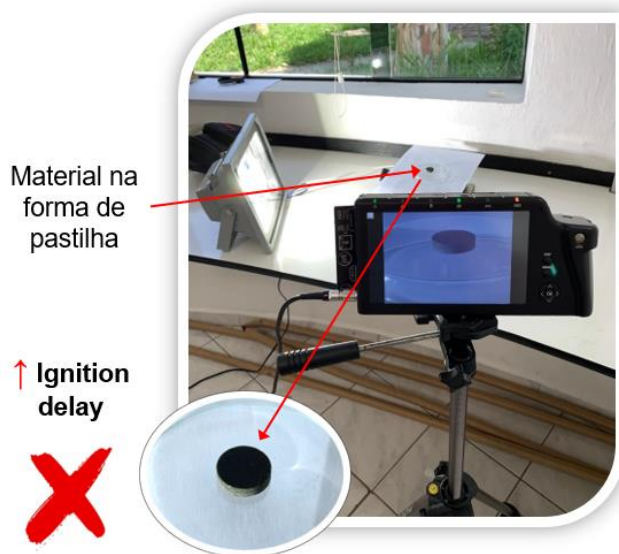
#### **4.2 Teste de gota (drop test) - avaliações para micropropulsão**

Serão apresentados a seguir os dois métodos empregados para a avaliação dos catalisadores por teste de gota (drop test).

- **1º Método: Câmera fotográfica**

Os primeiros testes de gota empregando as pastilhas são apresentados na Figura 4.16. Os resultados desses testes visualizados pela câmera fotográfica dos gases gerados envolveram tempos extremamente longos. Esses tempos longos foram atribuídos a pequena área de contato entre o propelente e a sua superfície lisa da pastilha.

Figura 4.16 – Avaliação dos catalisadores na forma de pastilhas pelo método da câmera fotográfica.

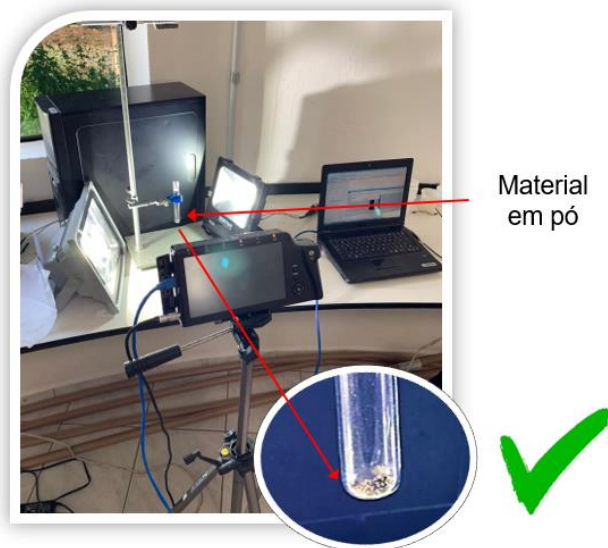


Fonte: Produção da autora.

Esta dificuldade foi observada devido ao maior tempo para a reação ocorrer, acarretando em um tempo insuficiente da câmera registrar o momento e o registro não sendo efetuado devido ao grande número de arquivos gerados.

A solução para aumentar a área de contato foi macerar a pastilha, obtendo um pó fino (Figura 4.17) e assim diminuindo o tempo de geração dos gases captados pela câmera fotográfica de alta velocidade.

Figura 4.17 – Avaliação dos catalisadores do material em pó pelo método da câmera fotográfica.



Fonte: Produção da autora.

A cada um segundo gravado pela câmera correspondem a 3.000 frames e desta maneira é possível, de forma qualitativa, visualizar quando a gota toca a superfície do material e quanto tempo ela leva para entrar em decomposição e assim é calculada a atividade para cada material. As Tabelas 4.10 e 4.11 apresentam os resultados obtidos para os catalisadores suportados em alumina contendo os elementos Si e B.

Tabela 4.10 – Resultados do teste de gota pelo método da câmera fotográfica para os catalisadores macerados impregnados na alumina contendo o elemento Si.

Catalisador	Ignition delay
10Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	<b>78 ms</b> ←
10Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	94 ms
10Bi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	<b>191 ms</b> ←
<b>5Mn-5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub></b>	<b>49 ms</b> ←
5Co-5Bi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	75 ms
5Bi-5Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	101 ms
5Ni-5Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	140 ms

Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.11 – Resultados do teste de gota pelo método da câmera fotográfica para os catalisadores macerados impregnados na alumina contendo o elemento B.

Catalisador	Ignition delay
10Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>93 ms</b> ←
10Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	126 ms
10Bi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>252ms</b> ←
<b>5Mn-5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>74 ms</b> ←
5Co-5Bi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	103 ms
5Bi-5Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	134 ms
5Ni-5Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	201 ms

Fonte: Produção da autora.

Os resultados obtidos tanto para o catalisador suportado em alumina contendo silício e aquele contendo boro, mostram que o melhor resultado apresentado, ou seja, com menor tempo, foi para o catalisador contendo a fase ativa: 5Mn-5Co, que corrobora com a



literatura, que cita os elementos Co e Mn como sendo os mais ativos nessa reação, sendo os mais citados nas referências bibliográficas.

No estudo realizado por PEREIRA (2017), o catalisador que apresentou melhor desempenho nos ensaios de decomposição de  $H_2O_2$  foi o  $Co_{0,5}Mn_{2,5}$ -900 (Tabela 4.12), preparado a partir de hidróxido de alumínio sem a adição de agente modificador de textura.

Tabela 4.12 – Resultados obtidos no trabalho anterior desenvolvido no LABCP.

<b>Nomeclatura</b>	<b>Indução (ms)</b>	<b>Eficiência</b>
Co <sub>3</sub> Mn <sub>0</sub> -760	>1000	Muito Baixa
Co <sub>3</sub> Mn <sub>0</sub> -900	>1000	Muito Baixa
Co <sub>3</sub> Mn <sub>0</sub> -1000	>1000	Muito Baixa
Co <sub>2,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> -760	267	Moderada
Co <sub>2,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> -900	254	Alta
Co <sub>2,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> -1000	100	Baixa
Co <sub>2</sub> Mn <sub>1</sub> -760	108	Moderada
Co <sub>2</sub> Mn <sub>1</sub> -900	67	Alta
Co <sub>2</sub> Mn <sub>1</sub> -1000	121	Muito Baixa
Co <sub>1,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> -760	37	Moderada
Co <sub>1,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> -900	46	Muito Alta
Co <sub>1,5</sub> Mn <sub>1,5</sub> -1000	58	Alta
Co <sub>1</sub> Mn <sub>2</sub> -760	54	Moderada
Co <sub>1</sub> Mn <sub>2</sub> -900	37	Muito Alta
Co <sub>1</sub> Mn <sub>2</sub> -1000	39	Moderada
Co <sub>0,5</sub> Mn <sub>2,5</sub> -760	33	Moderada
Co <sub>0,5</sub> Mn <sub>2,5</sub> -900	29	Muito Alta
Co <sub>0,5</sub> Mn <sub>2,5</sub> -1000	42	Muito Alta
Co <sub>0</sub> Mn <sub>3</sub> -760	46	Baixa
Co <sub>0</sub> Mn <sub>3</sub> -900	33	Muito Baixa
Co <sub>0</sub> Mn <sub>3</sub> -1000	33	Alta

Fonte: Pereira (2017).

▪ **2º Método: Reator de volume constante**

A fim de aprimorar o teste de gota apresentado anteriormente, foi proposto nesse trabalho um 2º método de avaliação da atividade dos catalisadores. Esse método denominado “Reator de volume constante” permite obter resultados quantitativos dessa avaliação.

Antes da realização destes testes, foi necessária a determinação da massa média da gota liberada pela bureta e pela e a pipeta pasteur empregadas. Tais resultados são apresentados nas Tabelas 4.13 e 4.14, respectivamente.

Tabela 4.13 – Determinação por bureta da média da massa da gota da água.

Volume na bureta	25 mL		15 mL		5 mL	
Massa gota (g)	1x	2x	1x	2x	1x	2x
1ª	0,03214	0,032770	0,03164	0,03186	0,03294	0,03337
2ª	0,03320	0,035758	0,03295	0,03238	0,03499	0,03358
3ª	0,03349	0,032018	0,03293	0,03190	0,03350	0,03341
Média ± DP	0,03323 ± 0,00137		0,03228 ± 0,00059		0,03363 ± 0,00070	

Nota: Não depende da altura da coluna de água.

Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.14 – Determinação por pipeta Pasteur da média da massa da gota da água.

Massa gota (g)	1x	2x	3x	4x	5x	6x
1ª	0,04910	0,04973	0,05097	0,05364	0,04028	0,04973
2ª	0,04480	0,05536	0,04812	0,05570	0,04572	0,05536
3ª	0,06169 (Descartada- Gota com bolha de ar)	0,04664	0,05044	0,05573	0,05041	0,04490
Média ± DP	0,04980 ± 0,00446					

Fonte: Produção da autora.

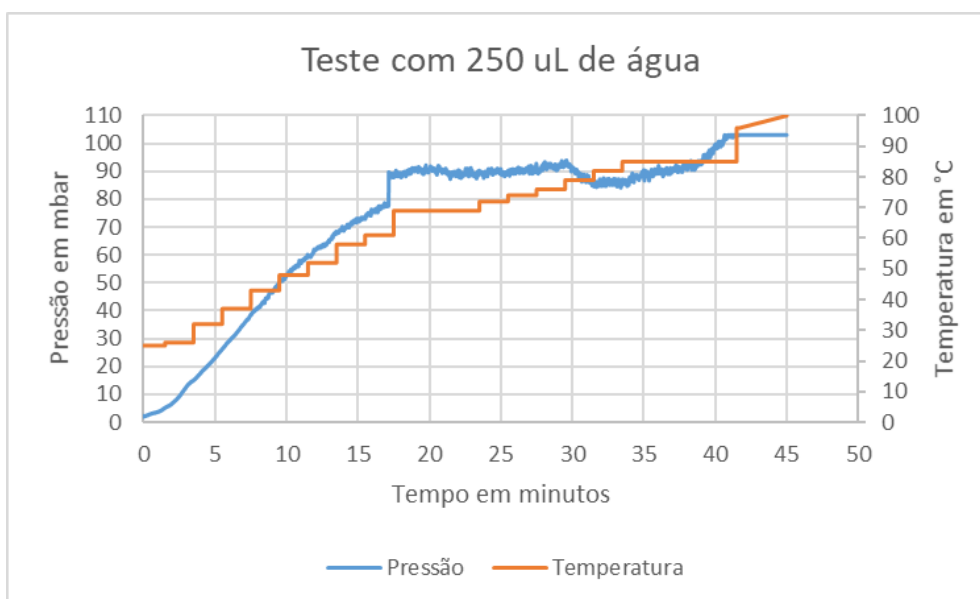
Observou-se que, em função dos diâmetros diferentes da bureta e da pipeta pasteur, a massa média das gotas são diferentes. Contudo, devido ao fato do peróxido de hidrogênio e a água apresentarem propriedades físicas semelhantes, sobretudo a densidade, pode-se

calcular o número de mols do peróxido de hidrogênio dividindo utilizando os valores obtidos a partir da água. Considerando que a concentração do peróxido utilizado foi de 50%, e que para cada mol de  $H_2O_2$  é formado  $\frac{1}{2}$  mol de oxigênio, estimou-se que para um reator de 250 mL um volume aproximado de 100 uL de peróxido produziria um volume de gás adequado a escala do sensor de pressão.

Através do dispositivo é possível determinar pelas pressões inicial e final a quantidade de oxigênio que foi formada e verificar o perfil do aumento da pressão, se foi muito reativo, ou pouco reativo, pelo acompanhamento da velocidade da subida do sinal da pressão. Por isso, a determinação da massa de cada gota é importante para saber quanto de gás foi gerado. Deste modo, é possível avaliar de forma quantitativa, as atividades dos diferentes materiais acompanhando a quantidade de gás gerada.

Antes de iniciar os testes com peróxido de hidrogênio, alguns experimentos exploratórios foram realizados empregando apenas água, com o objetivo de avaliar o funcionamento do sensor de pressão. Em um primeiro teste, 250  $\mu$ L de água foi transferido para um reator de 250 mL e, com o sistema fechado, o mesmo foi aquecido gradualmente até atingir a temperatura de 100°C. Nesta temperatura a pressão atingiu o patamar máximo de 100 mbar (Figura 4.18).

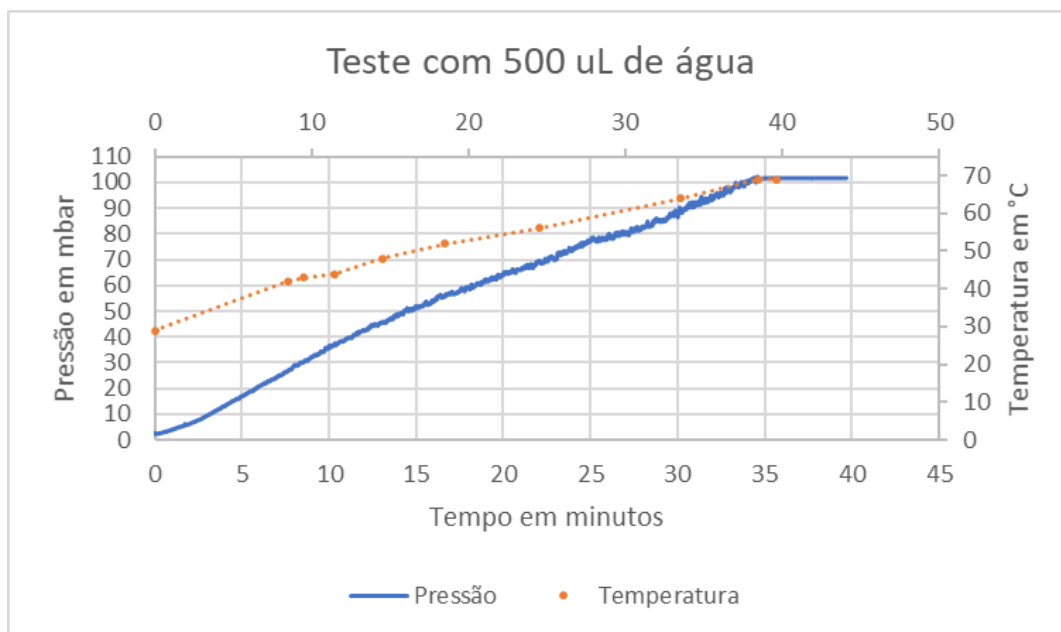
Figura 4.18 – Teste de pressão com 250 uL de água.



Fonte: Produção da autora.

No segundo teste, 500 uL de água foi transferido para o mesmo reator de 250 mL e o sistema foi fechado e aquecido gradualmente. Em função do maior volume de água injetado no reator, conforme era esperado a pressão máxima de 100 mbar foi atingida com a temperatura de 70°C (Figura 4.19).

Figura 4.19 – Teste de pressão com 500 uL de água.

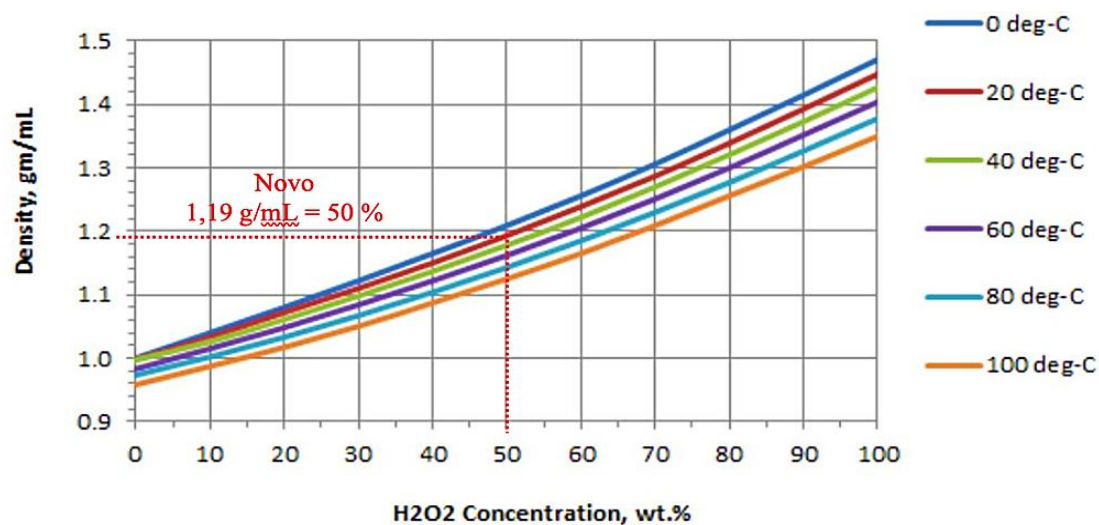


Fonte: Produção da autora.

Os testes apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19 demonstraram o bom funcionamento do sistema “reator de volume constante”, assim como, do sensor de pressão.

No que se refere a concentração do peróxido de hidrogênio 50 % v/v, esta foi confirmada a partir da determinação da densidade, com auxílio de um densímetro, e do nomograma apresentado na Figura 4.20.

Figura 4.20 – Nomograma de concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em função da densidade e temperatura.



Fonte: Adaptada de Easton et al. (1952).

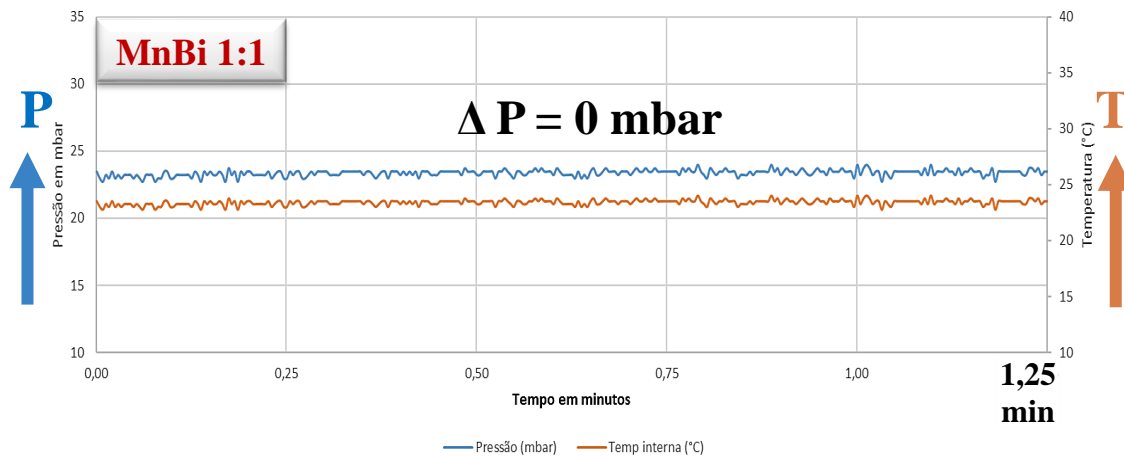
A leitura da densidade do frasco foi de 1,19 g/mL que corresponde a 50% v/v da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou seja, a concentração corresponde ao laudo.

- **Definição da massa de catalisador e do volume de peróxido de hidrogênio nos testes em reator de volume constante**

A seguir, são apresentados os resultados dos testes de gota com este sistema “reator de volume constante” para os diferentes catalisadores mássicos, com razão molar 1:1.

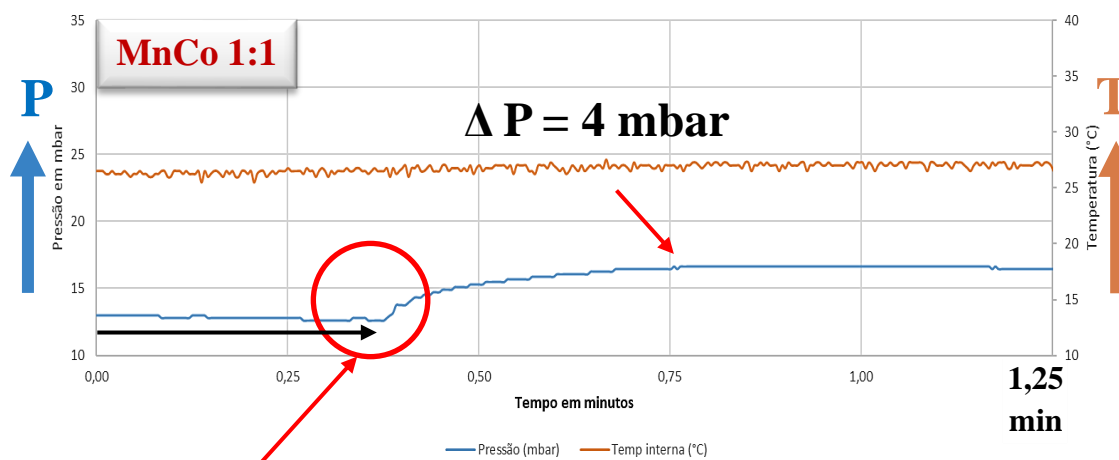
Os primeiros testes de gota foram realizados com adição de 20 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas pastilhas de 1g dos catalisadores mássicos 1:1 de MnBi e MnCo, preparados pelo método polioli e calcinados a 500°C. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.21 e 4.22.

Figura 4.21 – Gráfico do teste de gota realizado com adição de 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 1g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, na forma de pastilha.



Fonte: Produção da autora.

Figura 4.22 – Gráfico do teste de gota realizado com adição de 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 1g do catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, na forma de pastilha.



Tempo de resposta muito elevado (ignition delay)

Fonte: Produção da autora.

Observa-se, a partir do gráfico do teste de gota realizado com o catalisador mássico 1:1 MnBi (Figura 4.21), calcinado a 500°C na forma de pastilha, que não ocorreu a elevação esperada dos sinais de pressão e de temperatura após a adição de 20  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogênio.

