



ESTUDO DA IGNIÇÃO HIPERGÓLICA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CONCENTRADO COM UM COMBUSTÍVEL CATALITICAMENTE PROMOVIDO

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

William Müller Meyer (EEL/USP, Bolsista PIBIQ/CNPq) E-mail: wmmeyer4@gmail.com

> Ricardo Vieira (CTE/LCP/INPE, Orientador) E-mail: ricardo.vieira@lcp.inpe.br

> > Julho de 2017





ESTUDO DA IGNIÇÃO HIPERGÓLICA DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO CONCENTRADO COM UM COMBUSTÍVEL CATALITICAMENTE PROMOVIDO

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

William Müller Meyer (EEL/USP, Bolsista PIBIQ/CNPq) E-mail: wmmeyer4@gmail.com

Ricardo Vieira (CTE/LCP/INPE, Orientador) E-mail: ricardo.vieira@lcp.inpe.br

Julho de 2017

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um par hipergólico constituído de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) concentrado (90%), como oxidante, e uma mistura de etanol e etanolamina, promovida com diferentes materiais catalíticos. Este estudo, iniciado em agosto de 2016, é uma continuidade de um projeto em andamento desde 2015. Inicialmente, a concentração do peróxido comercial (70%) foi elevada a cerca de 90%, por um método de secagem por fluxo de ar quente em contracorrente. Em seguida, foram preparadas soluções de etanolamina catalisada com diferentes sais de metais de transição. A escolha do melhor combustível foi realizada através do teste da gota, sob monitoramento de uma câmera de alta velocidade (3000 quadros por segundo) para a determinação do atraso de ignição. O combustível catalisado com nitrato de cobre foi o que apresentou o menor atraso de ignição, o qual foi escolhido para a continuidade do trabalho. Em seguida, foi proposta a adição de etanol ao combustível. A definição de uma proporção adequada entre etanol, etalonamina e catalisador foi realizada através da metodologia de Planejamento de Experimentos. A modelagem do processo foi efetuada através do método de superfícies de resposta com um projeto do tipo estrela. A resposta de interesse para esse sistema foi o atraso de ignição. Através desse estudo, pode-se concluir que os menores valores de atraso de ignição foram obtidos utilizando um combustível contendo cerca de 61,0% de etanolamina, 30,1% de etanol e 8,9% em massa de nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂.3H₂O). Em corroboração com o teste da gota foram realizados testes com injetores do tipo *impinging*, em que o oxidante e o combustível são injetados de forma a se colidirem, os quais revelaram atrasos de ignição da ordem de 12,5 ms. Em seguida, foi proposta a realização de testes em um propulsor de 50 N de empuxo teórico. Os resultados obtidos confirmam a hipergolicidade entre o combustível e o H₂O₂ concentrado, bem como a viabilidade da utilização desses propelentes em um motor foguete.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

| Pág. |
|---|
| Tabela 2.1- Misturas hipergólicas a base de peróxido de hidrogênio12 |
| Tabela 2.2 - Tabela de planejamento de experimentos para a otimização do |
| combustível15 |
| Tabela 2.3 – Frações mássicas dos propelentes17 |
| Tabela 2.4 – Parâmetros propulsivos18 |
| Tabela 3.1 - Resultados do teste da gota empregando o par hipergólico H_2O_2 e |
| etanolamina promovida com diferentes catalisadores |
| Tabela 3.2 - Resultados obtidos a partir do planejamento estrela realizado buscando a |
| otimização do combustível cataliticamente promovido25 |
| Tabela 3.3 - Análise de variância (ANOVA) do planejamento estrela |

SUMÁRIO

| Pág. |
|------|
| 06 |
| 11 |
| 11 |
| 12 |
| 14 |
| 14 |
| 17 |
| 20 |
| |
| |
| |

1. INTRODUÇÃO

Sistemas de propulsão química de motores de foguetes utilizam os gases de exaustão de reações de combustão de propelentes líquidos ou sólidos para produzir o empuxo (Sutton e Biblarz, 2001). Os sistemas que utilizam propelentes líquidos são os mais empregados em uma variedade de aplicações civis e militares. Desde o desenvolvimento do primeiro motor foguete, várias combinações de propulsores foram testadas com o intuito de incrementar o desempenho dos sistemas propulsivos. Dentre essas variações está a implementação de sistemas hipergólicos de ignição (Sutton e Biblarz, 2001; Keese *et al.*, 2004; Shamshina *et al.*, 2010; Ak *et al.*, 2011)..

Nos sistemas hipergólicos, a ignição é alcançada por meio do uso de um par bipropelente adequado, no qual o contato do combustível com o oxidante resulta na ignição do sistema, ou seja, a hipergolicidade pode ser definida como o resultado da combustão espontânea de uma mistura de propelentes (combustível e oxidante) na ausência de qualquer fonte de ignição (Maag e Klingenberg, 1996; Batonneau *et al.*, 2014). Esse tipo de sistema permite múltiplas partidas de um motor foguete sem a necessidade de complexos mecanismos de ignição. Esta característica é muito importante para certas aplicações aeroespaciais, tais como: motores de rolamento, sistemas de aproximação e propulsores de controle de atitude de satélites.

No entanto, os sistemas hipergólicos existentes se baseiam na utilização de hidrazina ou seus derivados como combustível e tetróxido de nitrogênio ou ácido nítrico como oxidante, mesmo que sejam extremamente tóxicos, corrosivos e cancerígenos. Além dos riscos à saúde e ao meio ambiente, a elevada toxidez dessas substâncias implica em um aumento significativo do custo e do tempo necessário para o desenvolvimento e o lançamento de um foguete. Esse aumento ocorre devido à necessidade de uma maior preocupação com medidas cautelosas de segurança durante o manuseio desses produtos bem como com o descarte de possíveis resíduos.

