

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE
COBALTO E MANGANÊS PARA A DECOMPOSIÇÃO DO
MONOPROPELENTE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPQ/INPE)**

Rafael Matias Meira (EEL/USP, Bolsista PIBIQ/CNPq)

E-mail: rafaelmatiasmeira@gmail.com

Ricardo Vieira (CTE/LCP/INPE, Orientador)

E-mail: ricardo.vieira@lcp.inpe.br

Julho de 2016

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE
COBALTO E MANGANÊS PARA A DECOMPOSIÇÃO DO
MONOPROPELENTE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO**

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPQ/INPE)**

Rafael Matias Meira (EEL/USP, Bolsista PIBIQ/CNPq)

E-mail: rafaelmatiasmeira@gmail.com

Ricardo Vieira (CTE/LCP/INPE, Orientador)

E-mail: ricardo.vieira@lcp.inpe.br

Julho de 2016

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento espinélios de cobalto e manganês, em diferentes teores, a serem utilizados como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) concentrado, para fins propulsivos. Inicialmente, foi projetada e fabricada uma unidade de concentração do H_2O_2 de 70 a 90% em massa. Paralelamente, foram preparados catalisadores, mássicos e suportados, visando à obtenção de materiais com atividade catalítica e resistência mecânica elevadas. Durante a preparação dos materiais, observou-se que os catalisadores suportados apresentaram uma resistência mecânica consideravelmente maior do que aquela apresentada pelos catalisadores mássicos. Esta propriedade é de extrema importância para o emprego em sistemas propulsivos e, por este motivo, os catalisadores suportados foram selecionados para os testes posteriores. Estes catalisadores foram, então, avaliados, preliminarmente, na decomposição espontânea do H_2O_2 (teste da gota). Este teste permitiu selecionar os materiais que proporcionaram uma decomposição do H_2O_2 70% mais espontânea e vigorosa, com um baixo tempo de indução, os quais posteriormente serão testados em um micropropulsor de 2 N. Todos os catalisadores foram caracterizados pela técnica de Adsorção de Nitrogênio e Resistência à Compressão Radial. Os catalisadores mássicos foram caracterizados, ainda, por Difractometria de Raios X e por Termogravimetria. Após a realização dos testes no propulsor os catalisadores serão novamente caracterizados, visando obter uma correlação entre as propriedades físico-químicas e a atividade catalítica de cada catalisador na decomposição H_2O_2 concentrado.

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1.1 - Fotografia do novo concentrador de H ₂ O ₂ (A) e da antiga unidade de concentração (B)	9
Figura 2.2.1 - Fotografia do sistema de síntese por coprecipitação	11
Figura 2.4.1 - Fotografia do esquema empregado nos testes da gota	14
Figura 3.1.1 - Catalisadores suportados calcinados a 900°C	16
Figura 3.2.1 - Difractogramas dos catalisadores mássico	21
Figura3.2.2 - Curvas de DTG dos catalisadores mássico	23

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 3.1.1- Catalisadores suportados preparados	17
Tabela 3.2.1 - Área superficial específica dos catalisadores preparados	19
Tabela 3.2.2 - Resistência à compressão radial dos catalisadores mássicos e suportados	20
Tabela 3.2.3 – Fases cristalinas encontradas nas amostras de catalisadores mássicos ...	22
Tabela 3.3.1 - Resultados dos testes da gota dos catalisadores preparados	25

SUMÁRIO

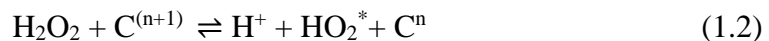
	Pág.
1. INTRODUÇÃO	06
2. METODOLOGIA	08
2.1 Concentração do peróxido de hidrogênio	08
2.2 Preparo dos catalisadores	09
2.2.1 Catalisadores mássicos	10
2.2.2 Catalisadores Suportados	11
2.3 Caracterização dos catalisadores	12
2.4 Testes catalíticos	13
3. RESULTADOS	15
3.1 Preparo dos catalisadores	15
3.2 Caracterização dos catalisadores	17
3.2.1 Área superficial específica (Sg)	17
3.2.2 Resistência à compressão radial	18
3.2.3 Difratometria de raios X	20
3.2.4 Termogravimetria	21
3.3 Testes catalíticos	23
4. CONCLUSÃO	26
5. REFERÊNCIAS	27

1. INTRODUÇÃO

A maior parte dos satélites em órbita utiliza propulsores químicos para o seu controle de atitude. O sistema propulsivo mais utilizado é o sistema à monopropelente, no qual o empuxo necessário às operações de correção de órbita e posicionamento é obtido pela decomposição catalítica ou térmica de um único propelente embarcado [1].

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 greenpropellants [2]. Sob esta perspectiva, 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 e elevada capacidade de armazenamento [3]. Seu emprego esbarra, no entanto, no desenvolvimento de um catalisador que possua atividade catalítica satisfatória, combinada a uma resistência mecânica suficientemente alta, capaz de resistir às vigorosas condições de operação de um propulsor.