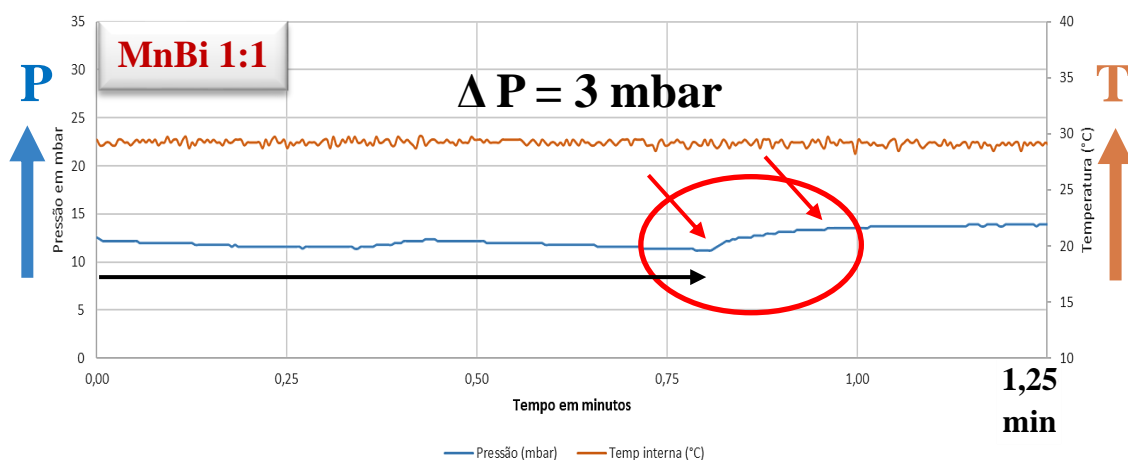
Ocorrência esta que não se repetiu para o catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C na forma de pastilha, conforme mostra o gráfico apresentado na Figura 4.22, no qual nota-se um suave aumento da temperatura e um aumento da pressão após a injeção de 20 uL de peróxido de hidrogênio, porém este aumento não ultrapassou 20 mbar de pressão. Considerando que a escala do sensor é de 0 a 100 mbar, esse resultado não foi o adequado, provavelmente em função da pequena área de contato entre o peróxido de hidrogênio e o catalisador na forma de pastilha para ambos os catalisadores (MnBi e MnCo).

Como alternativa decidiu-se efetuar a moagem dos catalisadores mássicos, a fim de aumentar a área de contato entre a fase líquida e a fase sólida, selecionando o material com granulometria inferior a 38 µm.

Em seguida, o procedimento do teste de gota descrito anteriormente foi repetido e realizada a injeção do volume de 20 uL de peróxido de hidrogênio 50 % v/v e a massa de 0,15 g de catalisador.

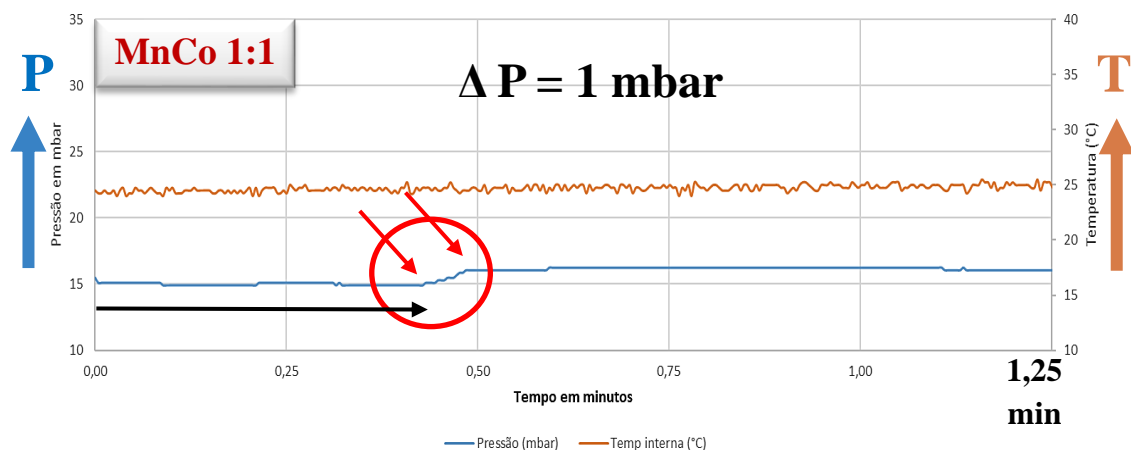
As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam os resultados dos testes de gota preliminares realizados nos catalisadores mássicos 1:1 de MnBi e MnCo preparados pelo método póliol, calcinados a 500°C, ambos em pó e com granulometria inferior a 38 µm.

Figura 4.23 – Gráfico do teste de gota realizado com adição de 20 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 0,15g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.



Fonte: Produção da autora.

Figura 4.24 – Gráfico do teste de gota realizado com adição de 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 0,15g do catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$ .



Fonte: Produção da autora.

Observa-se a partir do gráfico do teste de gota realizado com catalisador mássico 1:1 MnBi (Figura 4.23) calcinado a 500°C em pó, que ocorreu uma pequena elevação da pressão, porém, a temperatura não se alterou.

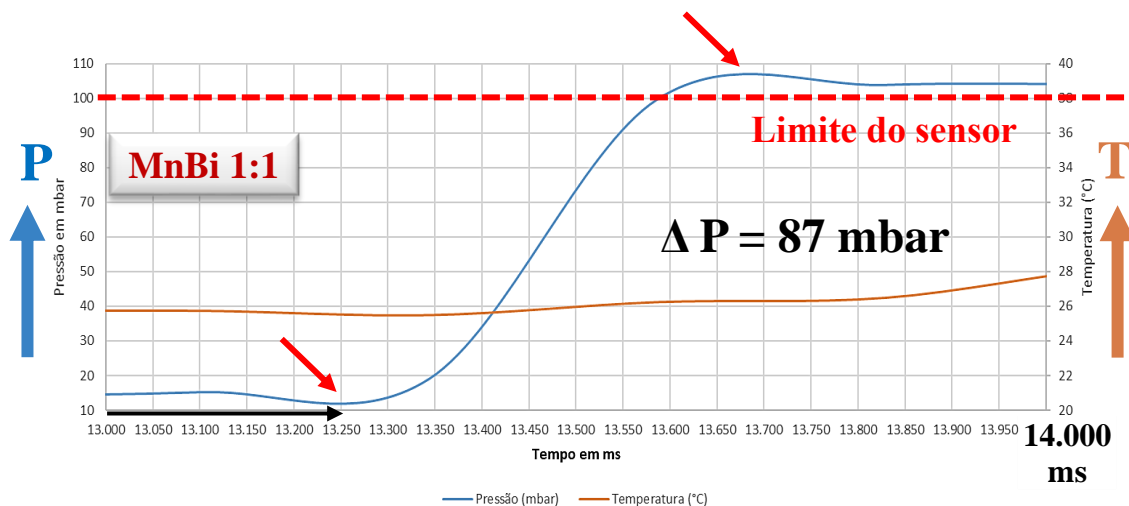
Para o catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C em pó, apresentado na Figura 4.24, constata-se um leve aumento da temperatura e pressão, ou seja, um baixo sinal de resposta, mesmo quando em pó.

A partir destes resultados, decidiu-se realizar novos testes aumentando o volume de peróxido de hidrogênio injetado de 20 uL para 70 uL e a massa de catalisador de 0,15 g para 0,6g. A seguir, são apresentados os resultados obtidos.

O teste com 70 uL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Figura 4.25 e Tabela 4.15) foi realizado com o catalisador mássico 1:1 de MnBi preparado pelo método poliol, e calcinado a 500°C. Foi utilizada a massa de 0,60g de catalisador.



Figura 4.25 – Gráfico do teste de gota realizado com adição de 70  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 0,6 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$ .



Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.15 – Dados do teste de gota realizado com adição de 70  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em 0,6 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$ .

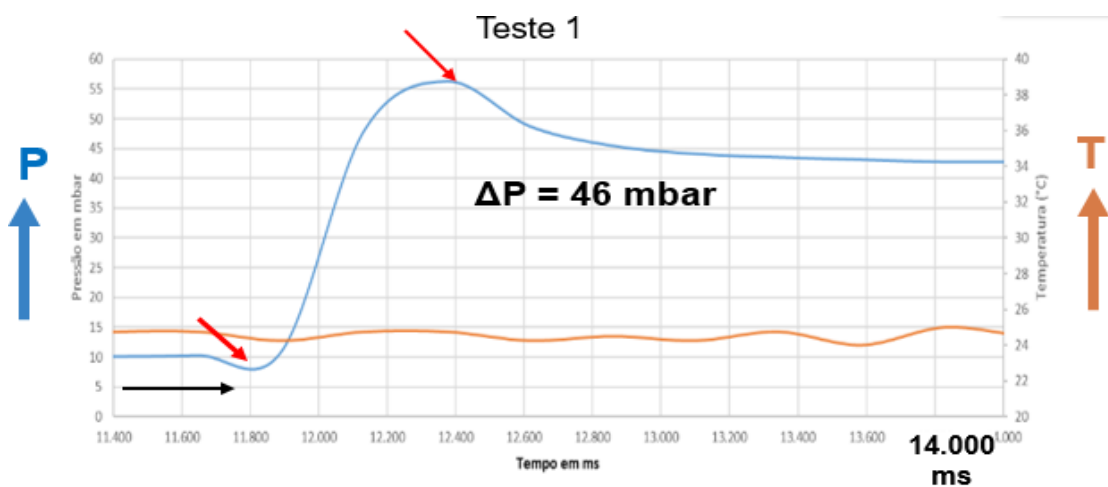
	Tempo (ms)	Pressão (mbar)
<b>inicial :</b>	13.250	20
<b>final:</b>	13.675	107
<b><math>\Delta</math>:</b>	<b>425</b>	<b>87</b>

Fonte: Produção da autora.

Conforme mostra a Tabela 4.15, a pressão máxima gerada foi de 87 mbar após 425 ms. Por ter ultrapassado o limite do sensor de pressão, realizou-se um novo teste, desta vez, com as reduções da massa do catalisador e do volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

A seguir, na Figura 4.26 e na Tabela 4.16, são apresentados os resultados obtidos com reduções da massa do catalisador de MnBi pela metade, ou seja, de 0,6g para 0,3g, e do volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 70 uL para 10 uL.

Figura 4.26 – Gráfico do 1º teste de gota realizado com adição de 10 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,3 g do catalisador mássico 1:1 MnBi, calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.



Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.16 – Dados do 1º teste de gota realizado com adição de 10 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,3 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.

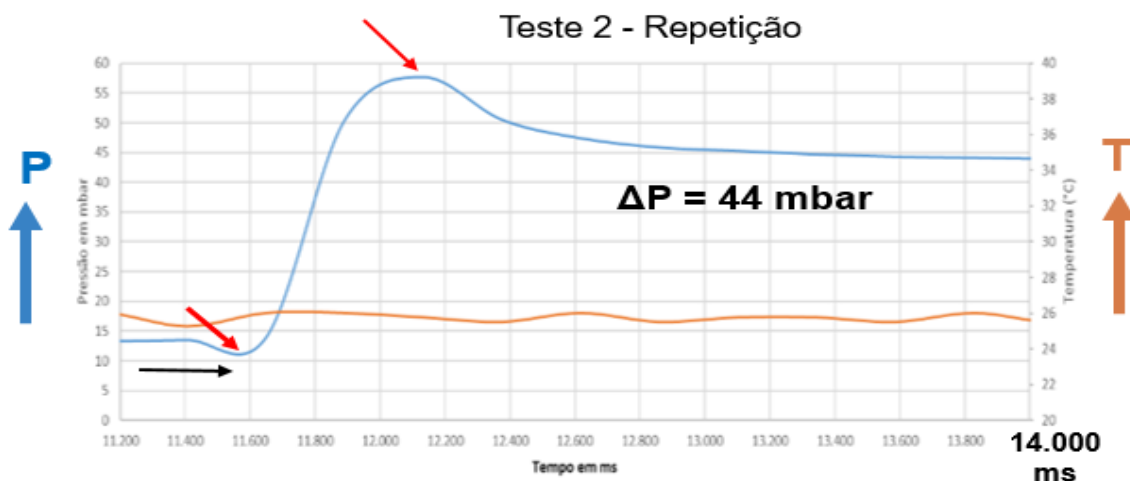
	Tempo (ms)	Pressão (mbar)
<b>inicial :</b>	11.880	10
<b>final:</b>	12.370	56
<b>Δ:</b>	<b>490</b>	<b>46</b>

Fonte: Produção da autora.

Ao reduzir a massa de catalisador e o volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a pressão máxima gerada foi de 46 mbar após 490 ms. Para confirmar este resultado, foi realizada a repetição para o

catalisador MnBi com 10 uL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> injetado. O resultado da repetição é apresentado na Figura 4.27 e Tabela 4.17.

Figura 4.27 – Gráfico do 2º teste de gota (repetição) realizado com adição de 10 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 0,3 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, na forma de pó com granulometria inferior a 38 µm.



Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.17 –. Dados do 2º teste de gota (repetição) realizado com adição de 10 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 0,3 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.

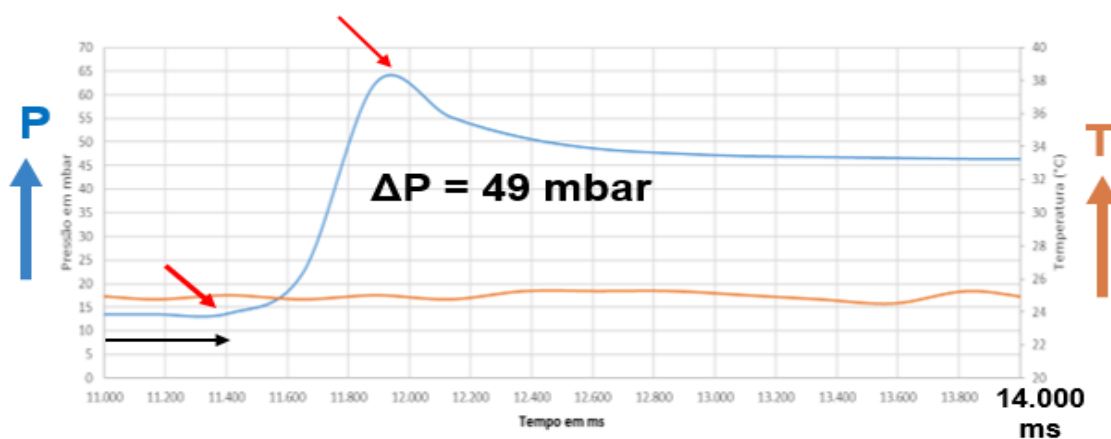
	Tempo (ms)	Pressão (mbar)
inicial :	11.650	14
final:	12.110	58
<b>Δ:</b>	<b>460</b>	<b>44</b>

Fonte: Produção da autora.

Com a repetição desse teste com o catalisador mássico 1:1 MnBi, calcinado a 500°C em pó e com granulometria inferior a 38 um, confirma-se que os resultados foram reprodutíveis em relação aos valores de pressão e ignition delay. Os resultados obtidos foram 46 mbar e 44 mbar e os tempos de 490 ms e 460 ms.

Por outro lado, no caso do catalisador CoBi, carregado com o mesmo volume do teste com o MnBi, a massa empregada foi de 1,30 g devido à diferença entre as densidades dos materiais. Os resultados são apresentados a seguir, na Figura 4.28 e Tabela 4.18.

Figura 4.28 – Gráfico do 1º teste de gota realizado com adição de 10 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 1,3g do catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38µm.



Fonte: Produção da autora.

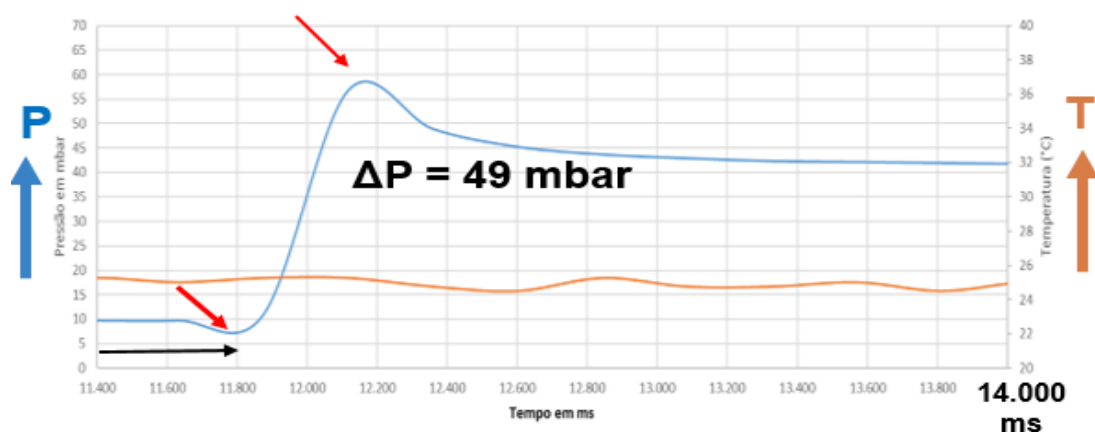
Tabela 4.18 – Dados do 1º teste de gota realizado com adição de 10 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 1,3g do catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38µm.

	Tempo (ms)	Pressão (mbar)
inicial :	11.480	15
final:	11.900	64
<b>Δ:</b>	<b>420</b>	<b>49</b>

Fonte: Produção da autora.

Para este catalisador, CoBi, a pressão máxima atingida foi de 49 mbar em 420 ms. Para confirmar este resultado foi realizada a repetição do teste, como apresentado na Figura 4.29 e Tabela 4.19.

Figura 4.29 – Gráfico do 2º teste de gota realizado com adição de 10 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 1,3g do catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38µm.



Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.19 – Dados do 2º teste de gota realizado com adição de 10 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 1,3g do catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38µm.

	Tempo (ms)	Pressão (mbar)
inicial :	11.874	10
final:	12.180	59
<b>Δ:</b>	<b>306</b>	<b>49</b>

Fonte: Produção da autora.

Neste segundo teste, a pressão máxima atingida foi de 49 mbar após 306 ms, valores muito semelhantes nos dois testes.

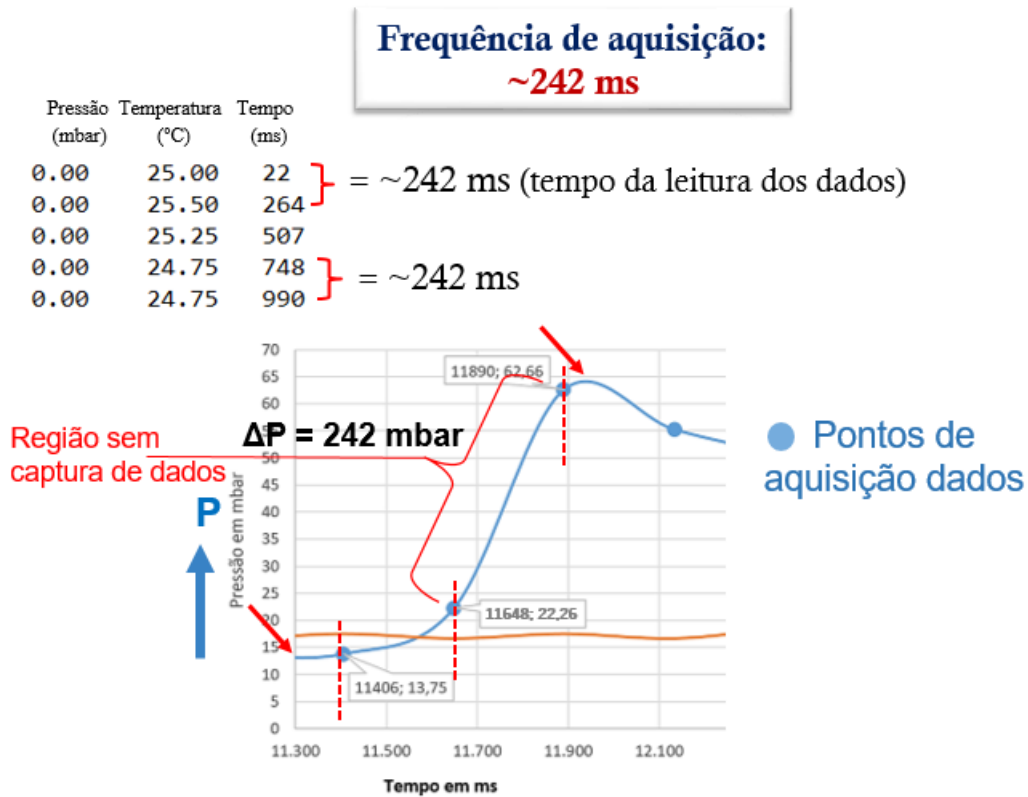
Os testes realizados até este ponto demonstram que o método utilizado é reprodutível, uma vez que os valores de pressão foram bem próximos para cada teste realizado com os dois catalisadores.

Os ajustes realizados na quantidade da massa de catalisador e no volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> injetado para 10 uL demonstram que os valores são os corretos, uma vez que os resultados não ultrapassam o limite do sensor de pressão.

- **Ajustes finais no sistema de aquisição do sensor de pressão**

Uma observação realizada ao gerar as tabelas com os dados de início e final do tempo e pressão, ou seja, no momento que o gráfico começa a subir até atingir o seu ponto mais alto, é que ao localizar estes dados no excel verificou-se que a subida da pressão foi tão rápida que não se obteve muitos dados nesta etapa, uma vez que os pontos de leitura captados e gerados pelo programa eram de aproximadamente 4 pontos por segundo, ou seja, a cada 242 ms. Porém, como os testes apresentaram resultados entre 306 ms e 490 ms, os pontos de leitura são de 1 ou no máximo 2 pontos, portanto, estes valores foram determinados através do gráfico gerado e não pelo dado bruto pelo programa. A Figura 4.30 apresenta esta observação.