Diante deste contexto, na última década tem sido despertado um grande interesse no estudo e desenvolvimento de propelentes líquidos não tóxicos, também denominados *green propellants*. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂) tem se apresentado com um dos mais importantes candidatos para aplicação como oxidante em sistemas propulsivos limpos (não tóxicos), uma vez que o corpo humano possui a capacidade de decompor naturalmente essa substância através da ação catalítica da enzima catalase ou até mesmo pela maioria dos fluidos e tecidos humanos. Em adição, a pressão de vapor do H_2O_2 é relativamente baixa, reduzindo assim os riscos de contato com a pele, eventualmente desprotegida, em áreas razoavelmente ventiladas e à temperatura ambiente. Em comparação tetróxido de nitrogênio, a diferença é extraordinária, uma vez que o esse composto produz vapores extremamente tóxicos a uma grande velocidade, o que expõe o ser humano a riscos letais (Selvakumar *et al.*, 2013; Batonneau, Brahmi *et al.*, 2014).

O H₂O₂ foi descoberto por Louis-Jacques Thenard em julho de 1818 e foi descrito como uma "água oxigenada". Desde a sua descoberta, o peróxido de hidrogênio sempre foi amplamente empregado em processos de branqueamento (Salem *et al.*, 2000). A primeira importante aplicação do H₂O₂ em propulsão foi atribuída a Walter Hellmuth que criou uma empresa, em 1935, para fabricar H₂O₂ 80% para aplicação como propelente, até então, a maior concentração produzida em grande escala (Wernimont *et* al., 1999). Entre os anos de 1938 e 1965 surgiram outras aplicações na forma concentrada de 70 a 99%, tais como em geradores de vapor e em motores de foguete (Sutton e Biblarz, 2001). No entanto, com o advento dos sistemas movidos a hidrazina, o interesse pelo peróxido de hidrogênio em sistemas propulsivos decresceu consideravelmente. A partir dos anos 90, devido ao aumento do preço da hidrazina e da crescente preocupação quanto à segurança ambiental, a utilização de H₂O₂ vem se intensificando gradualmente (Gunduz *et* al., 2005; Ak *et* al 2011).

Além do fato de ser um propelente limpo, existem outros aspectos que viabilizam a utilização do H_2O_2 em sistemas propulsivos. Do ponto de vista econômico, é consideravelmente mais barato do que os outros propelentes largamente utilizados. Atualmente, o valor praticado pela Peróxidos Brasil Ltda para o H_2O_2 70% é de US\$ 1,00/kg, enquanto que a hidrazina está sendo importada pelo LCP ao custo de US\$ 216,00/kg e o tetróxido de nitrogênio a US\$ 410,00/kg. Além disso, durante muitos anos, o H_2O_2 foi considerado um produto instável, de difícil manuseio e com uma capacidade de armazenamento muito inferior àquela requerida para aplicações espaciais, o que contribuiu em muito para a perda de espaço do H_2O_2 frente à hidrazina. Estudos

recentes, no entanto, revelam que o H_2O_2 tem demonstrado alta estabilidade e capacidade de armazenamento de vários anos (superior a 17 anos). Avanços significativos no aumento da pureza do propelente e na tecnologia dos materiais utilizados nos tanques de armazenamento e agentes estabilizantes foram responsáveis por alavancar essa estabilidade, tornando o H_2O_2 tão estocável quanto à hidrazina (Wernimont, 2006).

Outro aspecto favorável é o fato de que o peróxido não reage quimicamente com os compostos atmosféricos. Isto é atraente para aplicações em que o H_2O_2 precisa ser exposto à atmosfera durante o carregamento e funcionamento do sistema. Em comparação com a utilização de hidrazina, esta propriedade representa uma vantagem, uma vez que a hidrazina reage quimicamente com o dióxido de carbono para formar compostos que podem atacar e danificar materiais que constituem o propulsor (Wernimont *et al.*, 1999). No entanto, cuidados devem ser tomados para evitar o contato do H_2O_2 concentrado e materiais combustíveis, como a madeira, papel e óleo, uma vez que pode ocorrer uma combustão espontânea. Uma combinação ainda mais perigosa é a mistura de H_2O_2 concentrado com materiais orgânicos, tais como: álcoois, aldeídos e seus anidridos e cetonas (Bottegal, 2010).

Apesar dos inúmeros aspectos favoráveis à promissora consolidação do H_2O_2 como um propelente limpo, existe uma grande dificuldade na escolha de um combustível adequado para a formação de um par hipergólico com o peróxido. O desafio é selecionar um composto, também de baixa toxicidade, que forneça uma ignição hipergólica com baixo atraso de ignição. Além disso, o combustível deve conferir bom desempenho, boa capacidade de armazenamento, custo-benefício adequado e conferir segurança ao sistema propulsivo.

Como exposto, um bom combustível para formação de um par hipergólico com peróxido de hidrogênio deve atender uma variedade de propriedades de extrema importância em qualquer tipo de sistema propulsivo, dentre elas o impulso específico e a velocidade característica (Sutton e Biblarz, 2001). Além desses, um parâmetro de grande importância em sistemas de ignição hipergólica é o atraso da ignição (*ignition delay*), que representa o intervalo de tempo entre o contato do oxidante com o

combustível e a ignição (Davis e Yilmaz, 2014). Em sistemas propulsivos, esse intervalo deve ser o menor possível, pois, retardos na ignição podem gerar picos de pressão indesejáveis no sistema e até causar explosões e, consequentes, danos ao propulsor (Davis e Yilmaz, 2014).