A decomposição catalítica do H_2O_2 envolve um mecanismo de oxirredução (Equações 1.1 a 1.5). As moléculas de H_2O_2 , ao adsorverem quimicamente sobre os sítios ativos do catalisador (C), causam a oxidação temporária do mesmo e a formação de íons H^+ e radicais OH^* e HO_2^* , devido à ruptura das ligações HO-OH e HOO-H. Posteriormente, através de reações em cadeia, os radicais formados reagem entre si e com novas moléculas de H_2O_2 , levando à formação de H_2O e O_2 com a consequente regeneração do catalisador [4].



Recentemente, catalisadores mássicos têm sido sugeridos para o emprego em reações envolvendo oxirredução [5,6]. Estes materiais são constituídos de um aglomerado de grãos da fase ativa de modo que quase toda a superfície do material apresenta atividade catalítica. Normalmente, esta atividade é resultante da presença de cátions com diferentes estados de oxidação, que trocam elétrons, propiciando a mobilidade necessária para a atividade de superfícies redox [6, 7, 8, 9]. Esta característica tem incentivado o uso de espinélios como catalisadores em reações redox, uma vez que estes óxidos apresentam valência mista e, por este motivo, apresentam atividade catalítica intrínseca, favorecendo a transferência de elétrons e, conseqüentemente, facilitando a ocorrência de reações de oxirredução. Como os cátions de cobalto e manganês podem atingir estados de oxidação variáveis, estes podem ser empregados na síntese de espinélios com finalidades catalíticas, especialmente na decomposição do H_2O_2 [10].

Outra alternativa amplamente utilizada para obtenção de catalisadores de alta área superficial é o emprego de suportes catalíticos. Os suportes, geralmente óxidos, são materiais de elevada área superficial, sobre os quais os metais são depositados e dispersados, aumentando, assim, a área de contato entre o reagente e os sítios ativos. Os catalisadores obtidos por esta técnica são ditos suportados. Para aplicações em propulsão, o suporte catalítico deve combinar uma elevada microporosidade, que proporcionará uma maior área superficial, com certa mesoporosidade, permitindo um rápido escoamento dos produtos formados. Também é desejada uma alta resistência mecânica e uma forte aderência entre o metal e o suporte, evitando, assim, a perda da fase ativa durante a reação. Este material deve, ainda, apresentar condutividade térmica suficiente para evitar a formação de pontos superaquecidos na superfície do catalisador e, conseqüentemente, a sinterização da fase metálica [11].

Sendo assim, com base na literatura e em estudos preliminares, direcionamos nossos esforços na preparação de catalisadores mássicos, com estrutura do tipo espinélio ($Mn_xCo_{3-x}O_4$), em diferentes proporções ($0 \leq x \leq 3$). Além dos catalisadores mássicos, também foram preparados catalisadores à base de óxidos de cobalto e manganês, suportados em γ -alumina na forma de grãos esféricos. Estes materiais serão utilizados, posteriormente, na decomposição do peróxido de hidrogênio 90%. O desempenho dos catalisadores preparados foi avaliado em escala de bancada (teste da gota). Por fim, os

catalisadores foram caracterizados, visando correlacionar suas propriedades físico-químicas com suas atividades na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio concentrado.

2. METODOLOGIA

A primeira etapa do trabalho consistiu em executar ajustes e criar procedimentos para a operacionalização de uma unidade de concentração de H_2O_2 recém-construída. Paralelamente a esta etapa, foram sintetizados catalisadores mássicos e suportados, a base de cobalto e manganês, para serem testados na decomposição do H_2O_2 concentrado, buscando sempre a obtenção de materiais com elevada atividade catalítica e resistência mecânica satisfatória. Os catalisadores sintetizados foram previamente selecionados a partir dos resultados obtidos no teste da gota. Aqueles que apresentaram melhores desempenhos serão testados, em trabalhos futuros, em um micropropulsor com 2 N de empuxo teórico. Todos os catalisadores serão caracterizados por Adsorção de Nitrogênio, Termogravimetria, Difractometria de Raios-X e Resistência Mecânica à Compressão Radial, visando obter uma correlação entre as propriedades físico-químicas e a atividade catalítica de cada catalisador na decomposição H_2O_2 concentrado.

2.1 Concentração do peróxido de hidrogênio

Esta etapa consiste em concentrar o H_2O_2 70% para cerca de 90%, através da secagem do produto mediante contato, em contracorrente, com um fluxo de ar seco e quente. Para tanto, foram realizados testes e ajustes visando a obtenção de um procedimento que permitisse o funcionamento otimizado de um concentrador portátil de H_2O_2 fabricado recentemente (Figura 2.1.1 – A). Este concentrador substituiu a antiga unidade de concentração que, até então, vinha sendo utilizada no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE, em Cachoeira Paulista (Figura 2.1.1 - B).