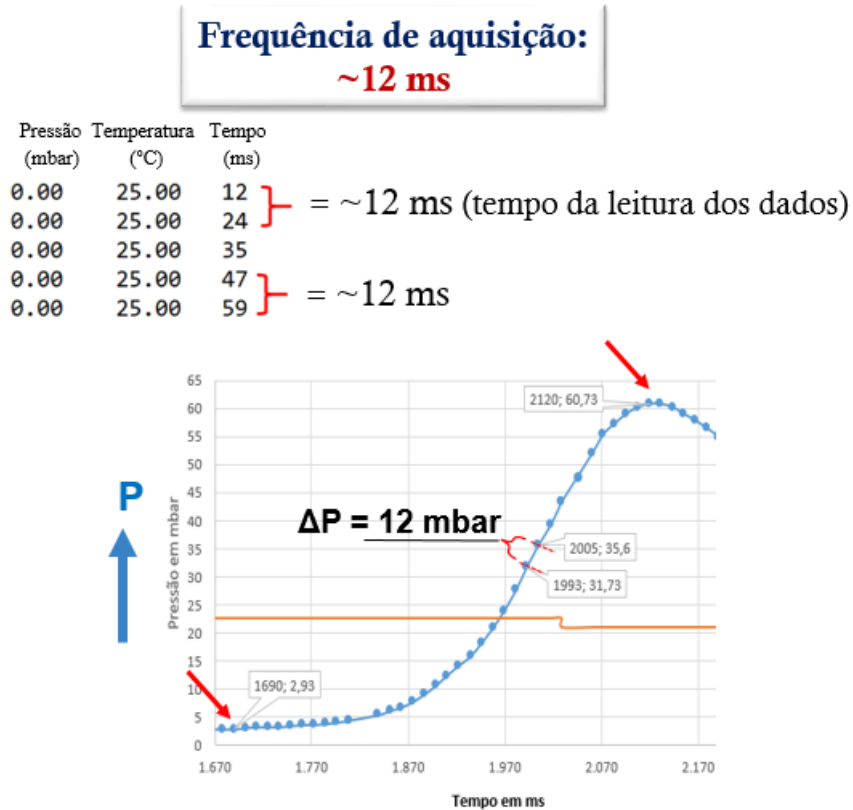
Figura 4.30 – Dados brutos captados pelo programa e gráfico antes do ajuste.



Fonte: Produção da autora.

A nova programação do sensor passou de 4 pontos por segundo para aproximadamente 83 pontos por segundo, ou seja, a leitura de cada ponto de pressão passou de 242 ms para apenas 12 ms, um ganho muito alto na confiabilidade das curvas geradas nos testes de gota, como pode ser observado na Figura 4.31.

Figura 4.31 – Dados brutos captados pelo programa após os ajustes.



Fonte: Produção da autora.

Com a nova programação do sensor de pressão confirmada, novos testes de gota com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% e massa de 1,30 g de catalisador foram realizados, sendo dois testes para cada catalisador DEG mássico (MnCo, MnBi, CoBi e NiMo), todos calcinados a 500°C e com granulometria inferior a 38 µm. Estes testes são apresentados a seguir.

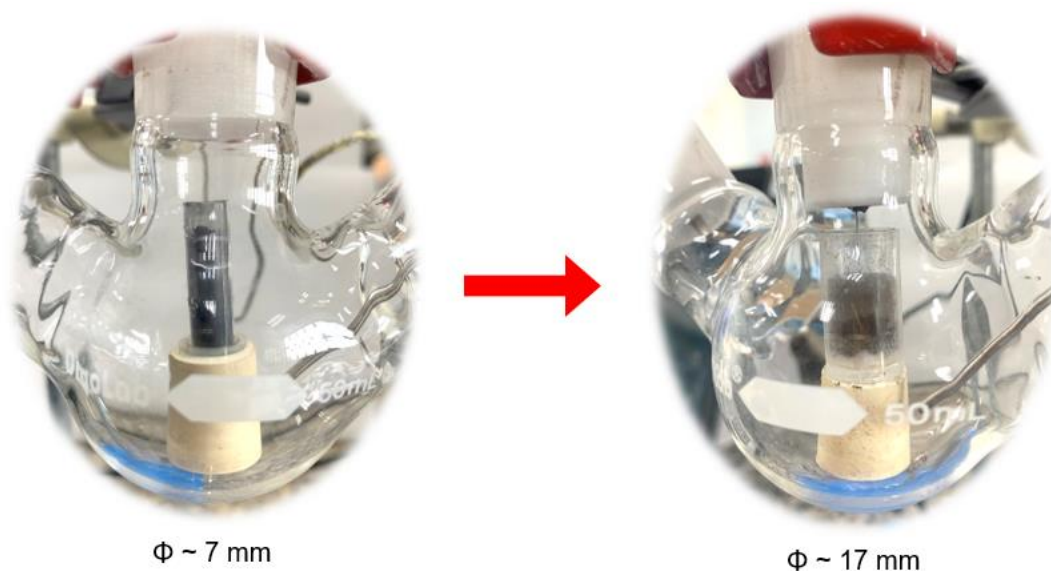
- **Ajustes do volume do porta amostra**

A fim de adequar as massas de catalisadores com diferentes densidades alterou-se o volume do porta amostra, empregando-se um porta amostra com um diâmetro de 17 mm ao invés de 7 mm, conforme apresentado na Figura 4.32.



O aumento do diâmetro do porta amostra resultou no menor risco do  $H_2O_2$  atingir as paredes do porta amostra e ser possível o ajuste do volume do porta amostra para receber massas iguais de catalisadores de diferentes densidades.

Figura 4.32 – Troca do porta amostra.

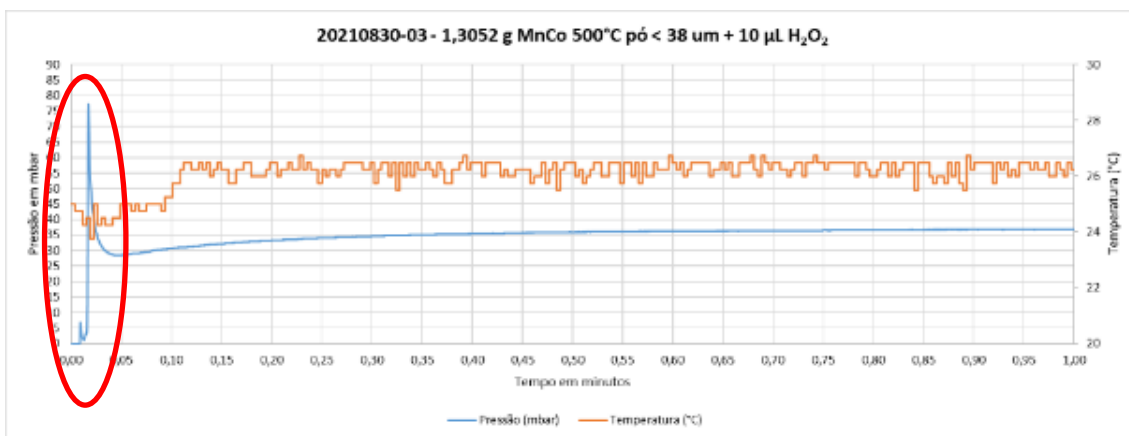


Fonte: Produção da autora.

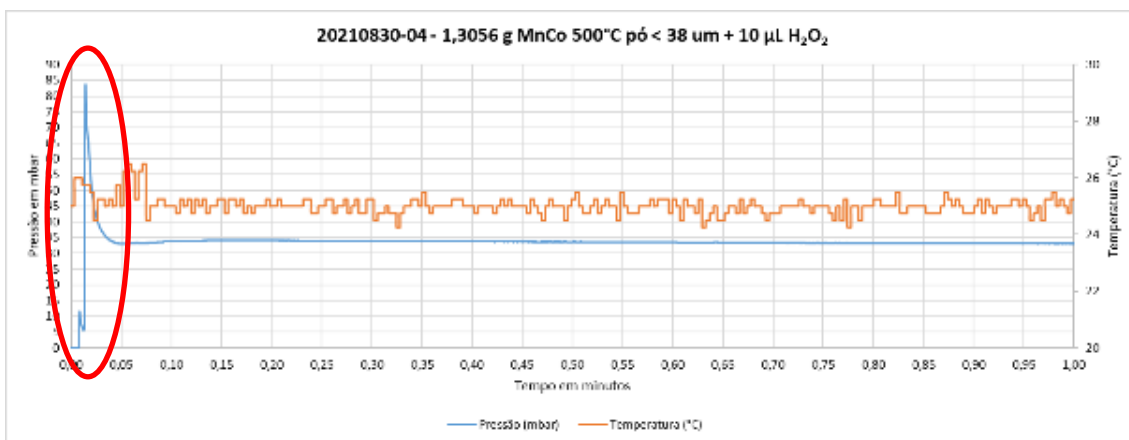
- **Testes finais de gota após nova programação do sensor de pressão e a troca do porta amostra**

Os testes realizados com o catalisador **MnCo DEG mássico** são apresentados na Figura 4.33 e Tabela 4.20. Primeiro são apresentados os gráficos da visão geral do teste e após, são apresentados os gráficos com zoom na região de interesse.

Figura 4.33 – Gráficos dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.



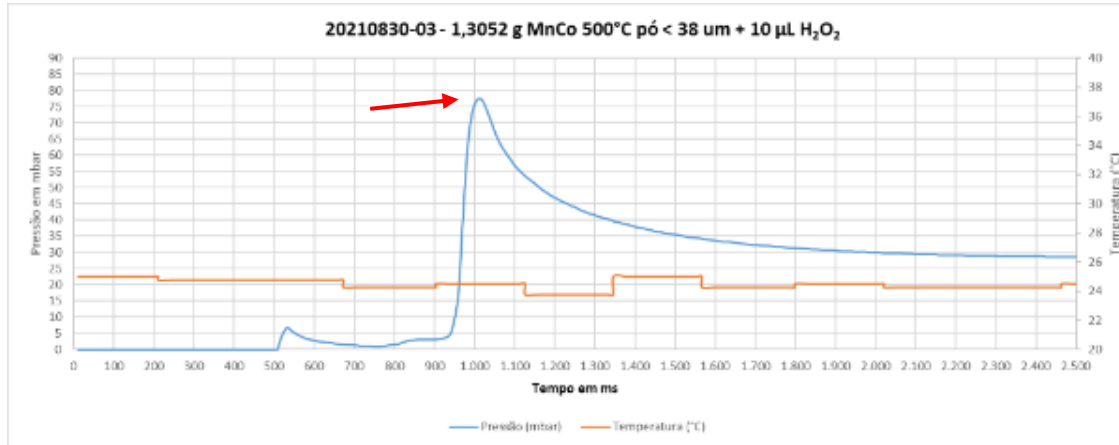
a)Visão geral - Teste 1 - catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.



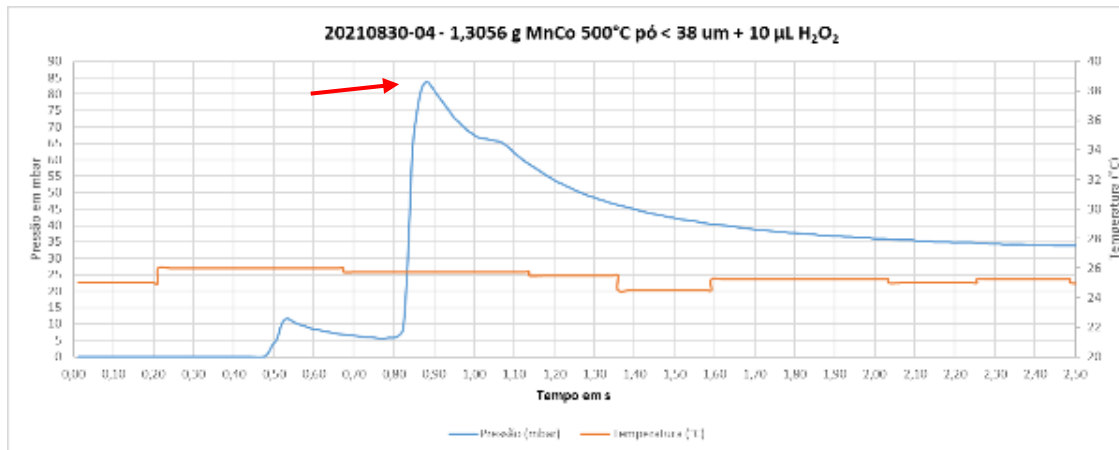
a)Visão geral - Teste 2 (repetição) - catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, em de pó com granulometria inferior a 38 µm.

(continua)

Figura 4.33 - Continuação



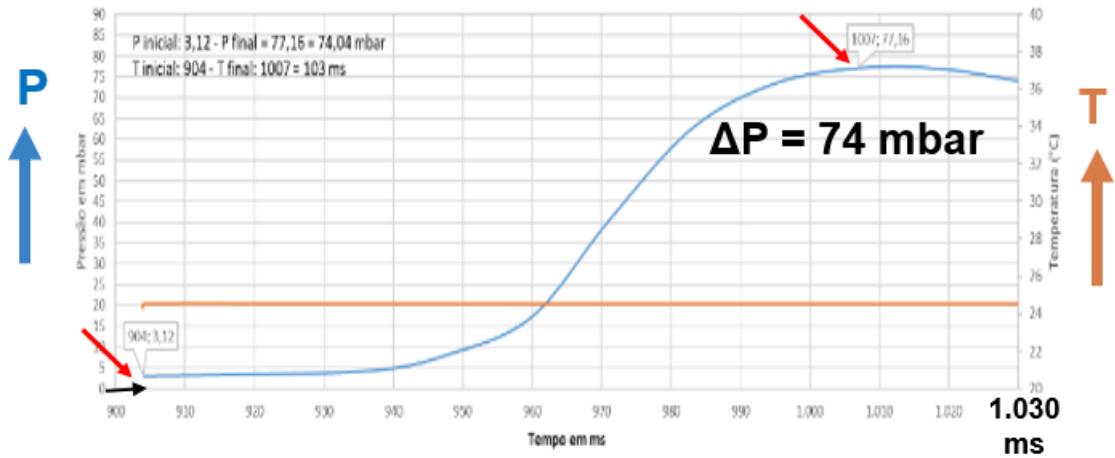
b) Zoom do início do teste até a pressão decair - Teste 1 - catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.



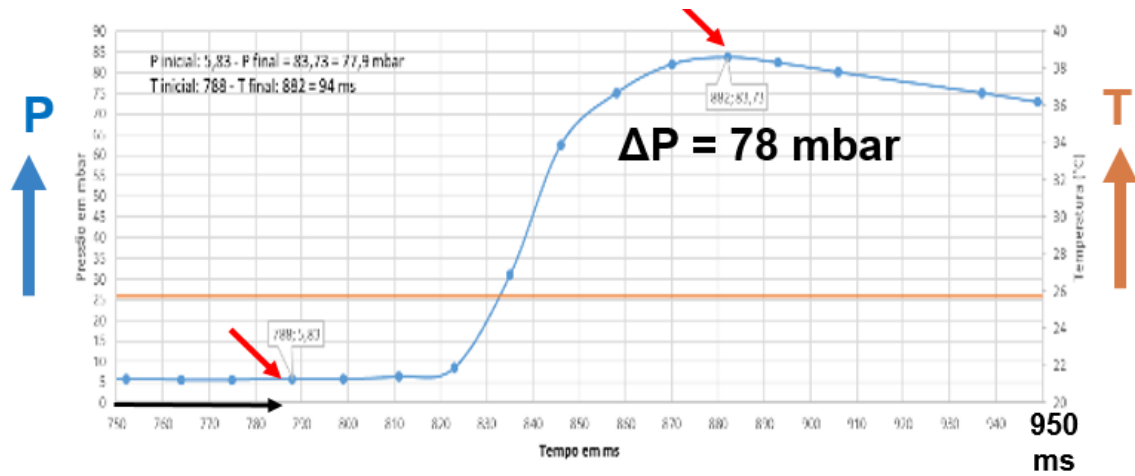
b) Zoom do início do teste até a pressão decair - Teste 2 (repetição) - catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.

(continua)

Figura 4.33 – Conclusão.



c) Zoom da região inicial da decomposição até a pressão máxima atingida - Teste 1 - catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$ .



c) Zoom da região inicial da decomposição até a pressão máxima atingida - Teste 2 (repetição) - catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$ .

Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.20 – Dados dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 MnCo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$ .

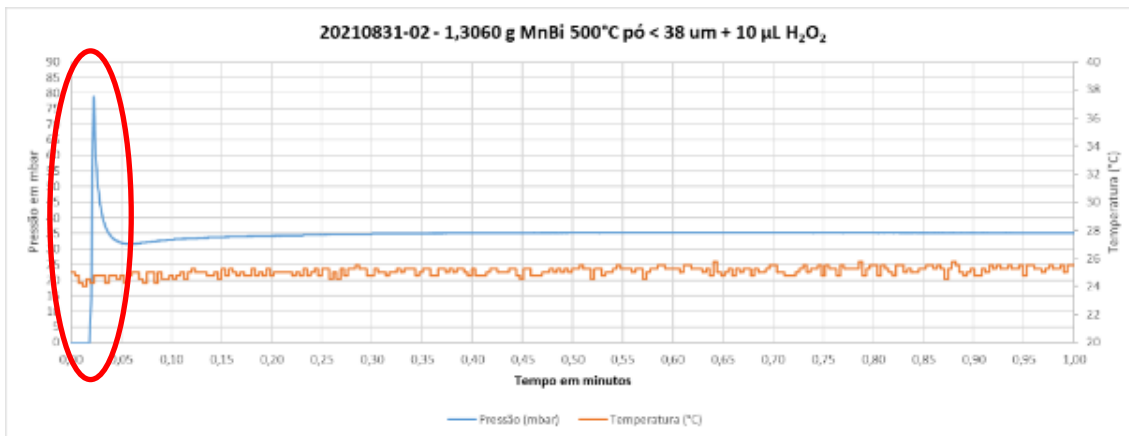
Catalisador	Teste 1	Teste 2	Média	Teste 1	Teste 2	Média
	$\Delta P$ (mbar)	$\Delta P$ (mbar)	P (mbar)	$\Delta t$ (ms)	$\Delta t$ (ms)	t (ms)
<b>MnCo</b>	74,0	77,9	<b>76,0 <math>\pm</math> 2,8</b>	103	94	<b>99 <math>\pm</math> 6</b>

Fonte: Produção da autora.

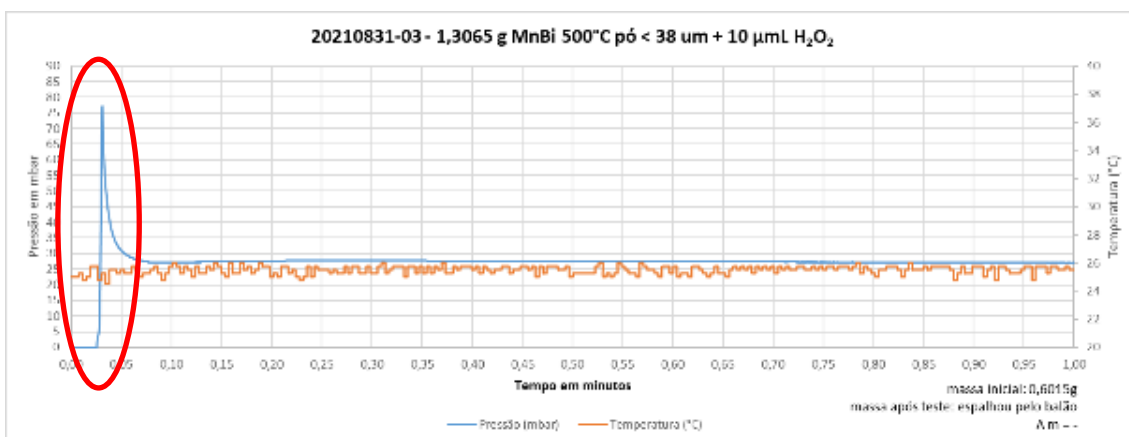
O primeiro teste atingiu a pressão máxima de 74 mbar em 103 ms. O segundo teste apresentou resultados bem semelhantes, sendo 77,9 mbar de pressão máxima e 94 ms para o tempo. Os dois testes resultaram na pressão máxima média de 76 mbar com desvio padrão de mais ou menos 2,8 mbar e o tempo médio de 99 ms com desvio médio de 6 ms.

Na Figura 4.34 e Tabela 4.21 são apresentados os gráficos dos dois testes de gotas realizados com o catalisador **MnBi DEG mássico**. Primeiro são apresentados os gráficos da visão geral dos testes e após, são apresentados os gráficos com zoom na região de interesse.

Figura 4.34 – Gráficos dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.



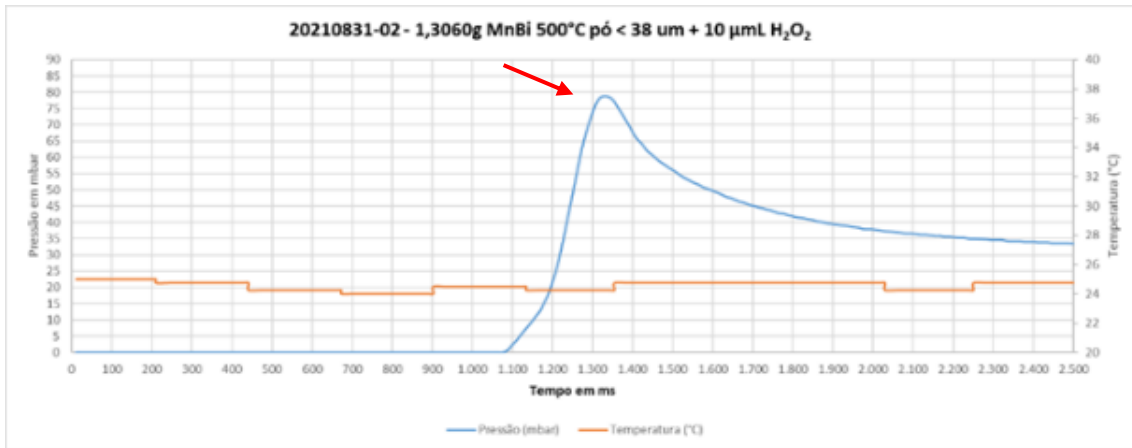
a) **Visão geral** - Teste 1 - catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.