Em uma mistura hipergólica, a combustão espontânea só ocorre quando as moléculas dos propelentes adquirem uma quantidade de energia superior à energia de ativação, que deve ser atingida no menor intervalo de tempo possível para que a ignição ocorra com um atraso de ignição satisfatório. Existem alguns meios que podem diminuir a energia de ativação de uma reação, dentre eles, o uso de um material catalítico. Um catalisador aumenta a taxa de reação através da introdução de novas vias de reação, mais complexas, porém de menor energia de ativação. Além disso, o uso de catalisador não introduz complicações nas relações de energia (Ciola, 1981; Russell, 1994; Austric, 2007). Sendo assim, torna-se de extrema importância o estudo de combustíveis carregados com agentes catalíticos, de modo a minimizar o atraso de ignição através da diminuição da energia de ativação. Existem dois tipos de combustíveis que reagem hipergolicamente com o H_2O_2 : combustíveis hipergólicos cataliticamente promovidos e hipergólicos reativos.

Os combustíveis hipergólicos reativos reagem diretamente com o H_2O_2 e geralmente proporcionam atrasos de ignição mais baixos do que os combustíveis cataliticamente promovidos, uma vez que a quantidade de energia liberada quando o H_2O_2 é queimado com um combustível é maior do que quando é decomposto por um catalisador (Palmer *et* al., 2004). O pirrol (C₄H₅N) é um combustível que reage hipergolicamente com o H_2O_2 concentrado, porém armazenamento prolongado do pirrol conduz à sua polimerização, o que inviabiliza a utilização deste composto em sistemas propulsivos (Keese *et* al., 2004; Zhang *et* al., 2004; Hidding *et* al., 2008; Melof e Grubelich, 2001}.

Já os combustíveis cataliticamente promovidos são obtidos por meio da dissolução ou dispersão completa de um agente catalisador em um solvente. O catalisador dissolvido no combustível tem como objetivo promover a decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio, com a liberação de uma elevada quantidade de energia,

resultando em uma subsequente ignição do sistema (Melof e Grubelich, 2001; Diede, 2004; Keese *et* al., 2004; Zhang *et* al., 2004). Nesta classe de compostos se enquadra o Block 0, um combustível não tóxico desenvolvido pelo Centro Naval de Armas de Guerra Aérea dos EUA (*US Naval Air Warfare Center*) que é composto de uma suspensão coloidal de óxido de manganês em metanol, sendo totalmente miscível e hipergólico com o H_2O_2 concentrado (Purcell et al., 2002).

Pourpoint e Anderson (2007) estudaram o efeito da pressão e da concentração do H_2O_2 no tempo de indução da reação com o *Block 0*. Nesse estudo, foi observado que a redução da pressão atmosférica e da concentração do H_2O_2 eleva, significativamente, o tempo de indução desta reação. Os autores também constataram que o aumento da concentração do catalisador no combustível reduz o tempo de indução. No entanto, para a obtenção de atrasos de ignição aceitáveis a quantidade de catalisador empregada no *Block 0* deve ser elevada (10 a 30% em peso), inviabilizando seu emprego em certas aplicações, seja pelo custo, pela possível sedimentação do catalisador no reservatório em função do tempo, ou por eventuais incrustações na garganta da tubeira do motor foguete, resultante da combustão do propelente carregado em sais.

Melof e Grubelich (2001) testaram uma variedade de combustíveis como pares hipergólicos do H_2O_2 90%, obtendo o melhor resultado com o emprego da monoetanolamina promovida com cloreto de cobre (CuCl₂). De acordo com Ak et al. (2011), apesar de reagir mesmo na ausência de catalisador, quando catalisada com CuCl₂ 5%, a monoetanolamina pode reagir hipergolicamente com H_2O_2 85% com um atraso de ignição de 200 ms. Quando a concentração de catalisador é aumentada para 10% o atraso de ignição decresce para 30 ms.

Diante deste contexto, tem sido despertado um grande interesse por propelentes líquidos estocáveis e não tóxicos. Neste trabalho foi proposto o estudo de um par hipergólico utilizando o peróxido de hidrogênio como oxidante e a monoetanolamina catalisada com diferentes sais como combustível. Além disso, foi proposta a incorporação de etanol ao combustível, visto que o Brasil é o país mais avançado, do ponto de vista tecnológico, na produção e no uso do etanol como combustível. Do ponto de vista estratégico, isto poderia ainda ser incrementado com a aplicação do etanol como combustível de foguete. O H_2O_2 (70% m/m) também é abundante no mercado nacional, e é comercializado a preços bastante acessíveis. Por se tratar de tecnologias estratégicas referentes à propulsão espacial, acredita-se que a união inédita do H_2O_2 concentrado e de uma mistura de etanol e monoetanolamina cataliticamente promovida venha apresentar resultados interessantes para o desenvolvimento de propulsores a bipropelentes líquidos hipergólicos de baixo custo e não agressivos ao meio ambiente.

2. METODOLOGIA

Todos os experimentos realizados neste trabalho foram realizados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP), do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em Cachoeira Paulista, SP. Vale salientar que o presente trabalho fez parte de um projeto financiado pela FAPESP, vinculado a um trabalho de doutorado intitulado de "Desenvolvimento e otimização de materiais hipergólicos para aplicação em motores foguete".