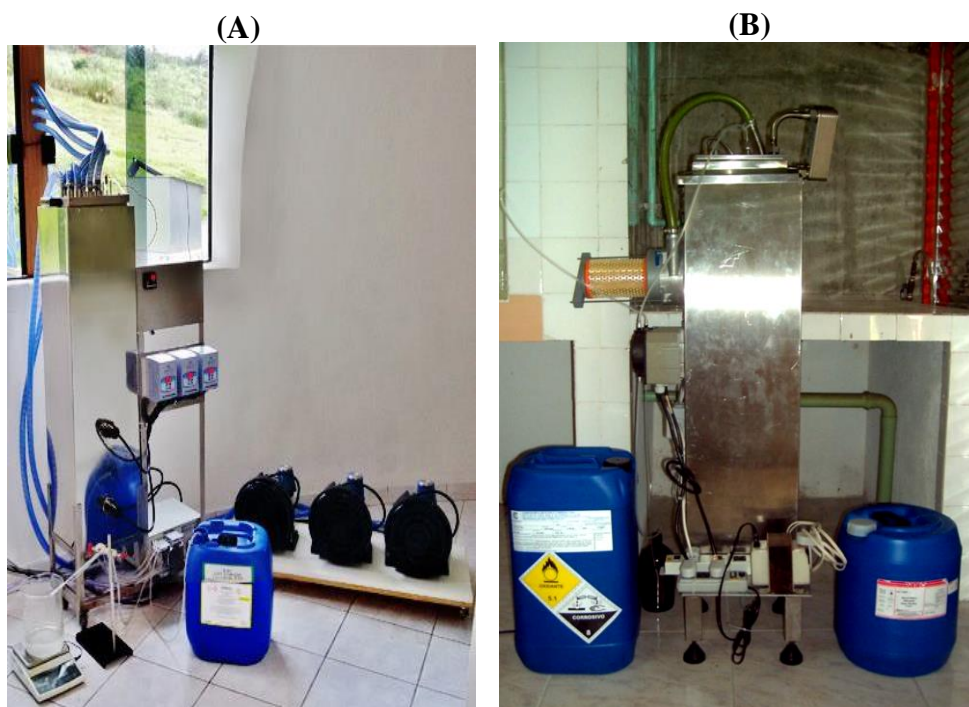


Figura 2.1.1 - Fotografia do novo concentrador de H_2O_2 (A) e da antiga unidade de concentração (B)

Atualmente, todo o H_2O_2 70% utilizado no LCP tem sido doado pela empresa Peróxidos do Brasil Ltda. As condições de ajuste do sistema (vazão de entrada de H_2O_2 , fluxo de ar em contracorrente e temperatura do banho) já estão dominadas e permitem a obtenção de uma produção diária de cerca de 10 kg de H_2O_2 90-95%, em massa, partindo-se do H_2O_2 70%.

2.2 Preparo dos catalisadores

Paralelamente à etapa de concentração do H_2O_2 , foram preparados materiais à base de óxidos de cobalto e manganês, cataliticamente ativos na decomposição do H_2O_2 . A escolha pela utilização destes elementos se deve ao fato de que ambos podem apresentar estados de oxidação variáveis. Esta característica permite a troca de elétrons entre os cátions presentes em uma mesma rede cristalina, proporcionando a mobilidade

necessária para a atividade de superfície redox. Por este motivo, Co e Mn frequentemente são utilizados na composição de catalisadores empregados em reações de oxirredução [12].

Foram utilizados diferentes métodos de síntese, visando à obtenção de catalisadores, tanto mássicos quanto suportados, que apresentassem uma elevada atividade na decomposição do peróxido concentrado, além de propriedades físico-químicas apropriadas ao emprego em sistemas propulsivos.

2.2.1 Catalisadores mássicos

Os catalisadores mássicos preparados tiveram, como base, óxidos mistos de Co e Mn. Para sua obtenção, foi utilizado o método de síntese por coprecipitação em solução aquosa, em diferentes estequiometrias, visando a obtenção espinélios do tipo $Mn_xCo_{3-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 3$). O procedimento foi baseado na metodologia empregada por Kovanda *et al.* [12]. A técnica consistiu em misturar, a temperatura ambiente, soluções de nitratos de Co e Mn, da marca Sigma-Aldrich, em proporções apropriadas. O pH da mistura foi mantido em 10 mediante adição de solução de 3 mol/L de KOH. O precipitado foi filtrado a vácuo, lavado e secado por 12 horas a 110°C. O sólido foi triturado até a obtenção de uma granulometria de 100 μ m e, em seguida, umedecido com água até a formação de uma massa plástica, a qual foi extrudada. O material extrudado foi igualmente secado a 110°C por 12 horas, cortado na forma de *pellets* e, finalmente, calcinado em ar entre 700 e 900°C durante 1 hora. A Figura 2.2.1 apresenta uma fotografia do sistema utilizado nas sínteses por coprecipitação. Este sistema é constituído, basicamente, de um béquer, onde ocorre a coprecipitação, duas bombas peristálticas, que promovem a adição simultânea e controlada das soluções de nitratos e de KOH, um agitador e um medidor de pH.



Figura 2.2.1 : Fotografia do sistema de síntese por coprecipitação

2.2.2 Catalisadores Suportados

Foram preparados catalisadores à base de óxidos de cobalto e manganês, em diferentes teores, suportados em grãos de γ -alumina moldados na forma esférica. A incorporação da fase ativa ao suporte foi realizada através da metodologia de impregnação incipiente, semelhante àquela descrita por Garcia - Vargas *et al.* [13].