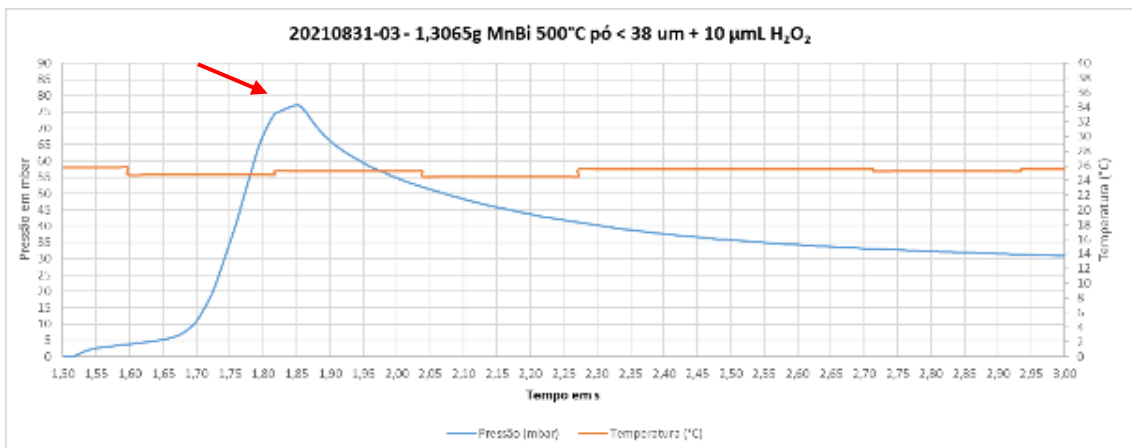
a) **Visão geral** - Teste 2 (repetição) - catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.

(continua)

Figura 4.34 – Continuação.



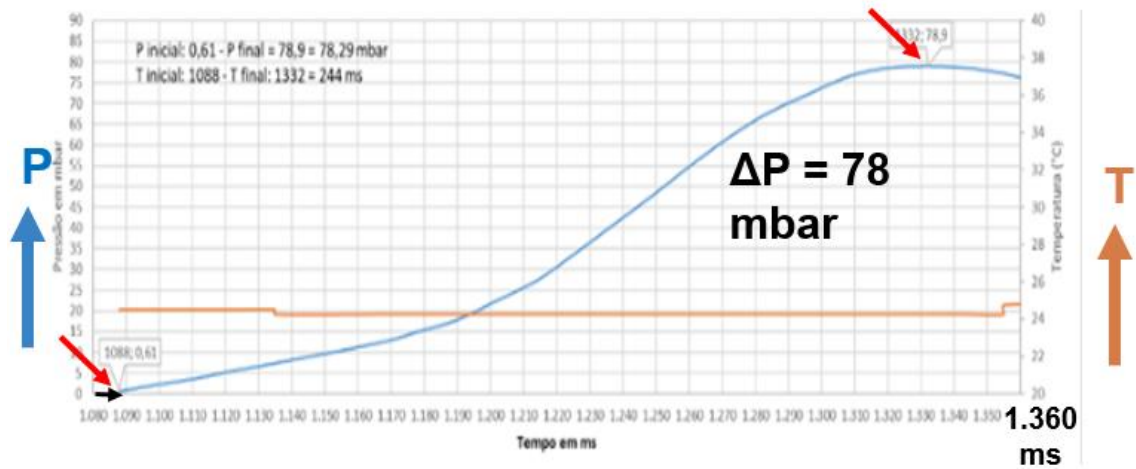
**b) Zoom do início do teste até a pressão decair** -Teste 1 - catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.



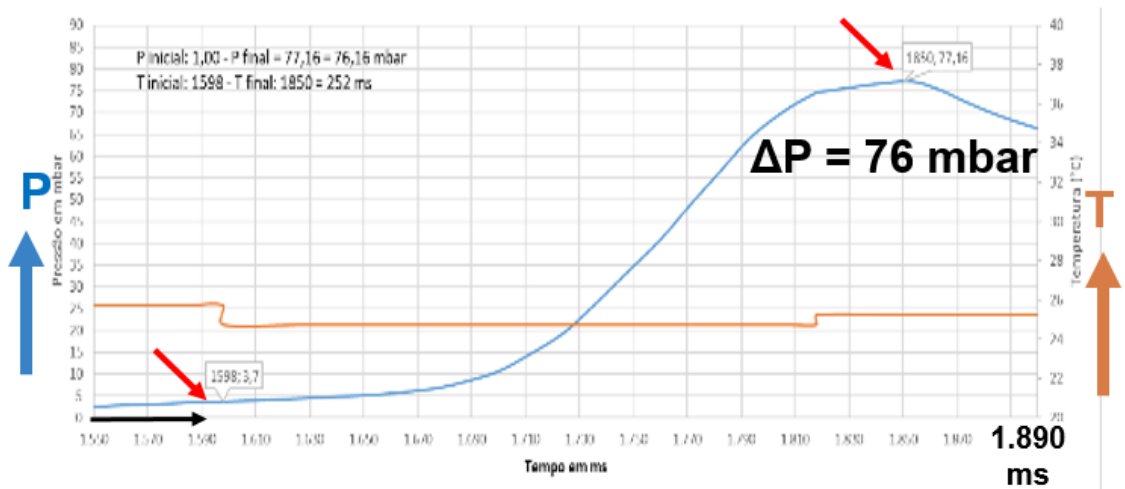
**b) Zoom do início do teste até a pressão decair** - Teste 2 (repetição) - catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.

(continua)

Figura 4.34 – Conclusão.



c) Zoom da região inicial da decomposição até a pressão máxima atingida - Teste 1 - catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$ .



c) Zoom da região inicial da decomposição até a pressão máxima atingida - Teste 2 (repetição) - catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$ .

Fonte: Produção da autora.



Tabela 4.21 – Dados dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 MnBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 µm.

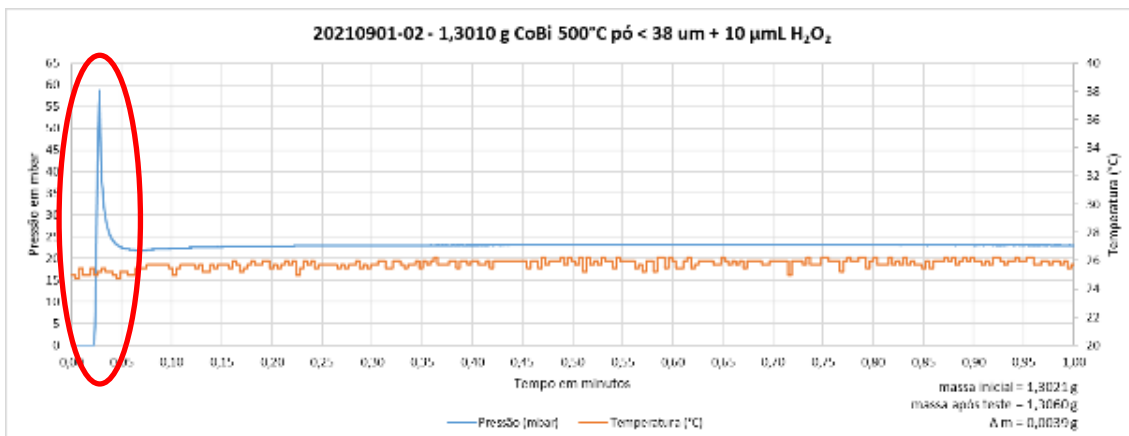
Catalisador	Teste 1	Teste 2	Média	Teste 1	Teste 2	Média
	$\Delta P$ (mbar)	$\Delta P$ (mbar)	P (mbar)	$\Delta t$ (ms)	$\Delta t$ (ms)	t (ms)
<b>MnBi</b>	78,3	76,2	<b>77,3 ±1,5</b>	244	252	<b>248 ±6</b>

Fonte: Produção da autora.

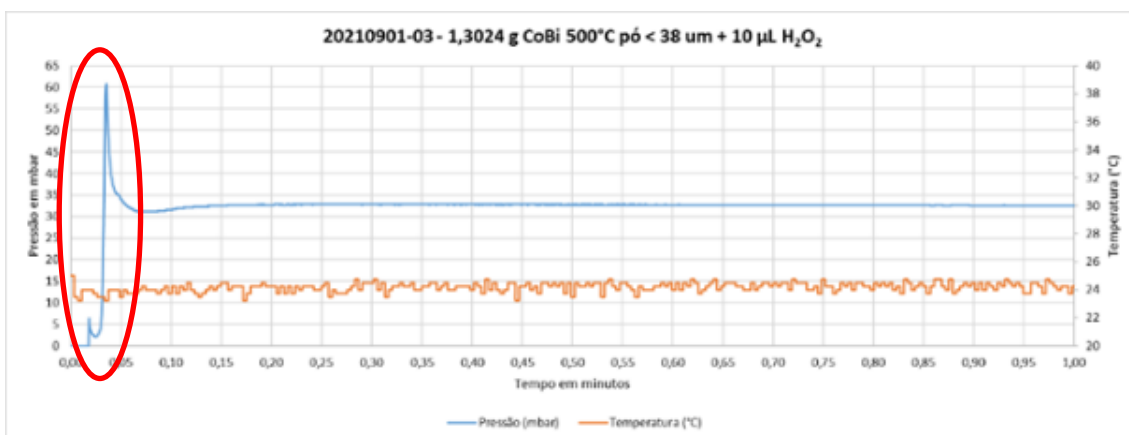
O primeiro teste atingiu a pressão máxima de 78,3 mbar em 244 ms. O segundo teste apresentou resultados bem semelhantes, sendo 76,2 mbar de pressão máxima e 252 ms para o tempo. Os dois testes resultaram na pressão máxima média de 77,3 mbar com desvio padrão de mais ou menos 1,5 mbar e o tempo médio de 248 ms com desvio médio de 6 ms.

Os resultados dos dois testes de gotas realizados com o catalisador **CoBi DEG mássico** são apresentados na Figura 35 e Tabela 4.22. Primeiro são apresentados os gráficos da visão geral do teste e após, são apresentados os gráficos com zoom na região de interesse.

Figura 4.35 – Gráficos dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.



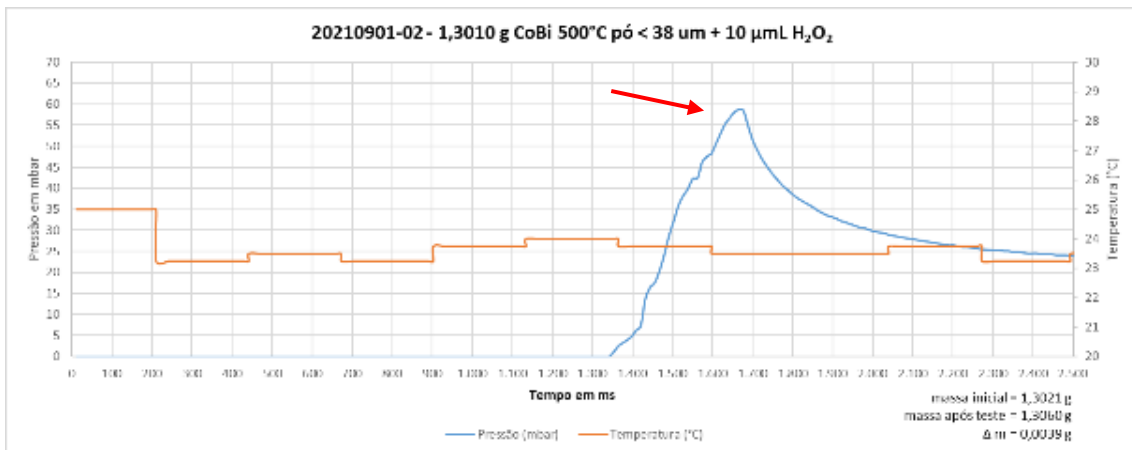
a) **Visão geral** - Teste 1 - catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.



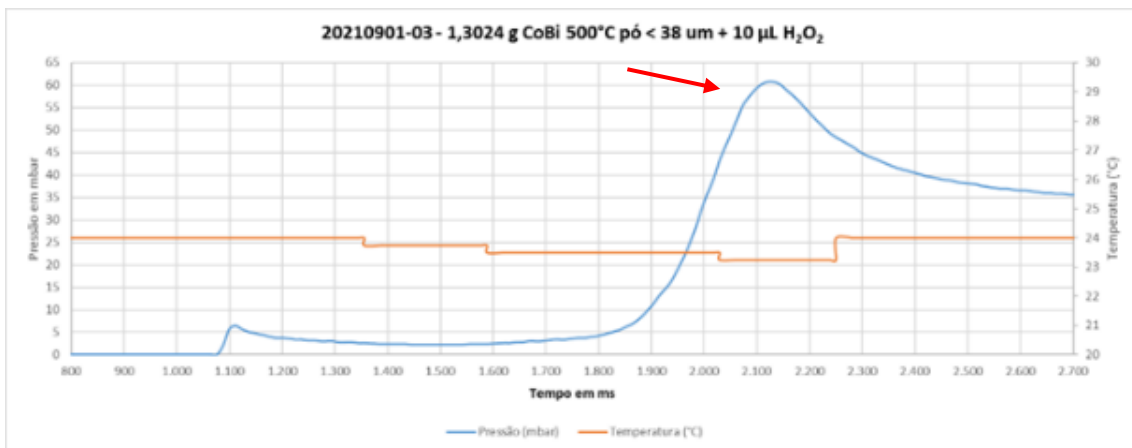
a) **Visão geral** - Teste 2 (repetição) - catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.

(continua)

Figura 4.35 – Continuação.



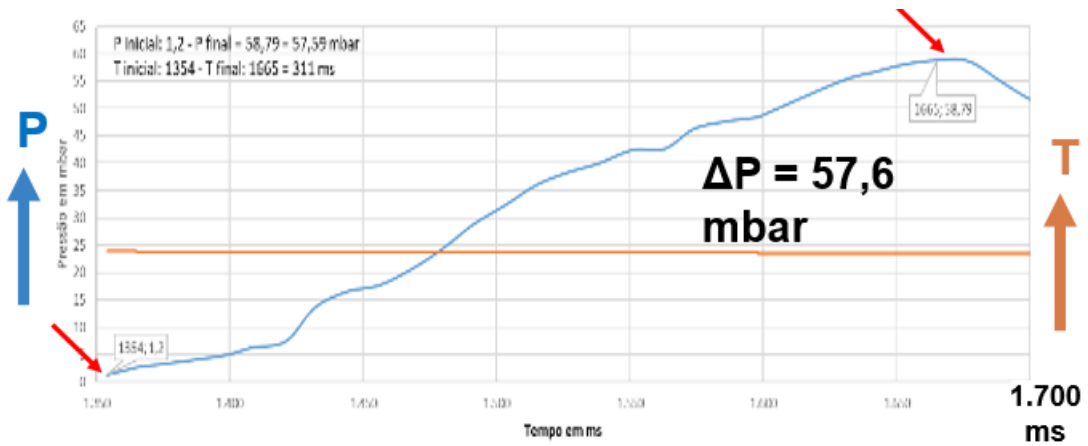
**b)Zoom do início do teste até a pressão decair - Teste 1 - catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.**



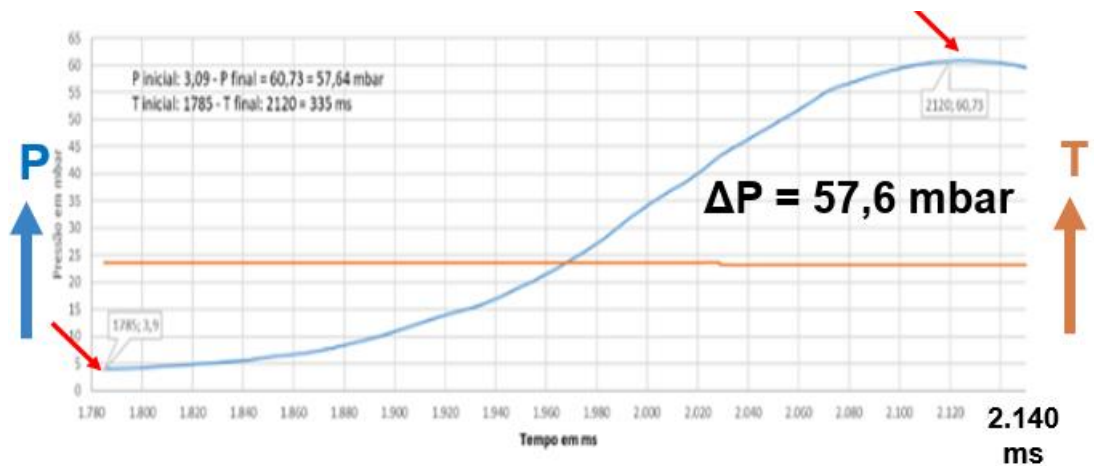
**b)Zoom do início do teste até a pressão decair - Teste 2 (repetição) - catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.**

(continua)

Figura 4.35 – Conclusão.



c) Zoom da região inicial da decomposição até a pressão máxima atingida - Teste 1 - catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.



c) Zoom da região inicial da decomposição até a pressão máxima atingida - Teste 2 (repetição) - catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.

Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.22 – Dados dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 CoBi calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.

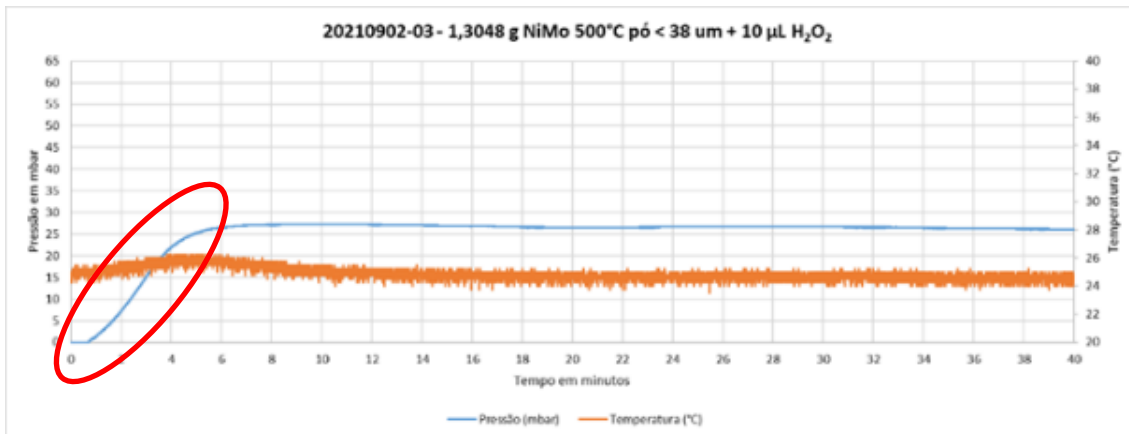
Catalisador	Teste 1	Teste 2	Média	Teste 1	Teste 2	Média
	$\Delta P$ (mbar)	$\Delta P$ (mbar)	P (mbar)	$\Delta t$ (ms)	$\Delta t$ (ms)	t (ms)
<b>CoBi</b>	57,6	57,6	<b>57,6 ±0</b>	311	335	<b>323 ±17</b>

Fonte: Produção da autora.

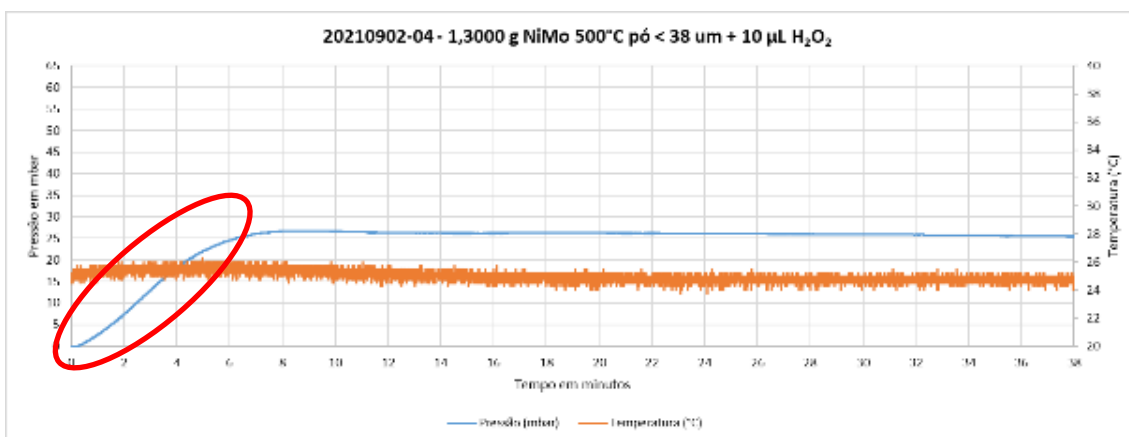
Ambos os testes atingiram a pressão máxima de 57,6 mbar, porém, tal ocorreu no primeiro teste em 311 ms e no segundo teste em 335 ms, resultando na pressão máxima média de 57,6 mbar sem desvio padrão e o tempo médio de 323 ms com desvio médio de 17 ms.

Os dois testes de gotas realizados com o catalisador **NiMo DEG mássico** são apresentados na Figura 4.36 e Tabela 4.23, a seguir. Primeiro são apresentados os gráficos da visão geral dos testes e após, são apresentados os gráficos com zoom na região de interesse.

Figura 4.36 – Gráficos dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 NiMo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.



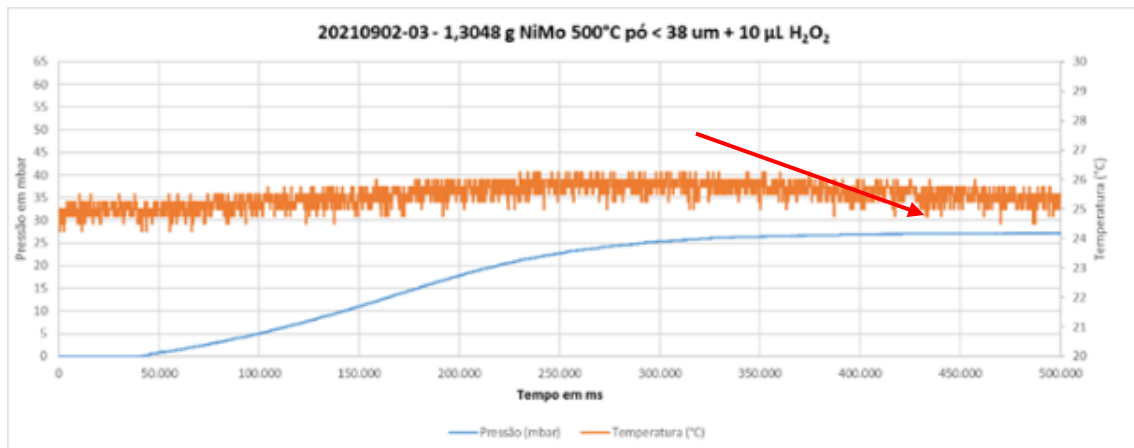
a) **Visão geral** - Teste 1 - catalisador mássico 1:1 NiMo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.