2.1 Concentração do H₂O₂

O objetivo desta etapa foi elevar a concentração do H_2O_2 70% para algo em torno de 90%, através da secagem do produto pela passagem de um fluxo em contracorrente de ar seco. Para a realização desta etapa foi projetada e fabricada uma unidade de concentração de H_2O_2 . Todo o H_2O_2 70% utilizado neste trabalho foi gentilmente doado pela empresa Peróxidos do Brasil Ltda. Cumpre destacar a ativa participação do aluno em todas as etapas de montagem da unidade concentradora de peróxido, que atualmente, atende toda a demanda de peróxido concentrado do LCP.

2.2 Preparo do combustível cataliticamente promovido

O Peróxido de hidrogênio não forma par hipergólico com a maioria dos combustíveis, sendo necessário a utilização de aditivos ao combustível, tais como: catalisadores, promotores e soluções tampão, de modo que a reação de combustão espontânea seja possível em temperatura e pressão ambiente, e apresente baixo atraso de ignição. Atualmente, na literatura se destacam dois tipos de misturas hipergólicas envolvendo o H_2O_2 , conforme mostrado na Tabela Misturas hipergólicas a base de peróxido de hidrogênio.

| | Par hipergólico 1 | Par hipergólico 2 |
|-------------|--------------------------|-------------------|
| Oxidante | H_2O_2 | H_2O_2 |
| Combustível | Metanol | Metanol |
| Promotor | Acetamida | Monoetanolamina |
| Catalisador | $KMnO_4 + Mn(CH_3COO)_2$ | sal |
| | Ácido acético | |
| Tampão pH | + | - |
| | acetato de potássio | |

Tabela 2.1- Misturas hipergólicas a base de peróxido de hidrogênio.

O primeiro par hipergólico apresentado na Tabela Misturas hipergólicas a base de peróxido de hidrogênio corresponde a uma solução coloidal contendo íons manganês. No entanto esta combinação não se mostra aplicável para uso em escala comercial, devido à necessidade de constante ajuste do pH e a alta pureza dos componentes envolvidos, para evitar sedimentação das partículas e promover a hipergolicidade. Já o segundo par mostra-se mais estável e corresponde a um combustível mais simples, uma vez que só possui um álcool, monoetanolamina e pequena quantidade de um sal.

De acordo com Schumb *et al.*, uma grande quantidade de compostos inorgânicos permite a decomposição do H_2O_2 . Nestes compostos, o cátion (geralmente um metal de

transição) é o principal agente catalisador da reação de decomposição, sendo os ânions os inibidores da mesma (Figura Possíveis elementos para a catálise da decomposição do H_2O_2 (adaptado de Schumb, 1955).

| Н | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
|----|----|--------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Li | Be | | | | | | | | | | | В | С | N | 0 | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | Р | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Со | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Мо | Тс | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Те | Ι | Xe |
| Cs | Ba | La* | Hf | Та | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Ро | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac ** | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Uuq | Uup | Uuh | Uus | Uuo |

| Figura 2.1: | Possíveis elementos para a catalise da decomposição do H ₂ O ₂ (| adaptado de | | | | | |
|----------------|--|-------------|--|--|--|--|--|
| Schumb, 1955). | | | | | | | |

| * | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Но | Er | Tm | Yb | Lu |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| ** | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |

Catalítico

Catálise duvidosa

Não catalítico ou não investigado

Com base nesses dados, foram preparados diferentes combustíveis para formação de um par hipergólico com peróxido de hidrogênio através da dissolução de diferentes sais em monoetanolamina. Cada sal utilizado como catalisador foi adicionado a monoetanolamina de modo a atingir uma concentração do cátion equivalente a 2% em massa.

Os sais utilizados neste trabalho foram: cloreto de cobre, nitrato de cobre, nitrato de manganês, acetato de manganês, nitrato de chumbo, sulfato de manganês, acetato de cobalto, nitrato de ferro, permanganato de potássio, nitrato de cobalto, acetilcetonato de

níquel. O processo de dissolução dos sais foi realizado com auxílio de agitadores mecânicos e magnéticos.

2.3 Teste da gota

A hipergolicidade dos pares testados foi avaliada através do teste da gota (*drop test*). Este teste consistiu em gotejar uma única gota de H_2O_2 70% sobre uma pequena quantidade de cada um dos combustíveis preparados. O teste foi monitorado com o auxílio de uma câmera de alta velocidade da marca FASTEC, modelo S3, com velocidade de 3000 quadros por segundo. Este procedimento permitiu a avaliação da hipergolicidade de cada par testado. O objetivo dos experimentos foi definir o sal que apresentasse menor atraso de ignição, o qual foi selecionado para o desenvolvimento das subsequentes etapas do trabalho.

2.4 Otimização do combustível

Nesta etapa foi proposta a incorporação de etanol ao combustível, uma matriz renovável, bastante abundante no país e de elevado poder energético. Para isso foi necessária a elaboração de um planejamento de experimentos para a determinação da influência do teor de etanol no combustível. Nesse estudo, os fatores estudados foram a percentagem (v/v) de etanol e o percentual (m/v) do cátion metálico no combustível, sendo o tempo de ignição a resposta de interesse para o sistema. A Figura Projeto do tipo estrela utilizado no planejamento dos experimentos apresenta o projeto do tipo estrela utilizado no planejamento dos experimentos.

A Tabela de planejamento de experimentos para a otimização do combustível apresenta as condições utilizadas em cada experimento bem como seus respectivos níveis ($X_1 e X_2$).

Figura 2.2 - Projeto do tipo estrela utilizado no planejamento dos experimentos.