Inicialmente, foram preparadas soluções de nitratos de Co e Mn, da marca Sigma-Aldrich, segundo o arranjo Mn_xCo_{3-x} , com x variando de 0 a 3, mantendo sempre uma concentração de 2 mol/L dos cátions metálicos (Co e Mn). Paralelamente a esta etapa, o suporte catalítico foi mantido em estufa a 120°C por 24 h, para a remoção de traços de umidade. Em seguida, o material foi resfriado até a temperatura ambiente em um dessecador, mantido em vácuo. As soluções preparadas foram então impregnadas ao suporte, gota a gota, sob constante agitação, até a obtenção do chamado ponto úmido. O material resultante foi secado em estufa a 120°C por 24 h e, posteriormente, calcinado a 400°C por 2 h, visando a conversão dos nitratos em óxidos insolúveis. Este processo foi repetido por mais nove vezes, independentemente da composição da solução de

impregnação. Finalmente, os materiais foram divididos em três porções iguais que foram calcinadas, respectivamente, a 760, 900 e 1000°C, em atmosfera de ar por 2 h.

2.3 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores preparados foram caracterizados, basicamente, por Adsorção de Nitrogênio e Resistência à Compressão Radial. Posteriormente, estes materiais serão avaliados, ainda, por Difractometria de Raios X (DRX) e por Termogravimetria. Com base nos resultados obtidos nos ensaios de caracterização e nos posteriores testes de desempenho catalítico, será feita uma correlação entre as propriedades físico-químicas e a atividade catalítica de cada catalisador na decomposição do H₂O₂ concentrado.

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

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

A Difractometria de Raios X é uma técnica que pode ser empregada na identificação e na quantificação das fases cristalinas constituintes dos espinélios preparados. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares são

características específicas e únicas de cada substância cristalina, gerando um padrão difratométrico. Assim, a identificação das fases cristalinas pode ser obtida a partir da análise e comparação dos resultados com um banco de dados contendo informações básicas e algumas propriedades físicas de compostos cristalinos. A quantificação das fases pode ser obtida através da intensidade da difração, utilizando um método de comparação com amostras de referência. Ainda por esta técnica, empregando a metodologia do pó, poderá ser estudada a evolução da formação de fases intermediárias e do grau de cristalinidade em função das temperaturas a que esses materiais serão submetidos. As análises por Difractometria de Raios X deverão ser executadas em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, disponível na Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo (EEL-USP). Para tanto, deverá ser utilizada uma fonte de Molibidênio (devido à alta fluorescência dos cátions Co e Mn quando submetidos aos raios x oriundos de uma fonte de Cobre), filtro de zinco, 3,0 s de incidência, 40 kV e 30 mA.

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

2.4 Testes catalíticos

Os catalisadores suportados foram previamente testados, em bancada no laboratório, através do teste da gota. Este teste consistiu em gotejar H₂O₂ 70% sobre um único pellet de cada um dos diferentes materiais preparados. O teste foi monitorado por uma câmera fotográfica da marca Canon, modelo SX220HS, na velocidade de 240

quadros por segundo. A Figura 2.4.1 mostra uma fotografia do esquema utilizado nos testes da gota.