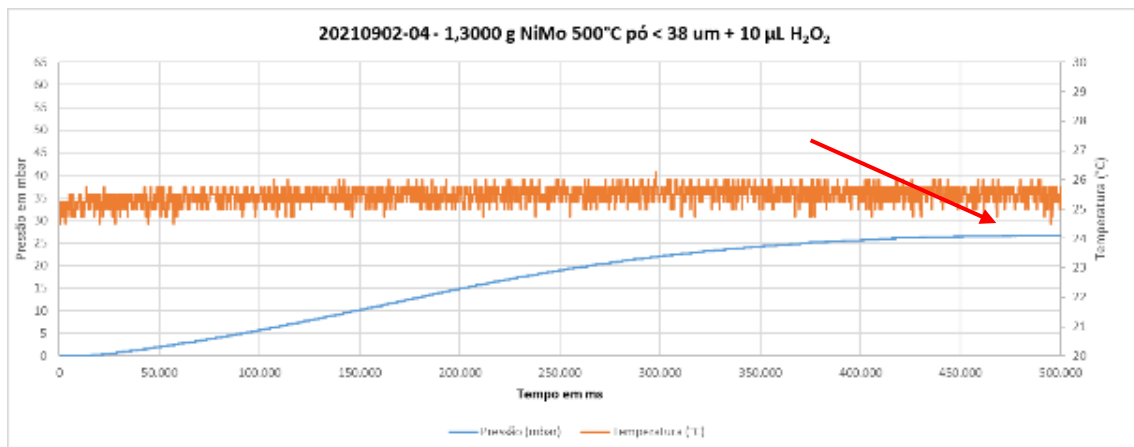
a) **Visão geral** - Teste 2 (repetição) - catalisador mássico 1:1 NiMo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.

(continua)

Figura 4.36 – Continuação.



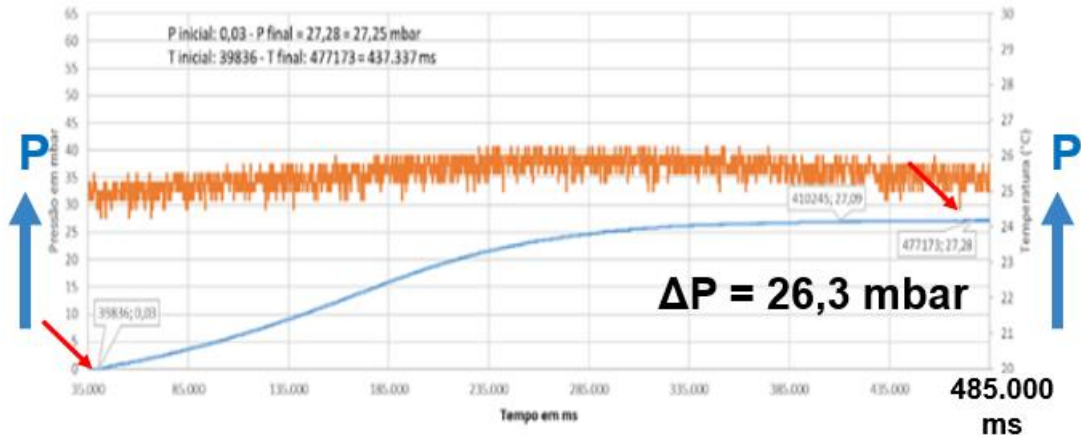
**b) Zoom do início do teste até a pressão decair - Teste 1 - catalisador mássico 1:1 NiMo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.**



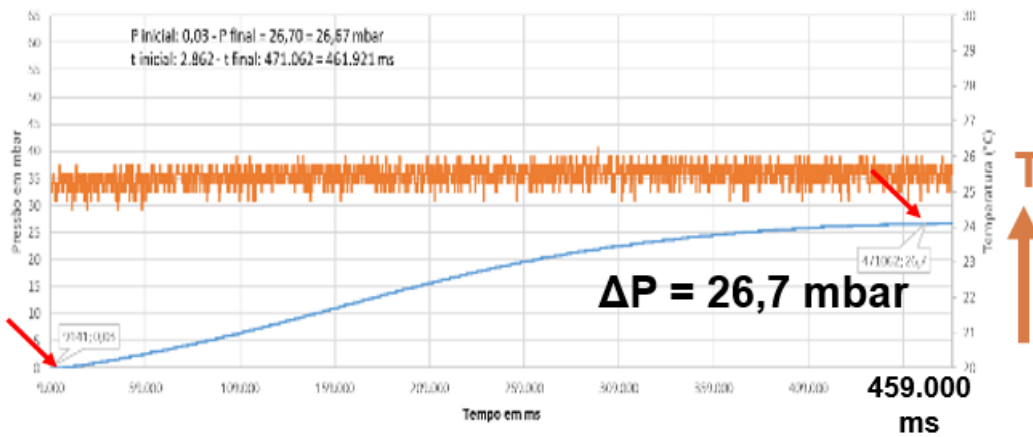
**b) Zoom do início do teste até a pressão decair - Teste 2 (repetição) - catalisador mássico 1:1 NiMo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38 um.**

(continua)

Figura 4.36 – Conclusão.



c) Zoom da região inicial da decomposição até a pressão máxima atingida - Teste 1 - catalisador mássico 1:1 NiMo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38  $\mu$ m.



c) Zoom da região inicial da decomposição até a pressão máxima atingida - Teste 2 (repetição) - catalisador mássico 1:1 NiMo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38  $\mu$ m.

Fonte: Produção da autora.



Tabela 4.23 – Dados dos testes de gota 1 e 2 realizados com adição de 10 uL em 1,3 g do catalisador mássico 1:1 NiMo calcinado a 500°C, em pó com granulometria inferior a 38  $\mu\text{m}$ .

Catalisador	Teste 1	Teste 2	Média	Teste 1	Teste 2	Média
	$\Delta P$ (mbar)	$\Delta P$ (mbar)	P (mbar)	$\Delta t$ (ms)	$\Delta t$ (ms)	t (ms)
NiMo	27,3	26,7	<b>27,0 <math>\pm</math>0,4</b>	437.337	461.921	<b>449.629 <math>\pm</math>17.384</b>

Fonte: Produção da autora.

O primeiro teste atingiu a pressão máxima de apenas 27,3 mbar em 437.337 ms. O segundo teste apresentou resultados bem semelhantes, sendo 26,7 mbar de pressão máxima e 461.921 ms para o tempo. Os dois testes resultaram na pressão máxima média de 27,0 mbar com desvio padrão de mais ou menos 0,4 mbar e o tempo médio de 449.629 ms com desvio médio de 17.384 ms.

Após os novos resultados dos testes de gota, foi constatado que mesmo aumentando a sensibilidade na leitura de dados, o método utilizado é reprodutível, uma vez que os valores de pressão e tempo foram semelhantes para cada teste realizado com cada um dos catalisadores.

Também foi possível comparar e determinar o catalisador que decompõe mais rápido o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o que leva mais tempo para ocorrer a reação. A seguir, nas Figuras 4.37, 4.38 e 4.39, são apresentadas as comparações entre os quatro catalisadores: MnCo x MnBi x CoBi x NiMo, preparados pelo método em excesso polioliol (DEG).

Alternando a escala de tempo obtém-se os resultados apresentados nas Figuras 4.38 e 4.39.

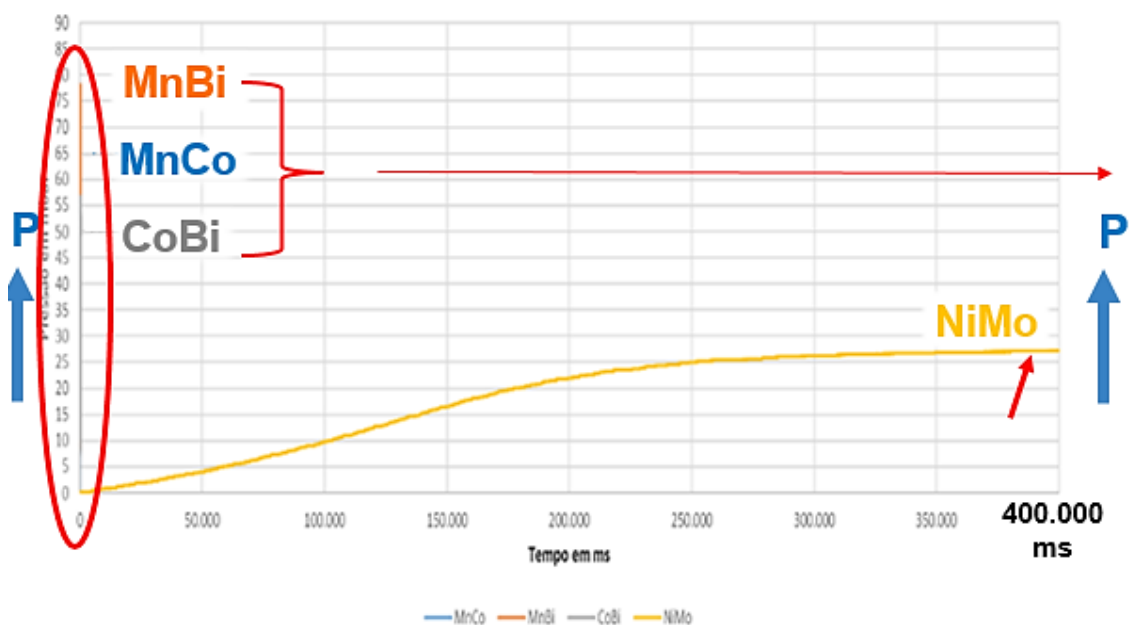
Observa-se na Figura 4.37 que o catalisador NiMo é o que leva mais tempo para iniciar a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo que os outros três catalisadores são bem mais rápidos e aparecem até sobrepostos na parte inicial do gráfico.

Devido a esta grande diferença de tempo do catalisador NiMo para os outros, foi gerado um outro gráfico, apresentado na Figura 4.38, apenas com os catalisadores MnCo, MnBi e CoBi. Observa-se que os catalisadores MnCo e MnBi apresentam valores máximos de

pressão de aproximadamente 75 mbar e o catalisador CoBi de aproximadamente 60 mbar. A inclinação das curvas demonstra que o catalisador MnCo é o que decompõe mais rápido o reagente  $H_2O_2$ .

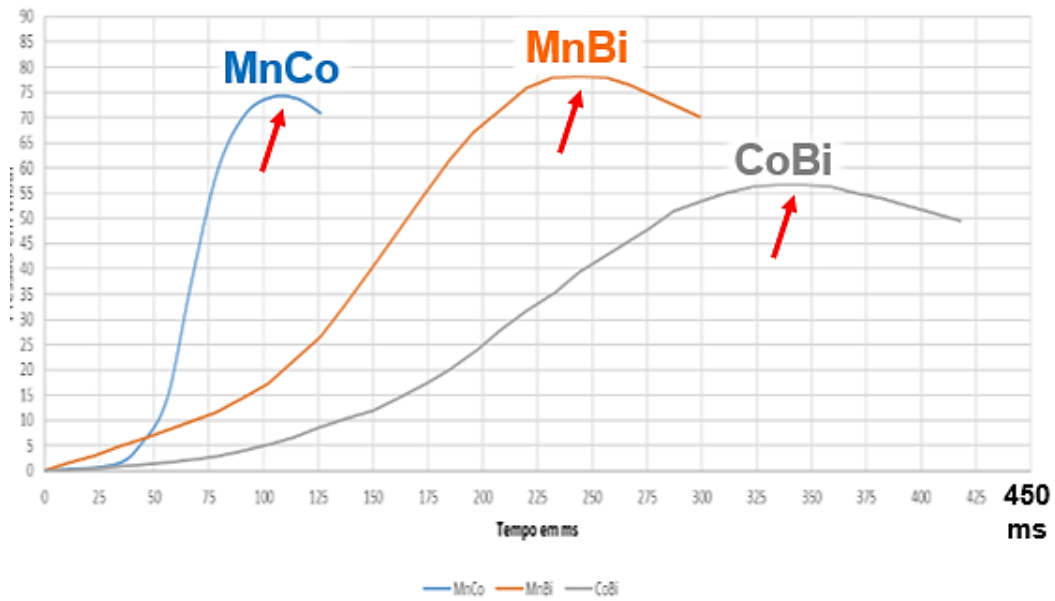
A Figura 4.39 apresenta os quatro catalisadores, porém, desta vez com corte no gráfico do catalisador NiMo para poder observar melhor a diferença entre eles. Nota-se que o catalisador NiMo não começou a decompor o  $H_2O_2$  enquanto os outros catalisadores já atingiram o máximo da decomposição e a pressão começou a decair.

Figura 4.37 – Comparação entre os testes de gota realizados com os quatro catalisadores: MnCo, MnBi, CoBi e NiMo.



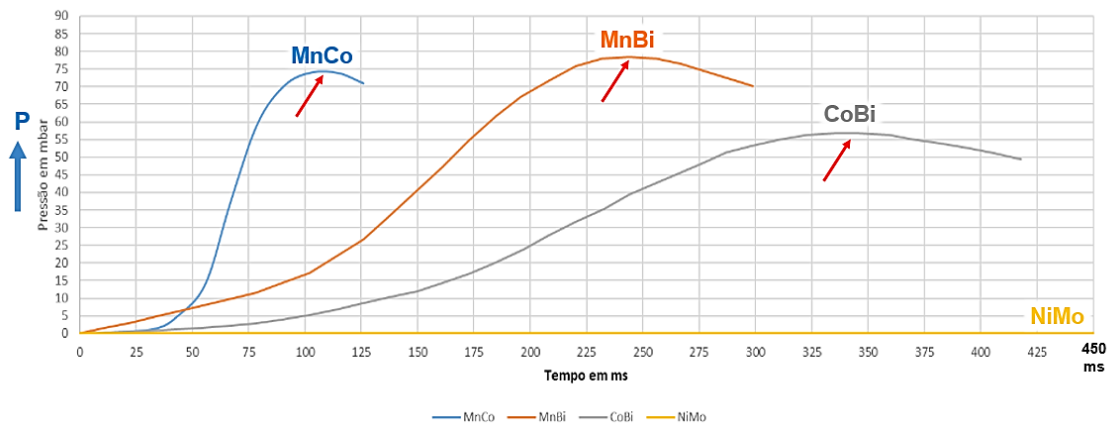
Fonte: Produção da autora.

Figura 4.38 – Comparação entre os testes de gota realizados com três catalisadores: MnCo, MnBi, CoBi.



Fonte: Produção da autora.

Figura 4.39 – Comparação com corte entre os testes de gota realizados com os quatro catalisadores: MnCo, MnBi, CoBi e NiMo.



Fonte: Produção da autora.

Em todos os testes realizados não ocorreu grande variação da temperatura.

Afim de refinar os resultados, a seguir na Tabela 4.24 é apresentada a comparação dos dados coletados para os quatro catalisadores, contendo a variação de pressão máxima e tempo para os testes 1 e 2 e também as médias da pressão máxima e tempo necessário com os desvios padrão.

Tabela 4.24 – Dados dos testes de gota realizados com os quatro catalisadores: MnCo, MnBi, CoBi e NiMo.

Catalisador	Teste 1	Teste 2	Média	Teste 1	Teste 2	Média
	$\Delta P$ (mbar)	$\Delta P$ (mbar)	P (mbar)	$\Delta t$ (ms)	$\Delta t$ (ms)	t (ms)
<b>MnCo</b>	74,0	77,9	<b>76,0 <math>\pm</math>2,8</b>	103	94	<b>99 <math>\pm</math>6</b>
<b>MnBi</b>	78,3	76,2	77,3 $\pm$ 1,5	244	252	248 $\pm$ 6
<b>CoBi</b>	57,6	57,6	57,6 $\pm$ 0,0	311	335	323 $\pm$ 17
<b>NiMo</b>	27,3	26,7	27,0 $\pm$ 0,4	437.337	461.921	449.629 $\pm$ 17.384

Fonte: Produção da autora.

Ressaltando que todos os catalisadores constantes da Tabela 4.24 foram preparados pelo método em excesso poliol (DEG), os resultados obtidos confirmam que o catalisador NiMo é o menos ativo na decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, resultando na pressão máxima média de 27,0  $\pm$ 0,4 mbar. O catalisador intermediário é o que contém na composição CoBi, com pressão máxima média de 57,6  $\pm$ 0 mbar. No que se refere a pressão máxima média, os catalisadores MnCo e MnBi apresentam praticamente o mesmo resultado, sendo 76,0  $\pm$ 2,8 mbar e 77,3  $\pm$ 1,5 mbar, respectivamente, ambos contendo o elemento Mn.

Na comparação dos tempos de início da subida da pressão até atingir a pressão máxima, observa-se mais uma vez que o catalisador NiMo é o de longe o mais demorado com resultado de 449.629  $\pm$ 17.384 ms, muito superior aos outros três catalisadores. O catalisador CoBi apresentou o tempo médio de 323  $\pm$ 17 ms, já os catalisadores contendo o elemento Mn foram os mais rápidos e diferente das médias da pressão máxima, as médias de tempo entre os catalisadores contendo Mn foram diferentes, sendo que o catalisador MnBi apresentou 248  $\pm$ 6 ms e o mais rápido foi o catalisador MnCo com a média de tempo de 99  $\pm$ 6.

Sendo assim, a determinação do melhor catalisador para realizar o teste no propulsor é o catalisador contendo os elementos MnCo.

### **4.3 Avaliação do melhor catalisador no micropropulsor de 2N**

Durante a etapa de concentração do  $H_2O_2$  a 50%, 5L produziram 3L do propelente a 70%. Na segunda etapa, a partir dos 3L de  $H_2O_2$  70% foi possível obter aproximadamente 900mL, com concentração entre 92-93% e massa específica igual a 1,38 g/mL.

Após os testes de gota realizados através do 2º método de avaliação, denominado “reator de volume constante”, com  $H_2O_2$  50%, empregando os catalisadores mássicos com diferentes fases ativas, foi concluído que o catalisador contendo os elementos Mn e Co foi aquele que apresentou a maior atividade, atividade esta atribuída aos menores tempo de resposta e a mais rápida elevação do sinal de pressão.

Com a definição da melhor combinação de metais que constituem a fase ativa, foram preparados com os catalisadores suportados em alumina com Si pelos métodos incipiente DEG e aquoso. Entre os catalisadores preparados com diferentes teores, já apresentados anteriormente foi escolhido aquele contendo 30% de fase ativa MnCo com razão molar 1.1, esses dois catalisadores foram selecionados para realizar os testes no micropropulsor de 2N por apresentarem maiores valores de área específica e volume de poros, mesmo após adição de 30% da fase ativa, quando comparados com os catalisadores estudados anteriormente no LABCP (6%).

#### **Avaliação do catalisador preparado por método incipiente aquoso contendo 30% MnCo, relação molar entre os metais igual a 1, suportado em alumina contendo Si**

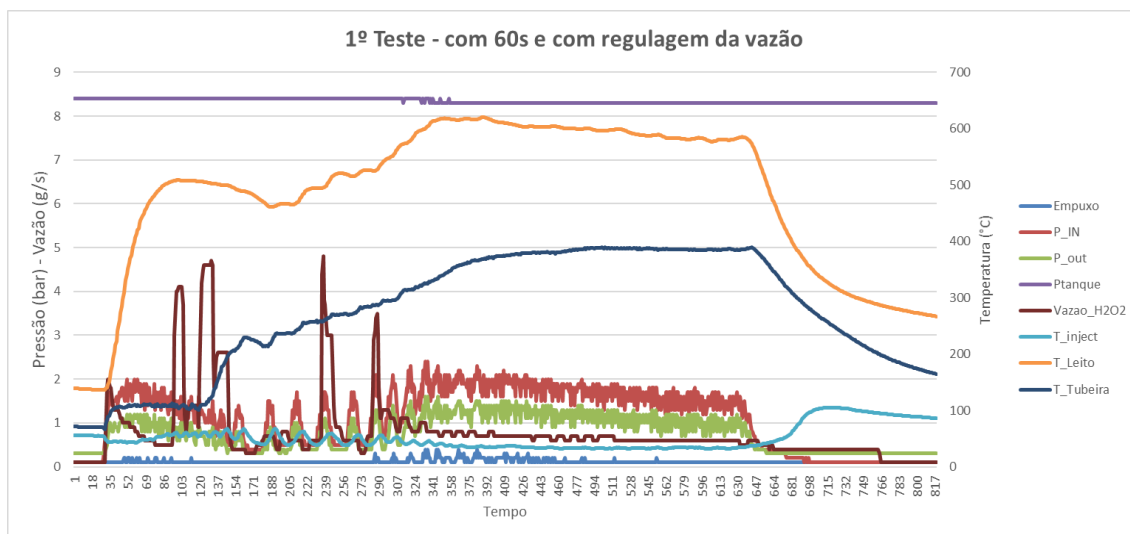
A avaliação do catalisador preparado método incipiente aquoso, com 30% MnCo/ $Al_2O_3$ - $SiO_2$  consistiu na realização de três testes no micropropulsor de 2N, sendo todos os testes com injeção contínua do monopropelente. Os dois primeiros testes foram realizados com controle manual da vazão e o terceiro e último, sem controle dessa vazão, uma vez que, infelizmente, não tínhamos disponível uma eletroválvula. Os resultados são apresentados a seguir, na Tabela 4.25 e nas Figuras 4.40, 4.41 e 4.42.

Tabela 4.25 – Valores máximos atingidos de pressão, empuxo e temperatura durante os três testes realizados com o catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, preparado pelo método incipiente aquoso.

Dados	Catalisador 30% MnCo aquoso		
	1º teste	2º teste	3º teste
<b>Valores máximos atingidos</b>			
Pressão da câmara após o leito (bar)	1,6	2,7	1,7
Empuxo (N)	0,4	1,0	0,4
Temperatura da tubeira (°C)	389	417	387
Temperatura do leito (°C)	598	596	576

Fonte: Produção da autora.