Tabela 2.2 - Tabela de planejamento de experimentos para a otimização do combustível.

| Exp | X ₁ | \mathbf{X}_2 | ϵ_1 (% de etanol) | $\epsilon_2(\% \text{ de } \text{Cu}^{2+})$ |
|-----|----------------|----------------|----------------------------|---|
| 1 | -1 | -1 | 30 | 1,25 |
| 2 | -1 | 1 | 30 | 2,75 |
| 3 | 1 | 1 | 50 | 1,25 |
| 4 | 1 | -1 | 50 | 2,75 |
| 5 | 0 | 0 | 40 | 2 |
| 6 | 0 | 0 | 40 | 2 |
| 7 | 0 | 0 | 40 | 2 |
| 8 | -1,41 | 0 | 25,86 | 2 |
| 9 | 0 | 1,41 | 40 | 3,06 |
| 10 | 1,41 | 0 | 54,14 | 2 |
| 11 | 0 | -1,41 | 40 | 0,94 |

No tipo de planejamento adotado as variáveis codificadas (X) estão relacionadas com as variáveis naturais (ε) de acordo com a Equação 2.1:

$$X = \frac{\varepsilon - C}{\frac{\Delta}{2}} \tag{2.1}$$

Na qual C é valor da variável natural no nível central e Δ é a diferença entre variável natural nos níveis +1 e -1.

Os valores de atraso de ignição obtidos no teste da gota foram medidos com o uso de uma câmera de alta velocidade da marca FASTEC, modelo S3, com velocidade de 3000 quadros por segundo. Cumpre ressaltar que, inicialmente, foi realizado um primeiro planejamento de experimentos também do tipo estrela com o intuito de realizar um estudo exploratório da região ótima para o atraso de ignição, o qual foi referência para a definição dos níveis apresentados na Tabela de planejamento de experimentos para a otimização do combustível.

Em corroboração com o teste da gota foram realizados testes com injetores do tipo *impinging*, em que o oxidante e o combustível são injetados de forma a se colidirem como mostrado na Figura Injetor tipo impinging (SUTTON; BIBLARZ, 2001). Assim como no teste da gota, o atraso de ignição foi avaliado através de imageamento de alta velocidade a uma taxa de 3000 quadros por segundo.

Figura 2.3 - Injetor tipo impinging (SUTTON; BIBLARZ, 2001)



2.5 Teste no propulsor

Com base nos dados obtidos no Item 2.4 (Otimização do combustível), o combustível foi preparado da seguinte maneira: sob agitação intensa, foi feita a mistura da monoetanolamina com etanol absoluto. Em seguida, foi adicionado nitrato de cobre trihidratado à mistura. Considerando a densidade dos produtos empregados, foi possível calcular a fração mássica de cada composto presente no combustível, conforme mostrado na Tabela Frações mássicas dos propelentes.

| Propelentes | | | | | | | | |
|--------------------|--------------------|----------|--------------------|--|--|--|--|--|
| Com | bustível | Oxidante | | | | | | |
| Composto | Fração Mássica (%) | Composto | Fração Mássica (%) | | | | | |
| Monoetanolamina | 61,0 | H_2O_2 | 90,0 | | | | | |
| Etanol | 30,1 | H_2O | 10,0 | | | | | |
| $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ | 8,9 | | | | | | | |

Tabela 2.3 – Frações mássicas dos propelentes

A partir dos dados apresentados na Tabela Frações mássicas dos propelentes, foi realizado um estudo acerca de alguns parâmetros necessários para o projeto do propulsor. Os parâmetros ideais foram obtidos através do software CEA-NASA, adotando escoamento isentrópico unidimensional em condição de equilíbrio durante a expansão. Para isso, foram impostas as seguintes condições de projeto: pressão de câmara igual a 5 bar, empuxo teórico de 50 N, pressão externa igual a 0,96 bar e eficiência global igual a 100%. No entanto, aspectos como a eficiência de combustão e a eficiência da tubeira devem ser considerados e, normalmente, são funções de fatores como: tipo de propelente, sistema de injeção, tipo de tubeira, dentre outros. As eficiências de combustão e expansão, bem como outros parâmetros propulsivos, foram estimados através do software RPA Standard Edition®. A Tabela de parâmetros propulsivos mostra os parâmetros teóricos extraídos do software CEA-NASA adotando condições teóricas ideais e os dados corrigidos, gerados pelo software RPA Standard Edition® empregando as eficiências estimadas.

| Parâmetro | Valores teóricos | Valores corrigidos |
|------------------------------------|------------------|--------------------|
| Pressão de câmara | 5,00 | 5,00 |
| Pressão externa | 0,96 | 0,96 |
| Empuxo teórico | 50,00 | 50,00 |
| Eficiência de combustão | 1,00 | 0,95 |
| Eficiência de expansão | 1,00 | 0,99 |
| R _{o/f} | 3,86 | 3,72 |
| T ₁ (K) | 2442,36 | 2446,37 |
| T ₂ (K) | 2014,41 | 2006,35 |
| M (g/mol) | 21,87 | 22,18 |
| A_e/A_t | 1,56 | 1,55 |
| c* (m/s) | 1515,80 | 1444,85 |
| $\mathbf{I_{sp}}(\mathbf{s})$ | 170,00 | 157,73 |
| C _f | 1,10 | 1,07 |

Tabela 2.4 – Parâmetros propulsivos

Todo dimensionamento do projeto foi baseado na condição corrigida, na qual foi considerada uma eficiência global de 0,94. A partir dos dados apresentados na Tabela de parâmetros propulsivos e da Equação 2.2 foi possível determinar a vazão mássica total de propelentes a ser injetada na câmara de combustão.

$$\dot{m} = \frac{F}{C_F c^*} \tag{2.2}$$

onde, m é a vazão total de propelente, F o empuxo teórico, C_f é o coeficiente de empuxo e c* é a velocidade característica.