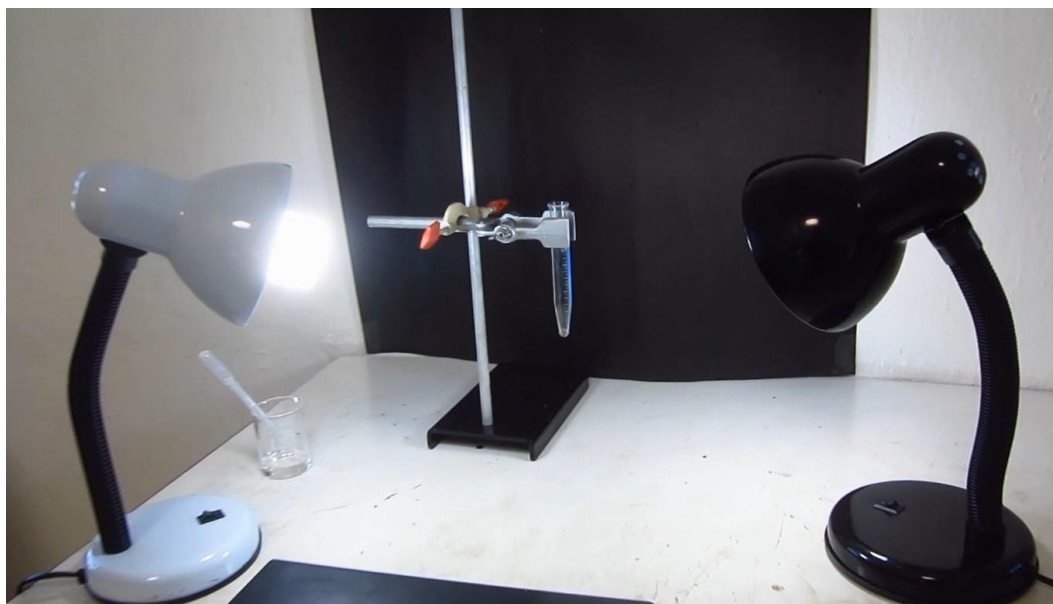


Figura 2.4.1 - Fotografia do esquema empregado nos testes da gota

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

3. RESULTADOS

Foram preparados catalisadores mássicos e suportados, à base de óxidos de cobalto e manganês em diferentes proporções. Todos os materiais preparados já foram caracterizados por Adsorção de Nitrogênio e Resistência à compressão Radial e, apenas os catalisadores mássicos foram caracterizados por Termogravimetria e por Difractometria de Raios X. Os catalisadores suportados foram avaliados, preliminarmente, na decomposição espontânea do H_2O_2 (teste da gota) visando uma pré-seleção dos materiais de melhor desempenho para posteriores testes em um micropropulsor de 2 N.

3.1 Preparo dos catalisadores

A etapa de preparação dos catalisadores foi iniciada paralelamente à etapa de projeto e fabricação da nova unidade de concentração de H_2O_2 . Durante a fase de preparação dos materiais, observou-se que os catalisadores mássicos à base de Co e Mn apresentaram baixa resistência mecânica, dificultando o seu emprego em sistemas propulsivos. Trabalhos anteriores, no entanto, demonstraram a possibilidade da obtenção de espinélios de Co, Mn e Al com resistência mecânica satisfatória a este tipo de aplicação [14]. Portanto, a ausência do Al na estrutura dos novos materiais preparados parece ter sido a responsável pela baixa resistência mecânica, inviabilizando a continuação dos estudos com este tipo de material.

Os catalisadores suportados, por outro lado, mostraram-se como uma alternativa promissora para aplicações em sistemas propulsivos, uma vez que, ao contrário dos catalisadores mássicos, apresentaram resistência mecânica bastante elevada, combinada a uma grande área superficial específica.

A Figura 3.1.1 apresenta a imagem dos catalisadores suportados, calcinados a $900^\circ C$, que foram preparados pelo método de impregnação incipiente.

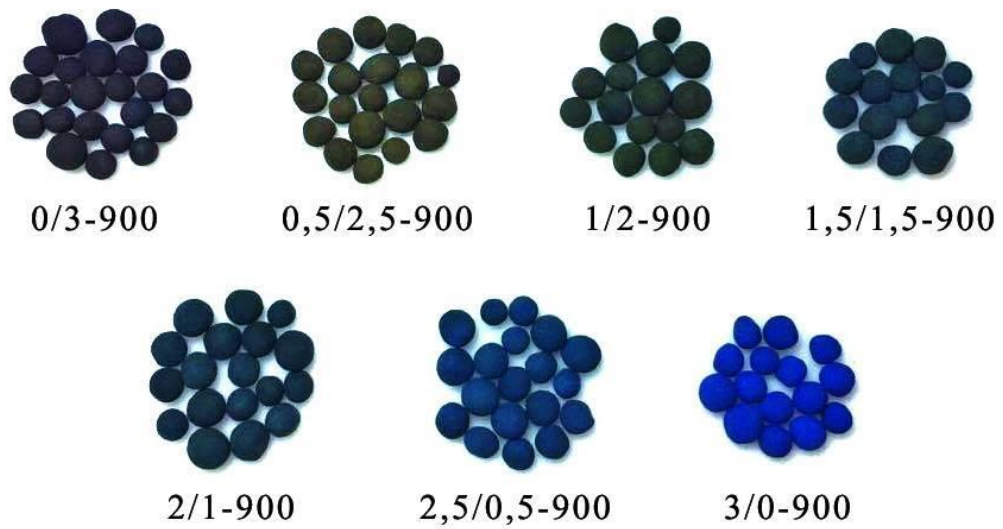


Figura 3.1.1 - Catalisadores suportados calcinados a 900°C

A Tabela 3.1.4 apresenta os diferentes catalisadores suportados que foram preparados, suas respectivas composições e a temperatura de calcinação adotada em sua síntese.

Tabela 3.1.4- Catalisadores suportados preparados

Nomeclatura	Composição (Co/Mn)	T calcinação (°C)
3/0-760		760
3/0-900	3/0	900
3/0-1000		1000
2,5/0,5-760		760
2,5/0,5-900	2,5/0,5	900
2,5/0,5-1000		1000
2/1-760		760
2/1-900	2/1	900
2/1-1000		1000
1,5/1,5-760		760
1,5/1,5-900	1,5/1,5	900
1,5/1,5-1000		1000
1/2-760		760
1/2-900	1/2	900
1/2-1000		1000
0,5/2,5-760		760
0,5/2,5-900	0,5/2,5	900
0,5/2,5-1000		1000
0/3-760		760
0/3-900	0/3	900
0/3-1000		1000

3.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.1 Área superficial específica (Sg)

A área superficial específica (Sg) dos catalisadores suportados foi avaliada através da técnica de adsorção de nitrogênio, usando a isoterma BET. A Tabela 3.5.1 apresenta as medidas obtidas para cada material preparado. Durante os ensaios, observou-se que a Sg dos catalisadores mássicos, calcinados a uma mesma temperatura, mostrou-se praticamente constante, independentemente da sua composição. Observou-se, ainda, que a área superficial específica dos catalisadores mássicos foi muito inferior do que aquela apresentada pelos catalisadores suportados.