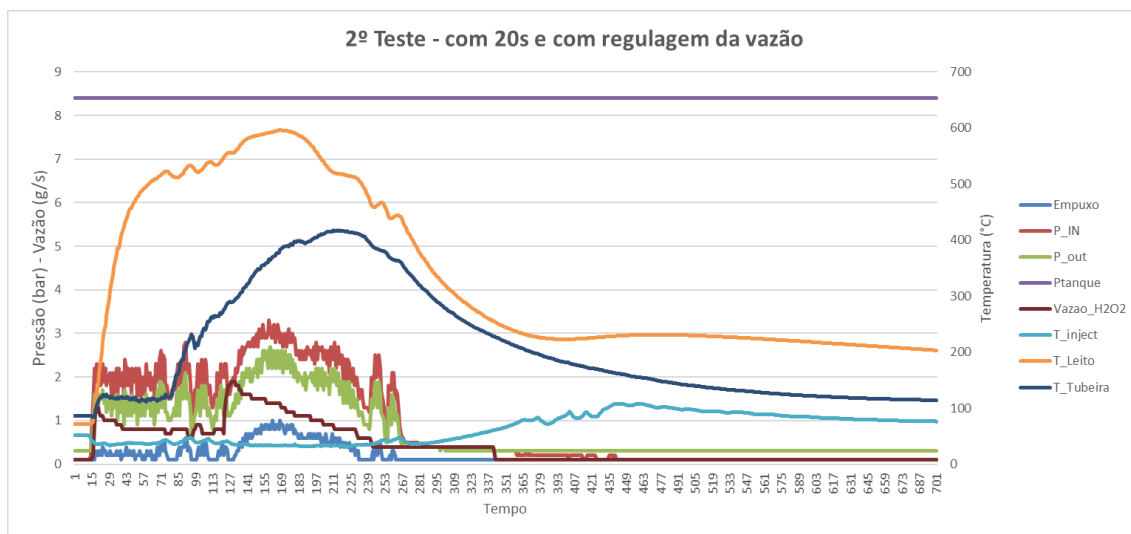
Figura 4.40 – Resultado “bruto” (sem tratamento dos dados) obtido durante o primeiro teste, com regulagem da vazão, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, preparado pelo método incipiente aquoso.



Fonte: Produção da autora.

No primeiro teste, com regulagem da vazão, a temperatura máxima do leito atingida foi aproximadamente 600°C e o empuxo da ordem de 0,4 N.

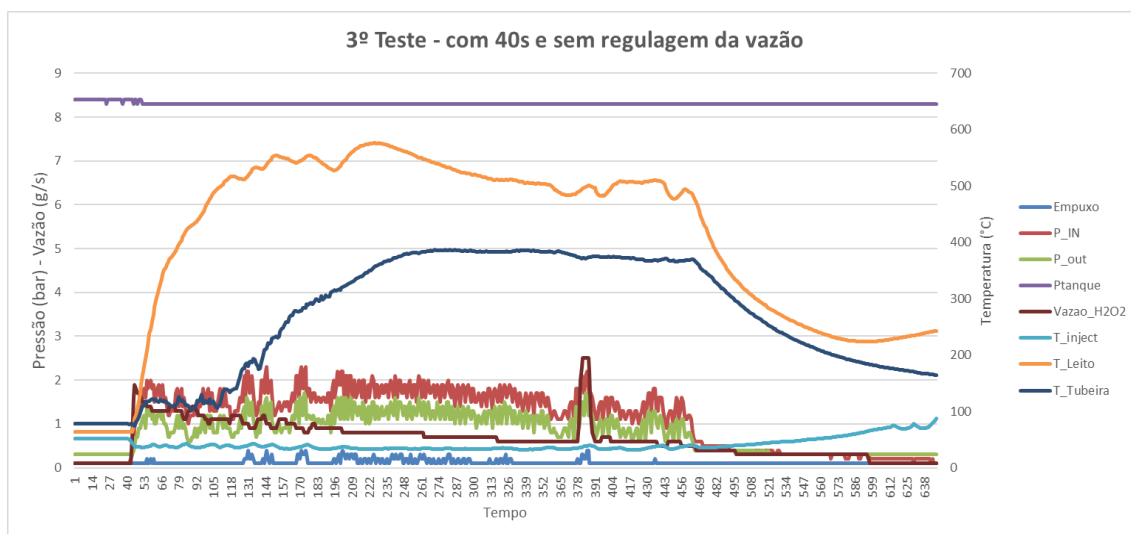
Figura 4.41 – Resultado “bruto” (sem tratamento dos dados) obtido durante o segundo teste, com regulagem da vazão, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, preparado pelo método incipiente aquoso.



Fonte: Produção da autora.

Nesse segundo teste, também com regulagem da vazão, a temperatura máxima do leito também foi de aproximadamente 600°C; no entanto, o empuxo máximo alcançou o valor de 1 N.

Figura 4.42 – Resultado “bruto” (sem tratamento dos dados) obtido durante o terceiro teste, sem regulagem da vazão, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, preparado pelo método incipiente aquoso.



Fonte: Produção da autora.

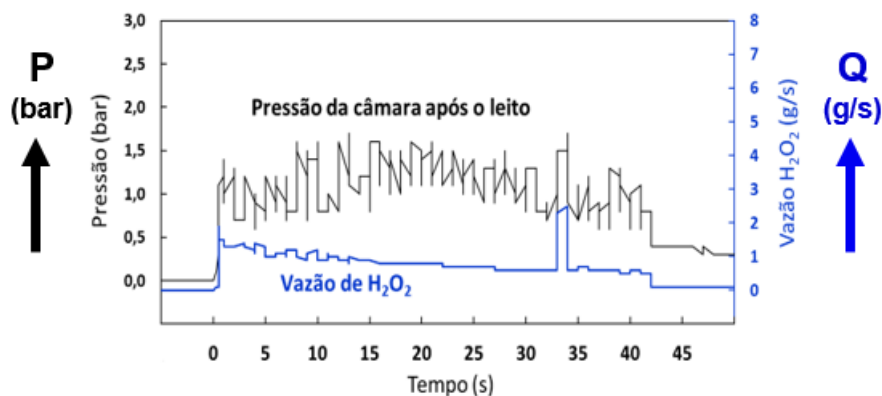
No terceiro teste realizado sem a regulagem da vazão de injeção do monopropelente, a temperatura máxima do leito foi aproximadamente  $576^{\circ}\text{C}$  e o empuxo máximo alcançou o valor de 0,4 N.

A aparente incoerência dos resultados obtidos de temperatura e empuxo entre os testes pode ser atribuída a uma falta de um bom controle da vazão de injeção do propelente no propulsor.

A média, para os três testes, da temperatura máxima do leito foi de  $590^{\circ}\text{C} \pm 12$ . Os resultados apresentados na Tabela 4.25 demonstram que quanto maior o valor do empuxo atingido, uma maior pressão da câmara após o leito.

A seguir, as Figuras 4.43, 4.44 e 4.45 apresentam, de forma isolada, os gráficos com os dados brutos da pressão da câmara após o leito gerada em função da vazão de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , do empuxo e da temperatura do leito ao longo do teste.

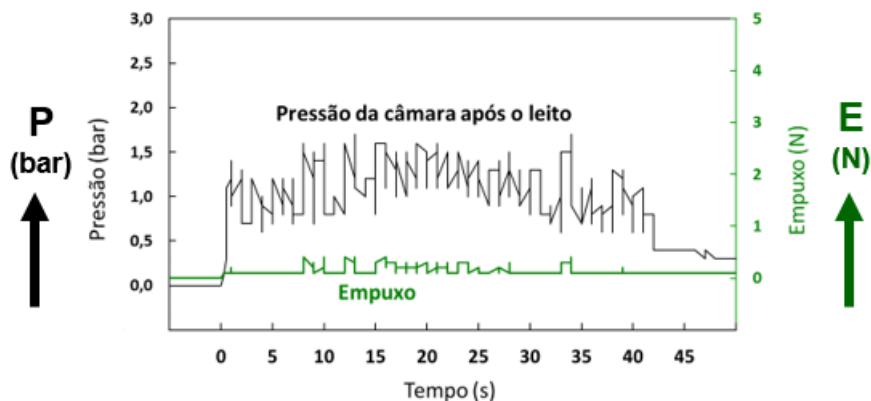
Figura 4.43 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados brutos de vazão de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30%  $\text{MnCo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  preparado pelo método incipiente aquoso.



Fonte: Produção da autora.

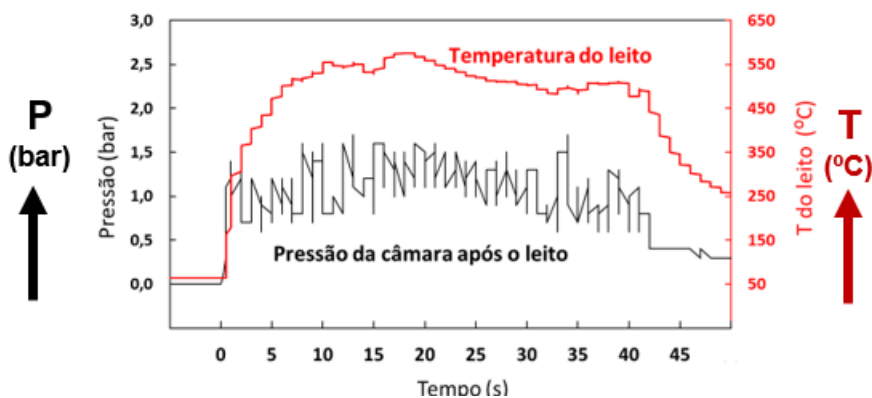


Figura 4.44 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados brutos de empuxo e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> preparado pelo método incipiente aquoso.



Fonte: Produção da autora.

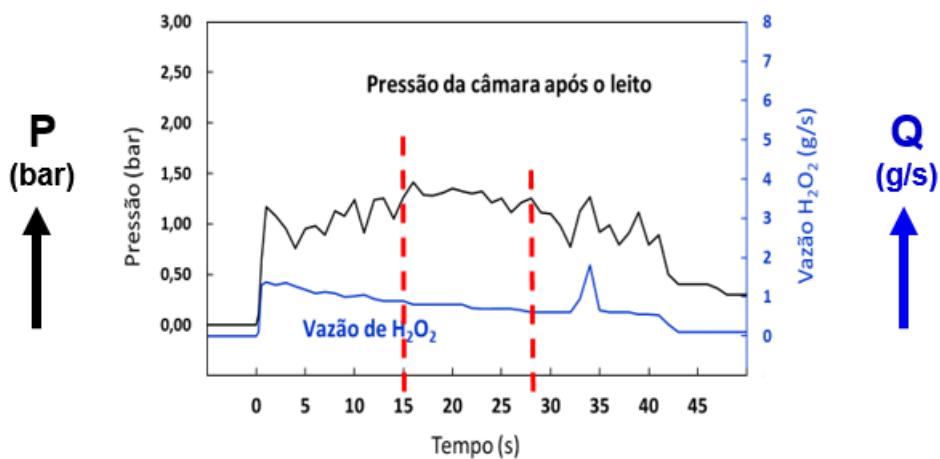
Figura 4.45 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados brutos da temperatura do leito e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> preparado pelo método incipiente aquoso.



Fonte: Produção da autora.

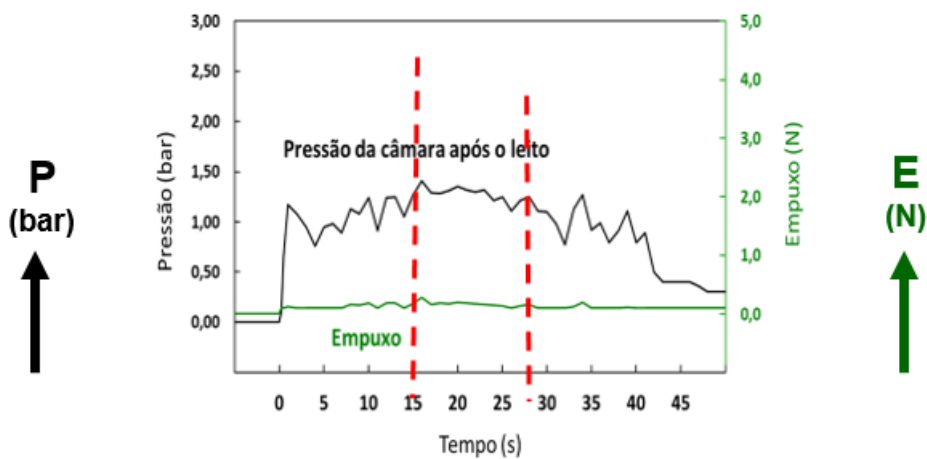
Os dados obtidos nesse terceiro teste foram tratados e são apresentados nas Figuras 4.46, 4.47 e 4.48, contendo os valores médios para vazão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, empuxo e temperatura do leito. Para esse teste, a região de maior estabilidade da vazão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi selecionada no intervalo entre 15 a 28 segundos. Os valores desse intervalo de maior estabilidade serão apresentados na Tabela 4.26.

Figura 4.46 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados médios de vazão de  $H_2O_2$  e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30%  $MnCo/Al_2O_3-SiO_2$  preparado pelo método incipiente aquoso.



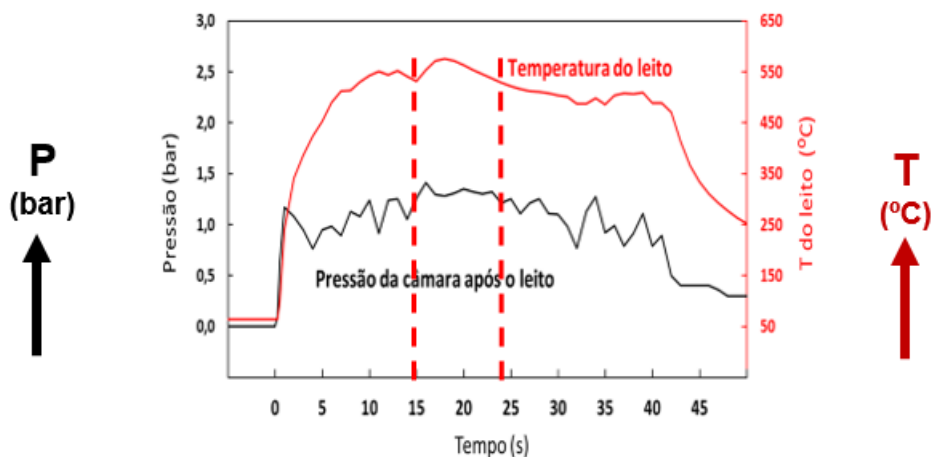
Fonte: Produção da autora.

Figura 4.47 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados médios de empuxo e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30%  $MnCo/Al_2O_3-SiO_2$  preparado pelo método incipiente aquoso.



Fonte: Produção da autora.

Figura 4.48 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados médios da temperatura do leito e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> preparado pelo método incipiente aquoso.



Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.26 – Dados do terceiro teste, sem regulagem de vazão, durante o intervalo de maior estabilidade (15 a 28 s) para o catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> aquoso e dados do teste realizado em trabalho anterior com o catalisador LABCP.

Dados	Catalisador 30% MnCo aquoso (t=15 a 28s)	Catalisador LABCP
Vazão de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/s)	0,75	2,00
Pressão da câmara após o leito (bar)	1,28	4,85
Empuxo (N)	0,17	2,05
Temperatura do leito (°C)	542	738

Fonte: Produção da autora.

Observa-se que os valores apresentados para o catalisador preparado pelo método aquoso, 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, são inferiores aos resultados obtidos para o catalisador preparado em trabalhos anteriores no LABCP, provavelmente em função da falta de controle da vazão de injeção do propelente. Fica evidente na Tabela 4.26 a menor vazão de injeção desse importante parâmetro.

**Avaliação do catalisador preparado por método incipiente polioli (DEG) contendo 30% MnCo, relação molar entre os metais igual a 1, suportado em alumina contendo Si**

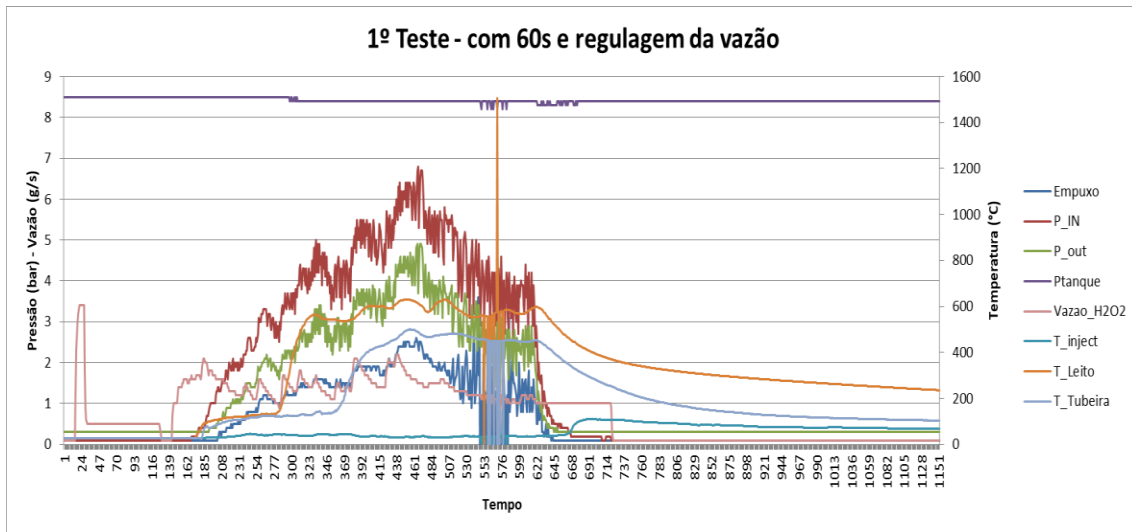
De forma semelhante aos testes de avaliação apresentados anteriormente para o catalisador preparado pelo método incipiente aquoso, também foram realizados três testes no micropropulsor de 2N para o catalisador preparado pelo método incipiente polioli (DEG), sendo todos os testes com injeção contínua do monopropelente. Os dois primeiros testes foram realizados com controle manual da vazão e o terceiro e último, sem controle dessa vazão, uma vez que, infelizmente, não tínhamos disponível uma eletroválvula. Os resultados são apresentados a seguir, na Tabela 4.27 e nas Figuras 4.49, 4.50 e 4.51.

Tabela 4.27 – Valores máximos atingidos de pressão, empuxo e temperatura durante os três testes realizados com o catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, preparado pelo método incipiente DEG.

Dados	Catalisador 30% MnCo DEG		
	1º teste	2º teste	3º teste
<i>Valores máximos atingidos</i>			
Pressão da câmara após o leito (bar)	4,9	4,0	2,8
Empuxo (N)	3,6	3,3	1,3
Temperatura da tubeira (°C)	500	451	444
Temperatura do leito (°C)	631	637	628

Fonte: Produção da autora.

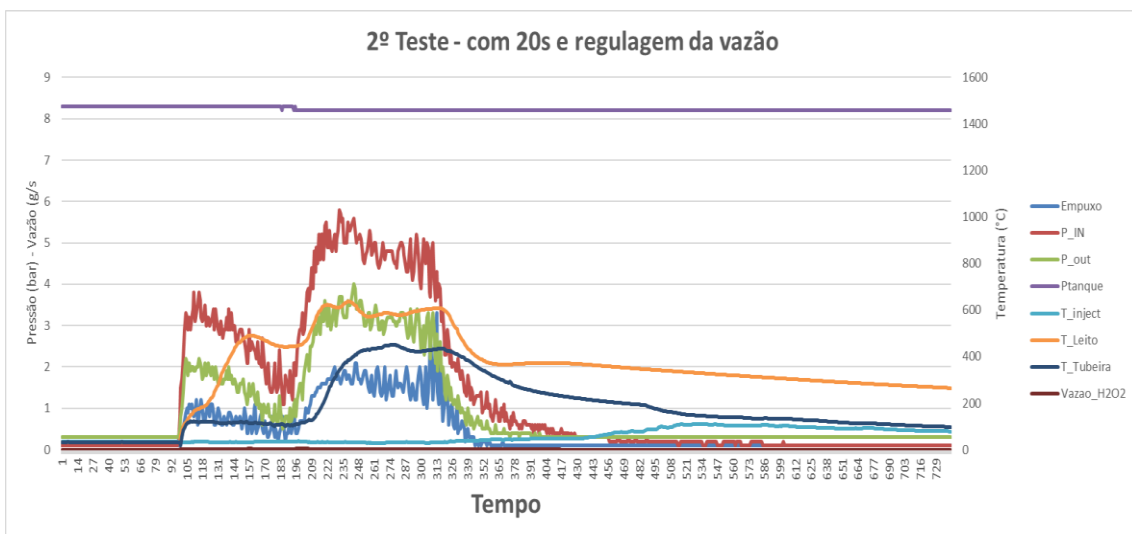
Figura 4.49 – Resultado “bruto” (sem tratamento dos dados) obtido durante o primeiro teste, com regulagem da vazão, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, preparado pelo método incipiente DEG.



Fonte: Produção da autora.

No primeiro teste, com regulagem da vazão, a temperatura máxima do leito atingida foi aproximadamente 630°C e o empuxo na ordem de 3,6 N.

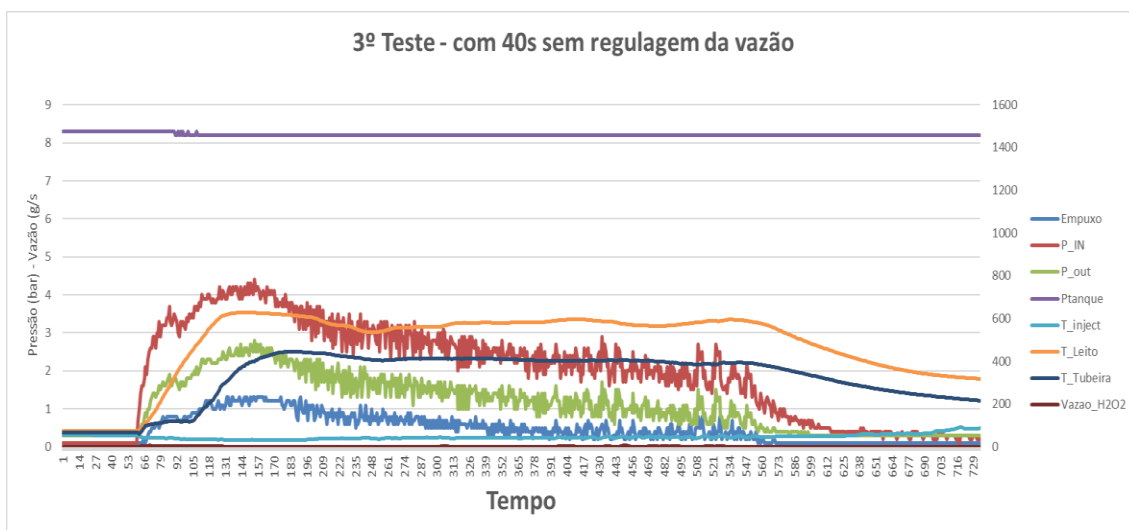
Figura 4.50 – Resultado “bruto” (sem tratamento dos dados) obtido durante o segundo teste, com regulagem da vazão, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, preparado pelo método incipiente DEG.