A vazão total calculada foi de 32,2 g/s. Considerando a razão de mistura ótima igual a 3,7, tem-se uma vazão de 25,4 g/s de oxidante e 6,8 g/s de combustível. Uma vez definida a vazão de propelente, foi realizado o dimensionamento da câmara de combustão e da tubeira. Os cálculos foram realizados com o auxílio do software RPA Standard Edition®. A Figura de dimensões obtidas utilizando o software RPA Standard Edition® apresenta as dimensões obtidas utilizando o software RPA Standard Edition®.



Figura 2.4 - Dimensões obtidas utilizando o software RPA Standard Edition®

Conforme salientado anteriormente, o presente trabalho foi realizado em vínculo com um trabalho de doutorado. Sendo assim, em seu trabalho, Maschio (2017) faz um maior detalhamento de outros componentes do sistema, tais como: sistema de alimentação e aquisição, balança de empuxo, sistema de controle e sistema de injeção. A Figura 2.5 mostra uma representação esquemática simplificada da bancada utilizada nos testes: (1) regulador de pressão, (2) linha de alimentação, (3) válvula esfera, (4) válvula eletro-pneumática, (5) medidor de vazão, (6) válvulas *one way*, (7) propulsor, (8) balança de empuxo, (9) célula de carga, (10) sistema de aquisição de dados (temperatura, pressão e empuxo). Vale ressaltar que o aluno de iniciação científica participou de forma ativa em todas as etapas de montagem da bancada, o qual pode adquirir conhecimentos práticos aprofundados relativos a instrumentos de medição e controle.

Figura 2.4 – Representação esquemática do sistema propulsivo de bancada.



3. RESULTADOS

3.1 Concentração do H₂O₂

Esta etapa consistiu em projetar e fabricar um concentrador portátil de peróxido de hidrogênio, visando a obtenção de H_2O_2 90-95% (massa), a partir de H_2O_2 70%. Esta unidade é constituída de tubos de Ladden, na forma de U, em aço inoxidável 316L, dispostos em série, inseridos em um banho Maria, sopradores de ar, filtros, sistema de aquecimento, inversores de frequência, bomba peristáltica e controlador de temperatura. A Figura Unidade concentradora de H_2O_2 mostra a unidade de concentração de H_2O_2 utilizada no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do INPE em Cachoeira Paulista.



Figura 3.1 - Unidade concentradora de H₂O₂.

A nova unidade de concentração proporciona uma produção diária de 10 Kg de H_2O_2 90-95%. Essa produção é muito superior a alcançada com a antiga unidade de concentração existente no LCP, tanto em volume como em concentração. Isso pode ser explicado pelo fato da unidade antiga possuir apenas um tubo de secagem, enquanto que a nova unidade possui três tubos dispostos em série. Além disso, a instrumentação do novo sistema é muito mais sofisticada, o que permite maior controle das variáveis envolvidas no processo. Esse equipamento é único no país e tem despertado interesse de empresas privadas, como a Peróxidos do Brasil Ltda que, em suas visitas ao laboratório, tem demostrou grande interesse em parceria no projeto para o desenvolvimento de uma unidade em escala piloto e industrial.

3.2 Preparação dos combustíveis

A velocidade de ignição está relacionada ao caráter reativo e ao grau de miscibilidade entre H_2O_2 e o combustível utilizado. A decomposição energética do H_2O_2 concentrado aumenta a atomização e a vaporização do combustível liberando calor que possibilita o alcance da temperatura de ignição, levando assim o sistema à autoignição.

Os resultados obtidos utilizando a monoetanolamina catalisada com diferentes sais são apresentados na Tabela de Resultados do teste da gota empregando o par hipergólico H_2O_2 e etanolamina promovida com diferentes catalisadores. Através destes dados pode-se observar que apenas o cloreto e o nitrato de cobre foram eficientes na decomposição do H_2O_2 , tornando o combustível hipergólico com o H_2O_2 . Portanto, os sais de cobre foram os únicos a promoverem a decomposição do peróxido com nível de liberação de energia suficiente para a ignição do sistema, permitindo assim a obtenção de um par hipergólico.

| Exp | Composto | Etanolamina + 2% de cátion |
|-----|---------------------------|---|
| | | + 1 gota de H ₂ O ₂ 90% |
| 1 | Cloreto de cobre | |
| 2 | Nitrato de cobre | Hipergólico |
| 3 | Nitrato de manganês | |
| 4 | Acetato de manganês | Decomposição Vigorosa |
| 5 | Nitrato de chumbo | |
| 6 | Sulfato de manganês | |
| 7 | Acetato de cobalto | |
| 8 | Nitrato de ferro | Decomposição Rápida |
| 9 | Permanganato de potássio | |
| 10 | Nitrato de cobalto | Decomposição média |
| 11 | Acetilacetonato de níquel | |

Tabela 3.1 - Resultados do teste da gota empregando o par hipergólico H₂O₂ e etanolamina promovida com diferentes catalisadores.

A Figura Imagens sequenciadas do teste da gota empregando nitrato de cobre como catalisador mostra as imagens de um teste da gota, empregando a câmera de alta velocidade. O valor do atraso de ignição obtido empregando o nitrato de cobre como catalisador foi de aproximadamente 46 ms. Valor este bem inferior aquele obtido no teste com o combustível contendo cloreto de cobre, o qual foi em torno de 55 ms.