Tabela 3.5.1 - Área superficial específica dos catalisadores preparados

Catalisador	S_g (m²/g)
3/0-760	125,9
3/0-900	73,7
3/0-1000	51,9
2,5/0,5-760	114,6
2,5/0,5-900	77,9
2,5/0,5-1000	46,3
2/1-760	80,0
2/1-900	58,8
2/1-1000	40,0
1,5/1,5-760	118,2
1,5/1,5-900	79,5
1,5/1,5-1000	40,2
1/2-760	122,4
1/2-900	76,7
1/2-1000	33,1
0,5/2,5-760	123,7
0,5/2,5-900	74,2
0,5/2,5-1000	21,0
0/3-760	125,9
0/3-900	77,7
0/3-1000	24,2
Mássicos - 760	10,2
Mássicos - 900	6,4
Mássicos - 1000	3,7

Avaliando os resultados de S_g dos catalisadores suportados, apresentados na Tabela 3.2.1, pode-se perceber que a superfície específica dos materiais foi fortemente

influenciada pela temperatura de calcinação empregada na síntese e que a composição do óxido suportado pouco afeta este parâmetro.

3.2.2 Resistência à compressão radial

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

A Tabela 3.2.2 apresenta os resultados referentes aos ensaios de resistência mecânica à compressão para os catalisadores mássicos e catalisadores suportados. Durante os ensaios, observou-se que a resistência mecânica dos catalisadores mássicos, assim como ocorreu com a área superficial específica, mostrou-se praticamente constante, independentemente da sua composição. O mesmo comportamento foi observado em relação aos catalisadores suportados.

Tabela 3.2.2 - Resistência à compressão radial dos catalisadores mássicos e suportados

Material	Resistência (N)
Mássico – 760°C	9,8
Mássico – 900°C	12,4
Mássico – 1000°C	16,3
Suportado – 760°C	167,42
Suportado – 900°C	165,25
Suportado – 1000°C	155,8

A resistência mecânica é uma propriedade de fundamental importância para o emprego de catalisadores em sistemas propulsivos. A análise dos resultados mostrados na Tabela 3.2.2 revelou que os catalisadores mássicos apresentaram uma resistência

mecânica consideravelmente inferior àquela apresentada pelos catalisadores mássicos. Esta baixa resistência inviabilizou a continuação dos estudos com os catalisadores mássicos. A elevada resistência mecânica apresentada pelos catalisadores suportados, por sua vez, os habilitou a serem submetidos aos procedimentos de caracterização e testes catalíticos posteriores.

3.2.3 Difratomia de raios X

Até o presente momento, alguns dos catalisadores mássicos preparados já foram submetidos aos ensaios por Difratomia de raios X. A determinação das fases presentes nas amostras foi obtida mediante comparação dos difratogramas com as fichas PDF-2 do Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Os difratogramas dos catalisadores Co_4MnAl , CoMn_4Al , Co_2Mn , CoMn_2 , CoAl_2 e MnAl_2 são apresentados na Figura 3.2.1.

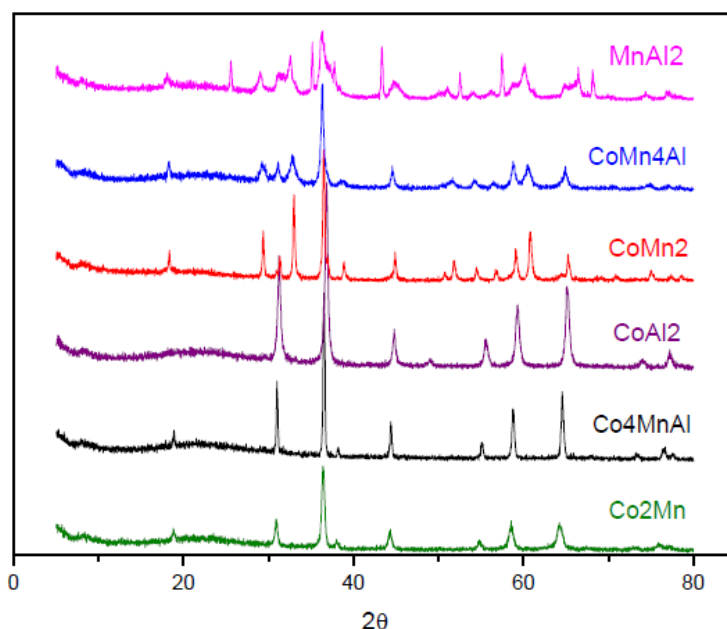


Figura 3.2.1 – Difratomias dos catalisadores mássicos

A Tabela 3.2.3 apresenta as principais fases encontradas em cada um dos catalisadores analisados. Segundo Kovanda *et al.* [12], a calcinação de hidrotalcitas de Co e Mn a altas temperaturas, leva, normalmente, à formação de espinélios. Esta afirmação confirma os resultados obtidos, uma vez que a análise dos padrões de DRX revelou que tanto a amostra Co₂Mn, quanto a amostra CoMn₂, eram constituídas exclusivamente de espinélios.