Fonte: Produção da autora.

Nesse segundo teste, também com regulagem da vazão, a temperatura máxima do leito também foi de aproximadamente 630°C e o empuxo máximo também alcançou o valor de 3,3 N.

Figura 4.51 – Resultado “bruto” (sem tratamento dos dados) obtido durante o terceiro teste, sem regulagem da vazão, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, preparado pelo método incipiente DEG.



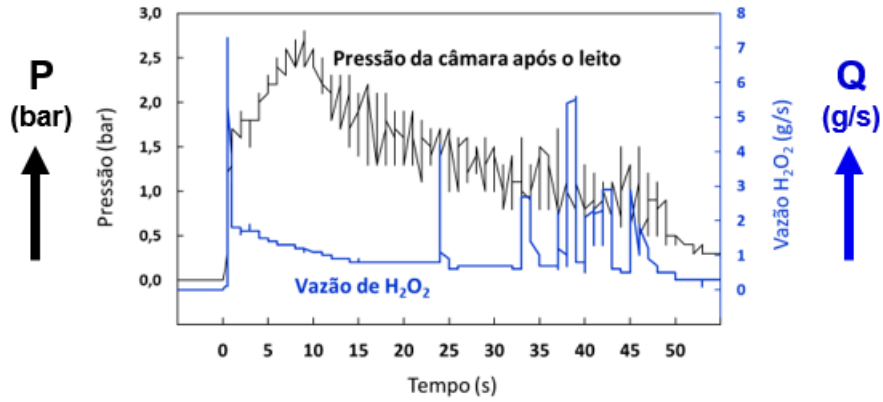
Fonte: Produção da autora.

No terceiro teste realizado sem a regulagem da vazão de injeção do monopropelente, os valores máximos da temperatura do leito e do empuxo foram aproximadamente 628°C e 1,3 N, respectivamente.

A média, para os três testes, da temperatura máxima do leito foi de 627°C ±10. Os resultados apresentados na Tabela 4.27 demonstram que quanto maior o valor do empuxo atingido, uma maior pressão da câmara após o leito.

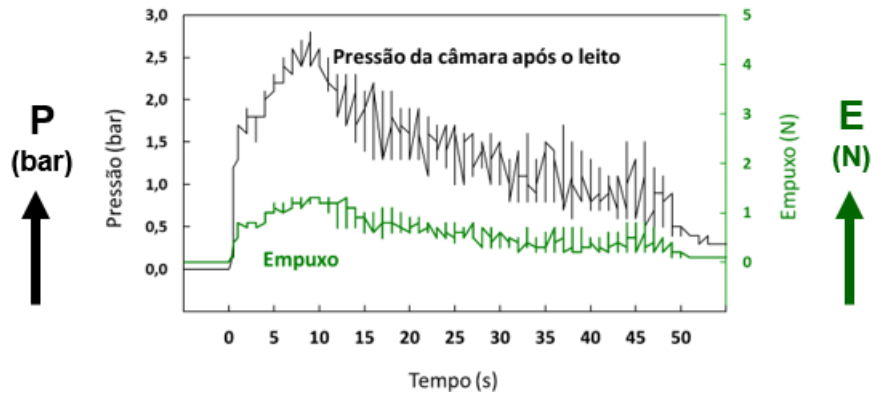
A seguir, as Figuras 4.52, 4.53 e 4.54 apresentam, de forma isolada, os gráficos com os dados brutos da pressão da câmara após o leito gerada em função da vazão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, do empuxo e da temperatura do leito ao longo do teste.

Figura 4.52 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados brutos de vazão de  $H_2O_2$  e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30%  $MnCo/Al_2O_3-SiO_2$  preparado pelo método incipiente DEG.



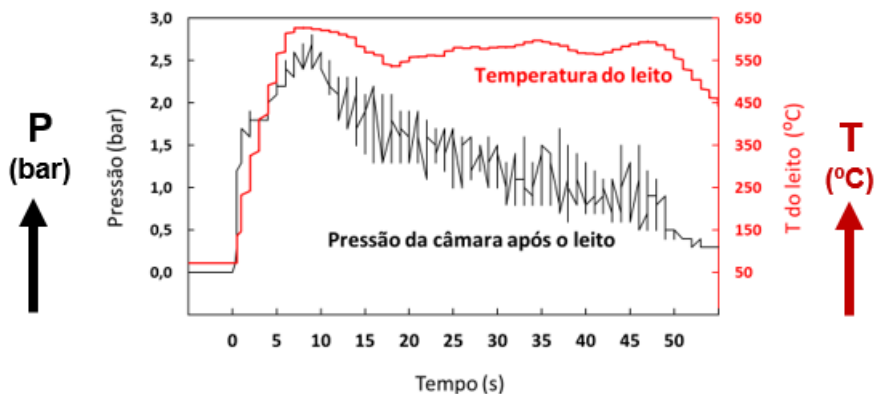
Fonte: Produção da autora.

Figura 4.53 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados brutos de empuxo e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30%  $MnCo/Al_2O_3-SiO_2$  preparado pelo método incipiente DEG.



Fonte: Produção da autora.

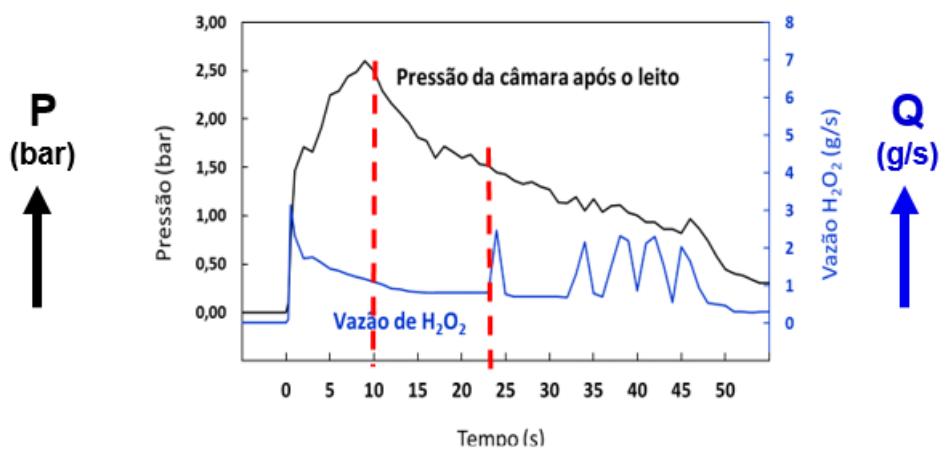
Figura 4.54 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados brutos da temperatura do leito e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> preparado pelo método incipiente DEG.



Fonte: Produção da autora.

Os dados obtidos nesse terceiro teste foram tratados e são apresentados nas Figuras 4.55, 4.56 e 4.57, contendo os valores médios para vazão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, empuxo e temperatura do leito. Para esse teste, a região de maior estabilidade da vazão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi selecionada no intervalo entre 10 a 23 segundos. Os valores desse intervalo de maior estabilidade serão apresentados na Tabela 4.28.

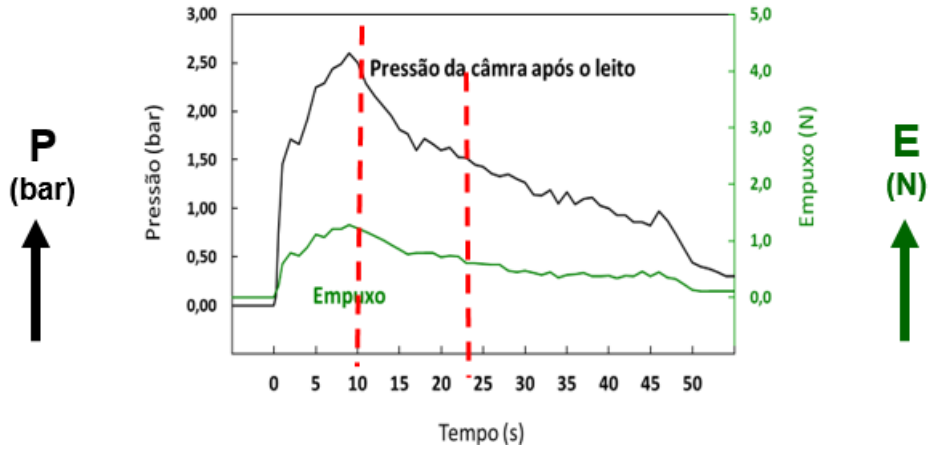
Figura 4.55 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados médios de vazão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> preparado pelo método incipiente DEG.



Fonte: Produção da autora.

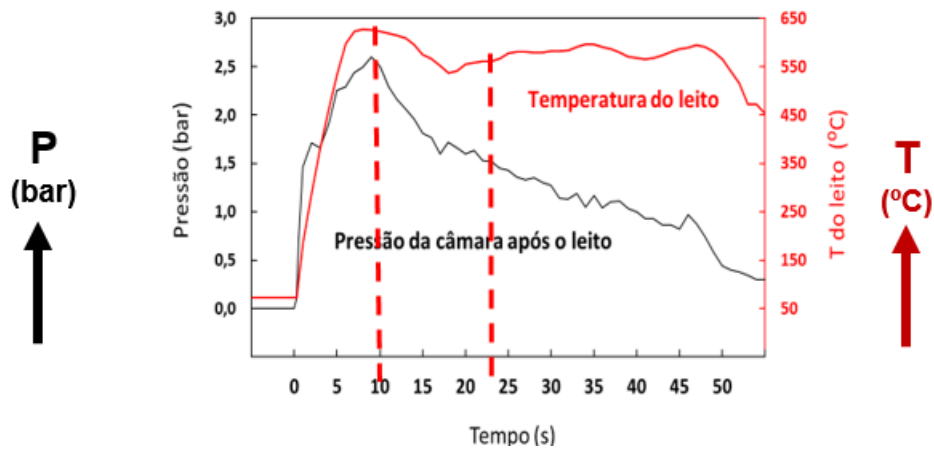


Figura 4.56 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados médios de empuxo e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> preparado pelo método incipiente DEG.



Fonte: Produção da autora.

Figura 4.57 – Gráfico do terceiro teste, sem regulagem da vazão, com os dados médios da temperatura do leito e pressão da câmara após o leito, do catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> preparado pelo método incipiente DEG.



Fonte: Produção da autora.

Tabela 4.28 – Dados do terceiro teste, sem regulagem de vazão, durante o intervalo de maior estabilidade (10 a 23 s) para o catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> DEG e dados do teste realizado em trabalho anterior com o catalisador LABCP.

Dados	Catalisador 30% MnCo DEG (t=10 a 23s)	Catalisador LABCP	Relação
Vazão de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/s)	0,86 (43%)	2,00 (100%)	0,43
Pressão da câmara após o leito (bar)	1,84 (38%)	4,85 (100%)	0,38
Empuxo (N)	0,76 (42%)	2,05 (100%)	0,42
Temperatura do leito (°C)	576 (78%)	738 (100%)	0,78

Fonte: Produção da autora.

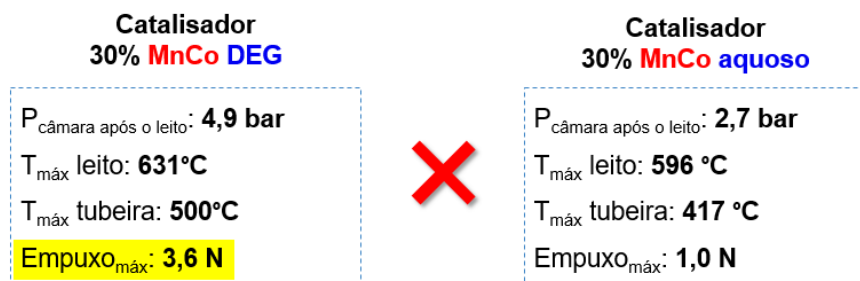
No caso do catalisador 30% MnCo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> preparado pelo método DEG, pode-se observar que existe uma relação de proporcionalidade entre os valores de empuxo e pressão da câmara após o leito e a vazão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. No caso da comparação com o catalisador LABCP essa relação é igual a 0,40.

### **Comparação dos desempenhos dos catalisadores 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> preparados pelo método DEG e aquoso**

As Figuras 4.41, 4.42, 4.49 e 4.50 evidenciam claramente que a regulagem da vazão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi totalmente ineficaz, uma vez que ocorrem variações abruptas dos parâmetros reacionais quando tal regulagem é efetuada.

A comparação dos resultados obtidos durante as avaliações dos catalisadores 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> preparados pelo método DEG e aquoso são apresentados a seguir. Na Figura 4.58 expõem os valores máximos atingidos durante o 3º teste e na Tabela 4.29 os dados obtidos durante o intervalo de maior estabilidade da vazão de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Figura 4.58 – Valores máximos de pressão, empuxo e temperatura durante o terceiro teste, sem regulagem de vazão, realizados com os catalisadores 30% MnCo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> DEG e aquoso.



Fonte: Produção da autora.

Os resultados deixam evidente que o catalisador 30% MnCo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> preparado pelo método DEG apresenta empuxo máximo de 3,6 N, valor este superior ao catalisador preparado pelo método aquoso (1,0 N). O valor superior de empuxo gerado é consequência dos maiores valores de pressão da câmara após o leito e temperaturas gerados durante o acionamento do catalisador preparado pelo método poliol DEG.

Os dados do 3º teste, sem regulagem de vazão, no intervalo de estabilização do empuxo para ambos os catalisadores são comparados com o teste realizado em trabalho anterior no LABCP, conforme apresentado na Tabela 4.29, a seguir.

Tabela 4.29 – Dados do terceiro teste, sem regulagem de vazão, durante o intervalo de maior estabilidade para o catalisador 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> DEG e aquoso e dados do teste realizado em trabalho anterior com o catalisador LABCP.

Dados	Catalisador 30% MnCo DEG (t=10 a 23s)	Catalisador LABCP	Catalisador 30% MnCo aquoso (t=15 a 28s)
Vazão de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/s)	0,86 (43%)	2,00 (100%)	0,75 (37%)
Pressão da câmara após o leito (bar)	1,84 (38%)	4,85 (100%)	1,28 (26%)
Empuxo (N)	0,76 (42%)	2,05 (100%)	0,17 (8%)
Temperatura do leito (°C)	576 (78%)	738 (100%)	542 (73%)

Fonte: Produção da autora.

Observa-se que os testes realizados com os catalisadores desenvolvidos nesse trabalho apresentaram valores inferiores se comparados com o catalisador do LABCAP. Porém, conforme já mencionado anteriormente, devido a indisponibilidade de uma eletroválvula para o controle da vazão de  $H_2O_2$ , valores instáveis e menores da vazão e consequentemente, de empuxo e pressão da câmara após o leito foram obtidos. No entanto, esses menores valores apresentam uma certa proporcionalidade no caso do catalisador preparado pelo método DEG.

Os resultados da temperatura média do leito para os dois catalisadores, ambos contendo 30% MnCo, preparados pelo método DEG e outro pelo método aquoso, demonstram uma superioridade do catalisador preparado pelo método poliol. Neste a temperatura foi de  $627^{\circ}C$ , enquanto o catalisador preparado pelo método aquoso foi de  $590^{\circ}C$ .

Quanto aos valores do empuxo obtidos, o catalisador DEG também foi superior. Obteve para este catalisador o valor médio de 2,63 N, enquanto, o catalisador preparado pelo método aquoso atingiu, o valor médio de 0,57N.

Os testes realizados no micropropulsor de 2N envolveram a avaliação dos catalisadores suportados preparados pelo método incipiente, mas empregando dois solventes diferentes (DEG e água). Porém esses dois catalisadores foram preparados com a mesma concentração de 30% MnCo e com a mesma relação entre os metais. Apesar da falta de um melhor controle da injeção do monopropelente, os resultados deixam evidente que o catalisador mais ativo é o preparado pelo novo método proposto neste trabalho, ou seja, com auxílio de um solvente orgânico DEG (poliol).

Tabela 4.30 – Comparação dos valores para os parâmetros empuxo e temperatura do leito entre os catalisadores preparados pelo método incipiente poliol (DEG) e incipiente aquoso ( $H_2O$ ).

Parâmetro médio avaliado	Método de preparação incipiente	
	Poliol (DEG)	Aquoso ( $H_2O$ )
Empuxo	2,63 N	0,57 N
T (leito)	$627^{\circ}C$	$590^{\circ}C$

Fonte: Produção da autora.

Novamente, a Tabela 4.30 deixa evidente a maior atividade catalítica na reação de decomposição do  $H_2O_2$ , apresentada pelo material preparado pelo método poliol, podendo essa maior atividade ser atribuída a uma melhor dispersão da fase ativa MnCo. Este resultado está de acordo com o trabalho de Brayner, R. et al. (2013), que evidenciaram a geração de nanopartículas pelo método poliol.

## 5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais foi possível concluir que:

Síntese dos precursores dos suportes:

- O método de precipitação do hidróxido de alumínio com as adições dos aditivos B e Si, não alteraram a formação da fase do precursor da alumina, a (pseudo)boemita;
- As adições dos aditivos B e Si: durante a etapa de formação do hidróxido de alumínio não ocasionaram a formação das fases cristalinas desses óxidos, indicando as elevadas dispersões desses óxidos na estrutura cristalina da alumina;
- As adições dos aditivos B e Si: aumentaram a estabilidade térmica da alumina;
- As adições dos aditivos B e Si: aumentaram a porosidade da alumina, AE, VP, moda e distribuição porosa;
- A adição do aditivo Si leva a melhores resultados de AE ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) e VP ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) do que a adição de B.

Moldagem dos precursores dos suportes:

- Na etapa de moldagem do hidróxido de alumínio contendo o elemento B, o emprego de um excesso do agente dispersante (1,5% de ácido oxálico) mostrou-se inviável, por formar um gel que impossibilitou a filtração do agente. Isto obrigou a utilizar o processo incipiente com o agente dispersante 1,5% de ácido nítrico;
- No caso do hidróxido de alumínio contendo Si tal problema não ocorreu, tendo sido utilizado um excesso do agente dispersante (1,5% de ácido oxálico);
- A adição de B levou a melhor resultado de resistência mecânica do que com a adição de Si, tanto após calcinação a  $600^\circ\text{C}$  quanto a  $900^\circ\text{C}$ .
- Tal fato pode ser atribuído aos maiores valores de VP e AE do material modificado texturalmente com Si, o que significa maior porosidade e, principalmente, a existência de macroporos.

- No entanto, a elevada resistência mecânica do hidróxido de alumínio contendo B fez com que a sua esferoidização sequer fosse iniciada após 182 horas de operação do fluidizador, o que levou ao abandono desse material na continuidade dos trabalhos.
- O melhor resultado da esferoidização de moldagem dos materiais contendo Si foi obtido com o hidróxido de alumínio seco a 120°C, para o qual o rendimento em massa foi de 14,2% após 182 horas de fluidização.
- No caso do hidróxido de alumínio contendo B seco a 120°C, a obtenção de partículas esferoidais sequer iniciou-se após 182 horas fluidização, devido à elevada resistência mecânica desse material.

#### Impregnação dos suportes:

- A preparação de catalisadores do tipo mássico pelo método original excesso poliol, apresentaram valores muito baixos de AE e VP, sendo o catalisador contendo a fase ativa MnCo que apresentou o maior valor de AE e VP. A ordem decrescente das propriedades texturais foi a seguinte: MnCo > NiMo > CoBi > MnBi.
- A preparação dos catalisadores suportados com a fase ativa MnCo pelo método incipiente aquoso e pelo método novo proposto neste trabalho, incipiente poliol (DEG), apresentou propriedades texturais e mecânicas idênticas empregando os dois solventes.
- Com o aumento do teor da fase ativa resultou na diminuição dos valores de AE e VP dos catalisadores, e, paralelamente o aumento da resistência mecânica, uma vez que é adicionado maiores teores de metais dentro dos poros.

#### Avaliação dos catalisadores:

- Os testes de gota de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acompanhados por câmera fotográfica de 3000 frames por segundo, empregando catalisadores suportados mostraram que:

- a) com as quatro fases ativas investigadas, 5Mn-5Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5Co-5Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5Bi-5Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 5Ni-5Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a aferição de tempos de resposta devidos à decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> somente foi possível após a maceração das pastilhas calcinadas a 500°C independentemente do promotor textural do suporte hidróxido de alumínio ter sido Si ou B;
- b) os menores ignition delay foram obtidos para os catalisadores contendo o elemento Mn (MnCo, MnBi);
- Os testes de gota de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> realizados no “reator de volume constante” empregando catalisadores mássicos preparados mostraram que:
  - a) o menor ignition delay foi obtido para o catalisador de MnCo;
  - b) o maior ignition delay foi obtido para o catalisador de NiMo;
  - c) os resultados dos testes com o novo dispositivo “reator de volume constante” corroboram com os testes realizados em câmara de alta velocidade.
  - d) o novo dispositivo “reator de volume constante” demonstrou ser uma alternativa eficaz, confiável e simples para quem não dispõe da câmara de alta velocidade, apresentando resultados de forma quantitativa.
- Os testes realizados no micropropulsor de 2N empregando os catalisadores suportados de 30% MnCo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> preparados via método incipiente aquoso e através do novo método proposto neste trabalho, ou seja, com o emprego do método incipiente polioliol (DEG), mostraram que apesar das propriedades texturais e mecânicas dos catalisadores terem sido praticamente idênticas quando do emprego dos dois métodos, o valor médio de empuxo obtido pelo catalisador preparado pelo método polioliol (DEG), foi cerca de 5 vezes superior ao daquele preparado por impregnação incipiente aquoso, e que permite concluir que o método polioliol (DEG), favorece uma maior dispersão da fase ativa.



### **Sugestões para trabalhos futuros**

A seguir são apresentadas sugestões para serem desenvolvidas em trabalhos futuros, dando continuidade a esse estudo.