A Figura 3.2B mostra o momento em que ocorre o contato entre o oxidante e o combustível, este instante é adotado como o tempo inicial para a medida do atraso de ignição. A Figura 3.2C apresenta o início da reação de decomposição do H_2O_2 , nessa imagem é possível observar os gases resultantes da decomposição do peróxido, juntamente com uma parcela de combustível volatilizado. Já a Figura 3.2D evidencia o energético processo de decomposição do H_2O_2 , liberando uma grande quantidade de calor devido a elevada exotermicidade da reação. Finalmente, a Figura 3.2E identifica o momento exato do início da autoignição dos propelentes na fase gasosa. Deste modo, o atraso de ignição envolve um período de decomposição do oxidante e de volatilização do combustível, bem como um determinado atraso relacionado com o mecanismo de ignição na fase gasosa. O processo de decomposição do H_2O_2 promove a volatilização do combustível e a geração de O_2 a alta temperatura, o que ocasiona a autoignição do sistema.

Figura 3.2 - Imagens sequenciadas do teste da gota empregando nitrato de cobre como catalisador.



De acordo com a literatura, a autoignição pode ocorrer conforme o mecanismo de ramificação de cadeia ou mecanismo térmico ou uma combinação dos dois. A ignição por ramificação de cadeia se baseia em reações de iniciação, ramificação, propagação e terminação de cadeia, em que a taxa de reação aumenta devido às etapas de ramificação, as quais provocam o crescimento exponencial dos centros de propagação da cadeia. Já o mecanismo térmico é baseado em um conceito mais simples, ou seja, quando a taxa de liberação de energia térmica pela reação for maior do que a taxa de dissipação de energia térmica (perda), tem-se uma condição explosiva ou de ignição. Quando ocorre o contrário, a explosão térmica é impossível. Já quando as duas taxas são iguais, tem-se a condição crítica de ignição (Semenov, 1935; Hinshelwood, 1940; Glassman e Yetter, 2008).

Sendo assim, o combustível contendo nitrato de cobre foi o escolhido para a continuação do trabalho, pois através da decomposição do H_2O_2 concentrado para

aquecer, vaporizar e inflamar o combustível, promoveu a ignição do sistema em um menor intervalo de tempo.

3.3 Otimização do combustível

Após a definição do catalisador utilizado no combustível a ser estudado, processou-se o estudo da influência do teor de cobre no combustível cataliticamente promovido, assim como as influências das concentrações de etanol e monoetanolamina. Os resultados foram encontrados em função do tempo de atraso de ignição da mistura e estão apresentados na Tabela de Resultados obtidos a partir do planejamento estrela realizado buscando a otimização do combustível cataliticamente promovido.

Tabela 3.2 - Resultados obtidos a partir do planejamento estrela realizado buscando a
otimização do combustível cataliticamente promovido.

| Exp | \mathbf{X}_{1} | \mathbf{X}_2 | ϵ_1 (% de etanol) | $\epsilon_2(\% \text{ de } \text{Cu}^{2+})$ | τ (ms) |
|-----|------------------|----------------|----------------------------|---|--------|
| 1 | -1 | -1 | 30 | 1,25 | 33,26 |
| 2 | -1 | 1 | 30 | 2,75 | 22,00 |
| 3 | 1 | 1 | 50 | 1,25 | 42,00 |
| 4 | 1 | -1 | 50 | 2,75 | 21,66 |
| 5 | 0 | 0 | 40 | 2 | 19,66 |
| 6 | 0 | 0 | 40 | 2 | 20,66 |
| 7 | 0 | 0 | 40 | 2 | 21,00 |
| 8 | -1,41 | 0 | 25,86 | 2 | 23,00 |
| 9 | 0 | 1,41 | 40 | 3,06 | 24,66 |
| 10 | 1,41 | 0 | 54,14 | 2 | 29,00 |
| 11 | 0 | -1,41 | 40 | 0,94 | 44,50 |

Os gráficos de superfície de resposta e de curvas de nível obtidos através dos experimentos são apresentados pela Figura de curva de superfície de resposta,

mostrando o atraso de ignição em função da percentagem de Cu^{2+} e etanol e pela Figura de curvas de nível, mostrando o atraso de ignição em função da percentagem de Cu^{2+} e etanol respectivamente.

Figura 3.3 - Curva de superfície de resposta, mostrando o atraso de ignição em função da percentagem de Cu²⁺ e etanol.



Figura 3.4 - Curvas de nível, mostrando o atraso de ignição em função da percentagem de Cu^{2+} e etanol.



Os dados obtidos foram ajustados a um modelo quadrático conforme mostra a Equação 3.1:

$$\tau = 20,445 + 2,114X_1 - 7,467X_2 + 2,638X_1^2 + 6,9552,638X_2^2 - 2,266X_1X_2$$
(3.1)

A Tabela de Análise de variância (ANOVA) do planejamento estrela apresenta a análise de variância (ANOVA) para o planejamento estrela proposto. Através do teste F, com grau de confiança de 95%, é foi possível determinar que o modelo é significativo, uma vez que para esse nível de confiança $F_{calculado} > F_{tabelado}$.

| Fonte de | G.L | S.Q | MQ | F _{calc} | F _{tab} | R ² |
|--------------------------------|-------|--------|--------|-------------------|-------------------------|-----------------------|
| variação | | | | | | |
| Regressão | 5 | 714,14 | 154,83 | 240,42 | 5,05 | 0,991 |
| \mathbf{X}_{1} | 1 | 35,63 | 35,63 | 55,33 | 6,61 | |
| \mathbf{X}_2 | 1 | 444,73 | 444,73 | 690,60 | 6,61 | |
| X_{1}^{2} | 1 | 38,97 | 38,97 | 60,52 | 6,61 | |
| $\mathbf{X_2}^2$ | 1 | 270,94 | 270,94 | 420,72 | 6,61 | |
| X ₁ .X ₂ | 1 | 20,55 | 20,55 | 31,91 | 6,61 | |
| Erro | 5 | 3,22 | 0,64 | | | |
| Falta de ajus | ste 3 | 2,26 | 0,75 | 1,56 | 9,55 | |
| Erro puro | 2 | 0,96 | 0,48 | | | |
| Total | 10 | 777,36 | | | | |

Tabela 3.3 - Análise de variância (ANOVA) do planejamento estrela.