Tabela 3.2.3 – Fases cristalinas encontradas nas amostras de catalisadores mássicos

Material	Fases	Ficha PDF-2
Co ₄ MnAl	CoCo ₂ O ₄	01-080-1544
	MnAl ₂ O ₄	01-076-0072
	CoAl ₂ O ₄	01-082-2252
CoMn ₄ Al	(Co,Mn)(Co,Mn) ₂ O ₄	00-018-0408
	Co ₃ O ₄	01-078-1969
	Mn ₃ O ₄	01-080-0382
Co ₂ Mn	MnCo ₂ O ₄	00-001-1130
	CoCo ₂ O ₄	01-080-1543
CoMn ₂	(Co,Mn)(Co,Mn) ₂ O ₄	00-018-0408
	CoMn ₂ O ₄	01-077-0471
CoAl ₂	CoAl ₂ O ₄	01-070-0753
	Co ₆ Al ₂ O ₁₁	00-051-0041
MnAl ₂	Al ₂ O ₃	00-005-0712
	Mn ₃ O ₄	00-001-1127
	Mn ₂ O ₃	00-006-0540

Posteriormente, todos os catalisadores suportados serão caracterizados por Difractometria de Raios X, a ser realizada antes e após os testes no micropropulsor de 2 N. Com isso, será possível obter uma correlação entre as fases cristalinas presentes e a atividade de cada material.

3.2.4 Termogravimetria

Análises termogravimétricas foram efetuadas visando elucidar os eventos térmicos ocorridos durante a etapa de calcinação dos materiais. Estas análises foram realizadas apenas para os catalisadores mássicos, empregando uma taxa de aquecimento de 5°C/min, sob atmosfera de ar sintético. Como a proporção mássica fase ativa/suporte nos catalisadores suportados é muito baixa, optou-se por não submeter estes materiais a este tipo de caracterização, uma vez que a perda de massa relativa à decomposição do sal precursor seria muito baixa quando comparada à massa do material como um todo. A Figura 3.2.2 apresenta as derivadas das curvas de termogravimetria (DTG) dos catalisadores mássicos.

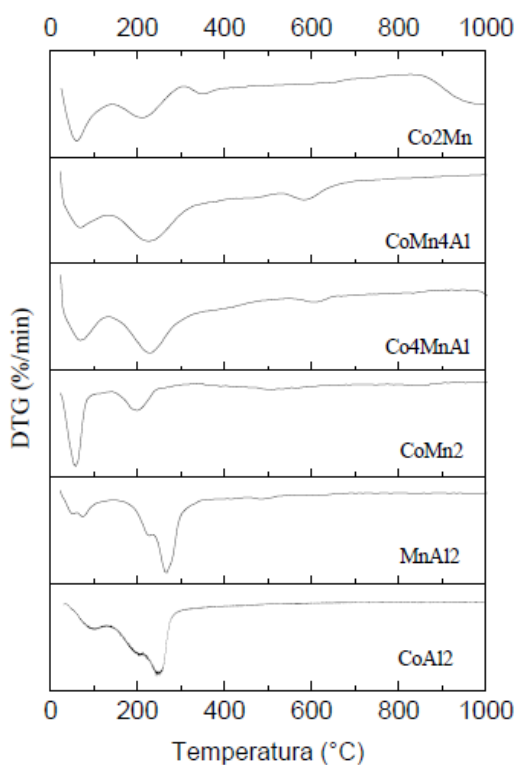


Figura 3.2.2 – Curvas de DTG dos catalisadores mássicos

A análise das curvas DTG revela a ocorrência de três eventos térmicos comuns a todas as amostras. Estes eventos são característicos da calcinação de hidrotalcitas

(hidróxidos lamelares) e consequente formação de óxidos mistos. A aproximadamente 65°C observa-se uma perda de massa acentuada, devido à eliminação da umidade presente nas amostras. Entre 200 e 250°C ocorre uma perda de massa considerável, referente à liberação de água da camada interlamelar e à liberação de CO₂, proveniente do carbonato, acompanhada por um colapso do espaçamento basal da hidrotalcita. Entre 350 e 600°C observa-se uma ligeira perda de massa, resultante da decomposição completa da estrutura de lamelas e, consequente, a transformação da fase hidrotalcita em óxido [14].

3.3 Testes catalíticos

A avaliação de desempenho dos catalisadores suportados na decomposição do H₂O₂ foi realizada através do teste da gota. Os tempos de indução dispensados por cada catalisador estão apresentados na Tabela. Com base nesta tabela, pode-se observar que os catalisadores com maiores teores de manganês (Mn_xCo_{3-x}, com $x > 1,5$) foram aqueles que apresentaram menores tempos de indução. Além disso, observou-se que a influência exercida pela temperatura de calcinação sobre o desempenho dos catalisadores depende de suas respectivas composições. Isso leva a crer que esta temperatura é fundamental para que ocorra o rearranjo dos átomos na estrutura cristalina, levando a formação de fases mais ou menos ativas.