- Executar testes empregando uma eletroválvula de controle da vazão de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
  - Dispondo de um grande volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 90%;
  - Dispondo de todas as medidas de segurança para a realização destes testes.
- Estudar a natureza do sítio ativo formado no processo DEG;
- Preparar catalisadores com maiores teores de fase ativa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMBEKAR, A. et al. Droplet combustion studies of hydrocarbon-monopropellant blends, **Fuel**, v. 115, p. 697-705, 2014.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D4179-11**: standard test method for single pellet crush strength of formed catalysts and catalyst carrier. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2011. 3p.
- BATONNEAU, Y. et al. Green propulsion: catalysts for the european FP7 project GRASP. **Topics in Catalysis**, v. 57, n. 6/9, p. 656–667, 2014.
- BONIFACIO, I.S. **Analysis and design of a multi-phase catalytic reactor for the decomposition of hydrogen peroxide in space propulsive systems**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Aeroespacial) - Università degli Studi di Napoli “Frederico II” Facoltà di Ingegneria, Napoli, 2006.
- BRAYNER, R; FIÉVET, F.; CORADIN, T. **Nanomaterials: a danger or a promise?** London: Springer, 2013. p. 1-25.
- BOUDART, M., DJEGA-MARIADASSOU, G. **La cinétique des réactions en catalyse hétérogène**. Paris; New York: Masson, 1982.
- CASTEL, B. **Les alumines et leurs applications**. Paris: Nathan, 1990.
- CRUZ, G.M.; CUNHA, D.S.; RODRIGUES, J.A.J.; FREITAS, A.G. Correlation between metal content and types of sites in Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, n. 5, p. 473, 1989.
- DEFENSE LOGISTICS AGENCY. **Aerospace energy standard prices for dod customers effective**. 2021. Disponível em: <[https://www.dla.mil/Portals/104/Documents/Energy/Standard%20Prices/Aerospace%20Prices/E\\_2021Oct1AerospaceStandardPrices\\_210928.pdf?ver=YH-t-sV40QKerz2my35Ukw%3d%3d](https://www.dla.mil/Portals/104/Documents/Energy/Standard%20Prices/Aerospace%20Prices/E_2021Oct1AerospaceStandardPrices_210928.pdf?ver=YH-t-sV40QKerz2my35Ukw%3d%3d)>. Acesso em: 18 jan. 2022.
- DHAR, G. M.; SRINIVAS, B. N.; RANA M. S.; KUMAR, M. S. K. Mixed oxide supported hydrodesulfurization catalysts-a review. **Catalyst Today**, v. 86, p. 45-60, 2003.
- FANG, W.; LAI, W.; SONG, W.; PANG, L.; WU, Z.; SHENG, N.; LI, J.; ZHENG, J.; YI, X. The effect of starch addition on combustion synthesis of NiMo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulphurization. **Journal of Catalysis**, v. 303, p. 80-91, 2013.
- GITZEN, W.H. **Alumina as a ceramic material**. Columbus, Ohio: Wiley-American Ceramic Society, 1970.

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

HE, J.; LI, Q. L.; FAN Y.N. Dispersion states and acid properties of SiO<sub>2</sub>-supported Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 202, p. 121-127, 2013.

HUGUIER, P. **Introduction générale à la stabilisation et propulsion**. Paris: La Technologie Spatiale Française, 1971. p. 281-290.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). **INPE desenvolve combustível espacial limpo**. 2017. Disponível em: <[http://www.inpe.br/noticias/noticia.php?Cod\\_Noticia=4408](http://www.inpe.br/noticias/noticia.php?Cod_Noticia=4408)>. Acesso em: 15 fev. 2019.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). **Perguntas frequentes-satélite**: dados atualizados dinamicamente. Disponível em: <<http://www.inpe.br/faq/index.php?pai=4>>. Acesso em: 02 jun. 2021.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO (IBP). **Manual de caracterização de catalisadores (IBP)**, Rio de Janeiro: Comissão de catálise, 1995. 111p.

INTERNACIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics (IUPAC Recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n.1, p. 149-192, 1996, p. 155.

JOFRE, J. B. F. **Catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados em sistemas propulsivos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2008.

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

KAPPENSTEIN, C.; PIRAULT-ROY, L.; GUÉRIN, M.; WAHDAN, T.; ALI, A. A.; AL-SAGHEER, F. A.; ZAKI, M.I. Monopropellant decomposition catalysts: thermal decomposition and reduction of permanganates as models for the preparation of supported MnO<sub>x</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, p. 145-153, 2002.

KOSUGE, K. et al. Effect of SiO<sub>2</sub> addition on thermal stability of mesoporous  $\gamma$ -alumina composed of nanocrystallites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.135, p. 60-66, 2010.

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, 2006.

LEE, S.; LEE C. Performance characteristics of silver catalyst bed for hydrogen

peroxide. **Aerospace Science and Technology**, v.13, n. 1, p. 12-17, 2009.

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

LOUSADA, C. M.; JOHANSSON, A. J.; BRINCK, T.; JONSSON, M. **Mechanism of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition on transition metal oxide surfaces**. Stockholm, Sweden: KTH Royal Institute of Technology, 2012.

MAIA, F.F. ; GOUVEA, L. H.; PEREIRA, L.G.F.; VIEIRA,R.; COSTA, F. S. Development and optimization of a catalytic thruster for hydrogen peroxide decomposition. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 6, p. 61-67, 2014.

MAIA, F. F. **Novo catalisador para decomposição de peróxido de hidrogênio em micropropulsores de satélites**. Dissertação (Mestrado em Propulsão e Combustão) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

MAITY, S. K. et al., Effect of preparation methods and content of boron on hydrotreating catalytic activity. **Energy & Fuels**, v. 25, p. 3100-3107, 2011.

MENDOZA-NIETO, J. A. et al. Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization, **Fuel**, v. 110, p. 268-277, 2013.

MIRANDA, A. N. **Síntese e caracterização de óxidos mistos de cobalto, manganês e alumínio para decomposição catalítica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70% e geração de vapor**. Dissertação (Mestrado em Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2016.

NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION (NASA). **Green propellants**. 2017. Disponível em: <[https://www.nasa.gov/centers/wstf/testing\\_and\\_analysis/propellants\\_and\\_aerospace\\_fulids/green\\_propellants.html](https://www.nasa.gov/centers/wstf/testing_and_analysis/propellants_and_aerospace_fulids/green_propellants.html)>. Acesso em: 15 jun. 2021

NONO, M. C. A. **Seleção de materiais para aplicações espaciais**. São José dos Campos: INPE, 2018. Notas de aula.

NONO, M. C. A. Compaction behavior study of powder composed by nanoparticle agglomerates and aggregates. **Materials Science Forum**, v. 530-531, p. 461-466, 2006.

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

PASINI, A.; TORRE, L.; ROMEO, L.; CERVONE, A.; d'AGOSTINO, L.; MUSKER, A. J.; SACCOCCIA, G. Experimental characterization of a 5 N hydrogen peroxide monopropellant thruster prototype. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT

PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 43, 2007, Cincinnati-OH. **Proceedings...** Cincinnati: AIAA, 2007.

PEREIRA, L. G. F. **Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio.**

Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2014.

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

PERÓXIDOS DO BRASIL. **Peróxidos.** Consulta técnica em: 21 fev. 2022.

PRICE, T.W.; EVANS, D.D. **The status of monopropellant hydrazine technology.** [S.l.]: Jet Propulsion Laboratory, 1968.

RODRIGUES, J. A. J. **Décomposition de l'Hidrazine sur des carbures et nitures de molybdène et tungstène.** Tese (Doutorado) - Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, Paris, França, 1996.

RODRIGUES, J. A. J.; CRUZ, G. M.; DJÉGA-MARIADASSOU, G.; BUGLI, G. **PI 9501693-INPI.** Carbetos e nitretos de elementos de transição com porosidade controlada, patente. 1995 a.

RODRIGUES, J. A. J.; CRUZ, G. M.; HINCKEL, J. N.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. **PI 9501616-INPI.** Carbetos e nitretos de elementos de transição aplicados na decomposição da hidrazina, patente. 1995 b.

RODRIGUES, J. A. J.; MONTEIRO, W. R.; ZACHARIAS, M. A. Síntese e caracterização de aluminas para aplicação como suporte de catalisador. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), 5., 2004, Curitiba. **Anais...** Curitiba: ABEQ, 2004.

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

RUSSO, N. et al. N<sub>2</sub>O catalytic decomposition over various spinel-type oxides. **Catalysis Today**, v. 119, n. 1-4, p. 228-232, 2007.

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

SILVA, G; RUFINO, S. M.; IHA, K. Green propellants: oxidizers. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 5, n. 2, p. 139-144, 2013.

SOARES, M. S. **Materiais baseados em óxidos de nióbio e alumínio utilizados como suportes para catalisadores destinados à propulsão de satélites**. Tese (Doutorado em Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

SOARES NETO, T.G. **Catalisadores de Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ir-Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a decomposição de hidrazina**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

SOUZA, A. C. **Efeito da adição da zircônia em aluminas empregadas como suporte de catalisadores**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016.

TIAN, H.; ZHANG, T.; SUN, X.; LIANG, D.; LIN, L. Performance and deactivation of Ir/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the hydrogen peroxide monopropellant thruster. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, n. 1-2, p. 55-62, 2001.

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

VENTURA, M. C. Long term storability of hydrogen peroxide. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 41, 2005, Tucson AZ. **Proceedings...** Tucson: AIAA, 2005.

VIEIRA, R. **Synthèse et utilisation de nouveaux catalyseurs nanostructurés de décomposition de l'hydrazine pour des applications spatiales**. Tese (Doutorado) - Université Louis Pasteur de Strasbourg, França, 2003.

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

VISSENBERG, M. J.; VAN DER MEER, Y.; HENSEN, E. J.; DE BEER, V. H. J.; VAN DER KRAAN, A.M.; VAN SANTEN, R.A.; VAN VEEN, J.A.R.; Effect of support interaction on the sulfidability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and TiO<sub>2</sub>-supported CoW and NiW hydrodesulfurization catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 198, p. 151-163, 2001.

WEFERS, K.; MISRA, C. Oxides and hydroxides of aluminum. **Alcoa Laboratories technical paper**, n. 19, p. 92, 1987.

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

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

ZHANG, T. et al. Doping hematite with bismuth to enhance its catalytic and oxidizing properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 421, pt. 1, 2021.

ZHAO, F. et al. Preparation, characterization and combustion catalytic action of bismuth/zirconium gallate. **Wuli huaxue xuebao**, v. 29, n. 4, p. 777-784, 2013.

## ANEXO A – RELATÓRIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS PELLETS DE ALUMINA COM Si CALCINADOS A 600°C

### RESISTÊNCIA MECÂNICA DE EXTRUDADOS CILÍNDRICOS

ID Material e ensaio: 20210417-M07-21-600°C

Descrição:

Data	Tratamento térmico		$TC_{din}$		
	T, °C	t, h	$N.s^{-1}$	Sol.	Técnico
14/04/2021	120	3		15	

N°	D mm	L mm	$v_{din}$ $mm.min^{-1}$	$F_{MPeak}$ N	$F_{MLoad}$ N	$RM_{MLoad}$ $N.mm^{-1}$	$\sigma_{Tração}$ $N.mm^{-2}$
1	2,06	4,17	15	58,46	51,32	12,31	3,80
2	2,16	3,76	15	52,78	50,56	13,45	3,96
3	2,1	3,33	15	52,44	46,13	13,85	4,20
4	2,09	4,05	15	40,76	33,91181	8,37	2,55
5	2,16	4,21	15	100,6	88,64	21,05	6,21
6	2,06	4,16	15	72,56	71,775	17,25	5,33
7	2,1	4,3	15	66,04	63,22	14,70	4,46
8	2,07	4,3	15	68,44	64,61218	15,03	4,62
9	2,02	4,51	15	101,8	99,74836	22,12	6,97
10	2	4,73	15	24,24	21,74	4,60	1,46
11	2,11	4,62	15	55,2	46,37	10,04	3,03
12	2,01	4,41	15	72,74	65,88664	14,94	4,73
13	2,12	4,49	15	68,78	58,58	13,05	3,92
14	2,12	4,78	15	63,96	58,06	12,15	3,65
15	2,1	4,5	15	77,56	72,96	16,21	4,92
16	2,14	4,27	15	23,04	22,02578	5,16	1,53
17	2,16	4,48	15	51,76	43,68	9,75	2,87
18	2,08	4,93	15	87,36	77,77	15,77	4,83
19	2,07	4,74	15	55,72	55,31	11,67	3,59
20	2,03	4,83	15	96,3	85,41681	17,68	5,55
21	1,99	4,16	15	50,72	42,96	10,33	3,30
22	2,07	4,04	15	20,98	16,64929	4,12	1,27
23	2	4,66	15	62,6	57,92	12,43	3,96
24	2,1	4,06	15	54	53,04	13,06	3,96
25	2,04	4,34	15	71,54	70,34	16,21	5,06
<i>Médias</i>	2,08	4,35		62,02	56,75	13,01	3,99
<i>D. Padrão</i>	0,05	0,36		21,61	20,64	4,52	1,40
<b>Md. Arred.</b>	<b>2,1</b>	<b>4,4</b>		<b>62</b>	<b>57</b>	<b>13</b>	<b>4</b>
<b>DP Arred.</b>	<b>0,1</b>	<b>0,4</b>		<b>22</b>	<b>21</b>	<b>5</b>	<b>1</b>



## ANEXO B – RELATÓRIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS PELLETS DE ALUMINA COM Si CALCINADOS A 900°C

### RESISTÊNCIA MECÂNICA DE EXTRUDADOS CILÍNDRICOS

ID Material e ensaio: 20210414-M07-21-900°C

Descrição:

Data	Tratamento térmico		TC <sub>din</sub>		
	T, °C	t, h	N.s <sup>-1</sup>	Sol.	Técnico
14/04/2021	120	3		15	

N°	D mm	L mm	v <sub>din</sub> mm.min <sup>-1</sup>	F <sub>MPeak</sub> N	F <sub>MLoad</sub> N	RM <sub>MLoad</sub> N.mm <sup>-1</sup>	σ <sub>Tração</sub> N.mm <sup>-2</sup>
1	2,04	5	15	68,62	58,72	11,74	3,66
2	2,04	4,57	15	35,94	30,75	6,73	2,10
3	2,02	4,11	15	62,42	61,09	14,86	4,68
4	2	3,79	15	50,72	43,00367	11,35	3,61
5	2,03	4,47	15	42,64	41,93	9,38	2,94
6	2,06	4,62	15	33,36	31,2	6,75	2,09
7	2,04	4,72	15	50,9	40,9	8,67	2,70
8	2,07	4,62	15	48,48	41,55	8,99	2,77
9	2,04	4,24	15	33,36	30,3	7,15	2,23
10	1,97	4,3	15	38,34	33,57	7,81	2,52
11	2,07	4,79	15	50,38	45,16	9,43	2,90
12	2,13	4,32	15	58,98	52,73	12,21	3,65
13	2,08	4,57	15	33,88	29,27	6,40	1,96
14	2,05	4,88	15	60,02	51,77	10,61	3,29
15	2,1	3,99	15	45,22	40,80479	10,23	3,10
16	2,09	5	15	72,06	70,58	14,12	4,30
17	2,11	4,85	15	58,64	51,56	10,63	3,21
18	2,02	4,48	15	80,3	70,75	15,79	4,98
19	2,06	4,54	15	30,26	29,42181	6,48	2,00
20	2,02	4,58	15	62,6	54,55	11,91	3,75
21	2,1	4,93	15	55,88	48,12	9,76	2,96
22	2,12	5	15	55,54	47,78	9,56	2,87
23	2,09	4,34	15	36,46	30,08124	6,93	2,11
24	2,09	4,79	15	53,48	48,43	10,11	3,08
25	2,03	4,85	15	54,34	51,39	10,60	3,32
Médias	2,06	4,57		50,91	45,42	9,93	3,07
D. Padrão	0,04	0,32		13,22	12,22	2,59	0,81
<b>Md. Arred.</b>	<b>2,1</b>	<b>4,6</b>		<b>51</b>	<b>45</b>	<b>10</b>	<b>3</b>
<b>DP Arred.</b>	<b>0,0</b>	<b>0,3</b>		<b>13</b>	<b>12</b>	<b>3</b>	<b>1</b>

## ANEXO C – RELATÓRIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS PELLETS DE ALUMINA COM B CALCINADOS A 600°C

### RESISTÊNCIA MECÂNICA DE EXTRUDADOS CILÍNDRICOS

ID Material e ensaio: 20210414-M05-21-600°C

Descrição:

Amostra Amanda.

Data	Tratamento térmico		TC <sub>din</sub>		
	T, °C	t, h	N.s <sup>-1</sup>	Sol.	Técnico
05/11/2020	120	3	15		

N°	D mm	L mm	V <sub>din</sub> mm.min <sup>-1</sup>	F <sub>MPeak</sub> N	F <sub>MLoad</sub> N	RM <sub>MLoad</sub> N.mm <sup>-1</sup>	σ <sub>Tração</sub> N.mm <sup>-2</sup>
1	2,32	4,49	15	160,1	147,87	32,93	9,04
2	2,17	4,2	15	87,7	37,08319	8,83	2,59
3	2,31	4,55	15	181,44	175,05	38,47	10,60
4	2,19	4,46	15	140,84	140,27	31,45	9,14
5	2,35	4,33	15	118,84	108,32	25,02	6,78
6	2,28	4,29	15	125,72	124,9909	29,14	8,14
7	2,25	4,46	15	153,74	145,67	32,66	9,24
8	2,27	4,39	15	207,74	204,77	46,64	13,08
9	2,24	4,28	15	102,14	93,9	21,94	6,24
10	2,3	4,52	15	146,18	136,21	30,13	8,34
11	2,2	4,97	15	182,46	172,71	34,75	10,06
12	2,24	4,56	15	151,86	150,38	32,98	9,37
13	2,27	5	15	116,42	108,45	21,69	6,08
14	2,36	4,46	15	138,96	138,34	31,02	8,37
15	2,34	4,95	15	119,7	109,59	22,14	6,02
16	2,3	4,27	15	79,1	78,49	18,38	5,09
17	2,27	4,39	15	178,52	174,53	39,76	11,15
18	2,28	4,92	15	101,8	95,14	19,34	5,40
19	2,17	4,92	15	90,98	86,44	17,57	5,15
20	2,22	3,81	15	140,32	131,71	34,57	9,91
21	2,21	3,89	15	97,16	85,51	21,98	6,33
22	2,24	4,62	15	86,84	85,55	18,52	5,26
23	2,28	4,71	15	80,82	71,51	15,18	4,24
24	2,27	4,84	15	92	82,52	17,05	4,78
25	2,32	4,17	15	74,8	73,88	17,72	4,86
<i>Médias</i>	2,27	4,50		126,25	118,36	26,39	7,41
<i>D. Padrão</i>	0,05	0,32		37,48	40,36	9,12	2,56
<b>Md. Arred.</b>	<b>2,3</b>	<b>4,5</b>		<b>126</b>	<b>118</b>	<b>26</b>	<b>7</b>
<b>DP Arred.</b>	<b>0,1</b>	<b>0,3</b>		<b>37</b>	<b>40</b>	<b>9</b>	<b>3</b>

## ANEXO D – RELATÓRIO DE RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS PELLETS DE ALUMINA COM B CALCINADOS A 900°C

### RESISTÊNCIA MECÂNICA DE EXTRUDADOS CILÍNDRICOS

ID Material e ensaio: 20210414-M05-21-900°C

Descrição:

Amostra Amanda.

Data	Tratamento térmico		TC <sub>din</sub>		
	T, °C	t, h	N.s <sup>-1</sup>	Sol.	Técnico
05/11/2020	120	3	15		

N°	D mm	L mm	V <sub>din</sub> mm.min <sup>-1</sup>	F <sub>MPeak</sub> N	F <sub>MLoad</sub> N	RM <sub>MLoad</sub> N.mm <sup>-1</sup>	σ <sub>Tração</sub> N.mm <sup>-2</sup>
1	2,2	4,71	15	61,74	56,79	12,06	3,49
2	2,25	4,69	15	112,64	108,76	23,19	6,56
3	2,17	4,37	15	106,8	99,48	22,76	6,68
4	2,27	4,72	15	66,04	40,45	8,57	2,40
5	2,2	4,26	15	137,06	135,11	31,72	9,18
6	2,19	3,72	15	95,26	87,45181	23,51	6,83
7	2,17	4,47	15	125,36	116,06	25,96	7,62
8	2,19	4,09	15	119,52	108,21	26,46	7,69
9	2,18	3,97	15	120,56	110,2827	27,78	8,11
10	2,22	4	15	91,32	81,78689	20,45	5,86
11	2,13	4,32	15	99,56	88,2166	20,42	6,10
12	2,27	4,36	15	75,32	69,52	15,94	4,47
13	2,18	5	15	157,18	150,73	30,15	8,80
14	2,23	4,24	15	64,48	62,05	14,63	4,18
15	2,28	4,74	15	103,52	95,69	20,19	5,64
16	2,18	4,39	15	71,2	69,40681	15,81	4,62
17	2,19	3,98	15	58,64	50,15013	12,60	3,66
18	2,22	4,42	15	104,56	94,66	21,42	6,14
19	2,23	4,34	15	112,64	108,56	25,01	7,14
20	2,22	4,52	15	127,6	119,15	26,36	7,56
21	2,18	4,94	15	74,64	63,32	12,82	3,74
22	2,18	4,57	15	78,08	75,02	16,42	4,79
23	2,16	4,99	15	117,98	109,3109	21,91	6,46
24	2,13	4,14	15	111,6	110,55	26,70	7,98
25	2,22	3,96	15	115,74	104,19	26,31	7,54
<i>Médias</i>	2,20	4,40		100,36	92,60	21,17	6,13
<i>D. Padrão</i>	0,04	0,34		25,98	26,96	6,14	1,80
<b>Md. Arred.</b>	<b>2,2</b>	<b>4,4</b>		<b>100</b>	<b>93</b>	<b>21</b>	<b>6</b>
<b>DP Arred.</b>	<b>0,0</b>	<b>0,3</b>		<b>26</b>	<b>27</b>	<b>6</b>	<b>2</b>