Tabela 3.3.1 - Resultados dos testes da gota dos catalisadores preparados

Catalisador	Indução (ms)
3/0-760	>1000
3/0-900	>1000
3/0-1000	>1000
2,5/0,5-760	267
2,5/0,5-900	254
2,5/0,5-1000	100
2/1-760	108
2/1-900	67
2/1-1000	121
1,5/1,5-760	37
1,5/1,5-900	37
1,5/1,5-1000	58
1/2-760	33
1/2-900	29
1/2-1000	42
0,5/2,5-760	54
0,5/2,5-900	46
0,5/2,5-1000	39
0/3-760	46
0/3-900	33
0/3-1000	33

4. CONCLUSÃO

O desenvolvimento da pesquisa de iniciação científica se mostrou extremamente educativo, no que se diz respeito aos conhecimentos técnicos que estão sendo adquiridos. Outro fator de extrema importância foi o desenvolvimento da capacidade de lidar com eventuais problemas ou resultados que não saem de acordo com o esperado.

Quanto ao trabalho em si, pode-se concluir que o uso dos catalisadores mássicos à base de espinélios de cobalto e manganês tem se mostrado inviável devido à baixa resistência mecânica apresentada por estes materiais. Os catalisadores suportados, por sua vez, mostraram-se promissores para aplicações em sistemas propulsivos, já que apresentaram alta resistência mecânica e, de acordo com o teste da gota, mostraram-se ativos na decomposição do H_2O_2 .

A análise por Adsorção de Nitrogênio revelou que a área superficial específica dos catalisadores mássicos se mostrou consideravelmente inferior à dos catalisadores suportados e que, neste último caso, esta superfície é influenciada, principalmente, pela temperatura de calcinação utilizada. Além disso, observou-se e que a composição do óxido suportado tem pouco influência sobre a Sg.

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

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

O teste da gota mostrou que os catalisadores com maiores teores de manganês (Mn_xCo_{3-x} , com $x > 1,5$) apresentaram menores tempos de indução na reação de decomposição do H_2O_2 e que a influência exercida pela temperatura de calcinação sobre o desempenho dos catalisadores depende das suas respectivas composições.

Os catalisadores Mn_xCo_{3-x} , com $x > 1,5$, foram selecionados para os testes posteriores, uma vez que apresentaram os melhores desempenhos no teste da gota. Estes materiais serão avaliados, ainda, em um micropropulsor com empuxo teórico de 2 N.

5. REFERÊNCIAS

- [1] L. Torre, a. Pasini, L. Romeo, a. Cervone, and L. D'Agostino, "Performance of a Monopropellant Thruster Prototype Using Advanced Hydrogen Peroxide Catalytic Beds," *J. Propuls. Power*, vol. 25, no. 6, pp. 1291–1299, Nov. 2009.
- [2] F. F. Maia, L. H. Gouvea, L. G. F. Pereira, R. Vieira, and F. D. S. Costa, "Development and optimization of a catalytic thruster for hydrogen peroxide decomposition," *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 6, no. 1, pp. 61–67, 2014.
- [3] E. Wernimont, M. C. Ventura, M. C. Grubelich, M. R. Vaughn, and W. R. Escapule, "Low Temperature Operation of Hydrogen Peroxide Gas Generators: Verification Testing & Possible Applications," 7th Int. Energy Convers. Eng. Conf., no. August, pp. 1–16, 2009.
- [4] F. Haber and J. Weiss, "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 147, no. 861, pp. 332–351, 1934.
- [5] K. Karásková, L. Obalová, K. Jirátová, and F. Kovanda, "Effect of promoters in Co–Mn–Al mixed oxide catalyst on N₂O decomposition," *Chem. Eng. J.*, vol. 160, no. 2, pp. 480–487, Jun. 2010.
- [6] M. a Hasan, M. I. Zaki, L. Pasupulety, and K. Kumari, "Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 181, no. 1, pp. 171–179, May 1999.
- [7] M. H. Castaño, R. Molina, and S. Moreno, "Mn – Co – Al – Mg mixed oxides by auto-combustion method and their use as catalysts in the total oxidation of toluene," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 370, pp. 167–174, 2013.
- [8] G. A. El-shobaky and A. E. M. Turkey, "Catalytic decomposition of H₂O₂ on Co₃O₄ doped with MgO and V₂O₅," *Colloids and Surfaces*, vol. 170, pp. 161–172, 2000.
- [9] S. Kannan and C. S. Swamy, "Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminum hydrotalcites," *Catal. Today*, vol. 53, no. 4, pp. 725–737, Nov. 1999.
- [10] E. Wilczkowska, K. Krawczyk, J. Petryk, J. W. Sobczak, and Z. Kaszkur, "Direct nitrous oxide decomposition with a cobalt oxide catalyst," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 389, no. 1–2, pp. 165–172, Dec. 2010.

[11] S. An, J. Lee, R. Brahma, C. Kappenstein, and S. Kwon, “Comparison of Catalyst Support Between Monolith and Pellet in Hydrogen Peroxide Thrusters,” *J. Propuls. Power*, vol. 26, no. 3, pp. 439–445, May 2010.

[12] 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* 179 (2006) 812-823.

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

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