Uma vez determinado que o modelo é significativo, determinou-se a condição que proporciona o menor atraso de ignição através da derivação parcial da equação obtida, conforme mostra a Equação 3.2:

$$\frac{\partial X_1}{\partial \tau} = \frac{\partial X_2}{\partial \tau} = 0 \qquad (3.1)$$

Os valores encontrados para as variáveis codificadas, $X_1 e X_2$, são -0,18 e 0,51, respetivamente. Sendo assim, tem-se que os valores das variáveis naturais, $\varepsilon_1 e \varepsilon_2$, são iguais a 38,2% e 2,4%, respectivamente. Substituindo os valores ótimos codificados de $X_1 e X_2$ na equação obtida, é esperado um atraso mínimo de ignição de 18,3 ms. Para a comprovação do modelo encontrado, foram realizados cincos testes utilizando a condição ideal obtida através do planejamento de experimento. O resultado obtido foi um atraso de ignição médio de 15,7 ms. Vale salientar, que também foram realizados testes utilizando como combustível a etanolamina pura promovida com a mesma concentração de catalisador utilizada na mistura ótima de etanol e etanolamina. Para esses testes foi encontrado um atraso de ignição médio de aproximadamente 36 ms. Sendo assim, a adição de etanol ao combustível reduz o atraso de ignição.

Além do teste da gota, foram também realizados testes empregando injetores do tipo *impinging jets*, monitorados por câmera de alta velocidade. Entretanto, nesta etapa foi efetuado previamente um estudo teórico sobre as condições de estequiometria da reação através do software CEA-NASA. Utilizando H_2O_2 90% como oxidante e o combustível de composição ótima (61,0% de monoetanolamina, 30,1% de etanol e 8,9% de nitrato de cobre trihidratado em massa), a estequiometria da reação é alcançada quando se utiliza uma razão de mistura em torno de 3,7.

A Figura Testes no injetor do tipo impinging mostra imagens obtidas durante o experimento. Estas imagens mostram claramente que o H_2O_2 ao entrar em contato com combustível se decompõe, elevando a temperatura do sistema, o que favorece a vaporização do etanol, que uma vez em fase gasosa, auto ignitam através de mecanismos térmicos e/ou de cadeia. O atraso de ignição foi de aproximadamente 13 ms.



Figura 3.5 – Testes no injetor do tipo impinging

O estudo de incorporação de etanol ao combustível permitiu concluir que além da adição ser interessante do ponto de vista ambiental e econômico, também é favorável do ponto de vista propulsivo, uma vez que reduz drasticamente o atraso de ignição.

3.4 Teste no propulsor

Os testes foram realizados no Banco de Teste em Condições Ambientais do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão, do INPE de Cachoeira Paulista, SP. As Figuras de Imagem do teste do sistema de injeção e Imagem do motor foguete em funcionamento mostram imagens do sistema de injeção aberto e do motor foguete em funcionamento, respectivamente. Inicialmente, foram realizados testes com o injetor aberto, ou seja, sem o acoplamento da câmara de combustão, para a calibração das vazões de oxidante e de combustível. Pode-se observar também que o motor foi montado na vertical para evitar eventual acúmulo de material dentro da câmara de combustão em caso de falha na ignição, o que poderia causar a explosão do sistema.



Figura 3.6: Imagem do teste do sistema de injeção.

Figura 3.7: Imagem do motor foguete em funcionamento.



As curvas de pressão de câmara e empuxo são apresentadas nas Figuras de Gráfico de pressão de câmara por tempo e Gráfico de empuxo por tempo.



Figura 3.8: Gráfico de pressão de câmara por tempo

Figura 3.9: Gráfico de empuxo por tempo



Por meio da Figuras de Gráfico de pressão de câmara por tempo e Gráfico de empuxo por tempo pode-se observar que tanto os valores de pressão de câmara como de empuxo são concordantes com os valores de projeto. No entanto, a velocidade característica e o impulso específico se mostraram um pouco inferiores ao estimado ao projetado (1445 m/s e 157 s, respectivamente). Isto pode ser atribuído ao fato de ter ocorrido uma divergência da vazão de combustível estimada pelo projeto com a

experimentada durante o teste. Isso é reflexo de um processo ineficiente de usinagem do injetor. Por consequência, uma maior vazão de combustível reflete em uma diminuição da razão de mistura, e assim uma condição de operação diferente da ótima estimada. A razão ótima calculada foi de aproximadamente 3,7. Porém a vazão de 9,8 g/s medida durante o teste implicou em uma redução desta razão para 2,6, o que implica, consequentemente, em uma redução desses parâmetros.

A realização desse teste foi coordenada pelo Dr. Leandro José Maschio. No entanto, um maior detalhamento dos dados obtidos pode ser encontrado em Maschio (2017). Entretanto, o aluno de iniciação científica acompanhou todas as etapas, o que permitiu assimilar a complexidade da realização de um teste de motor foguete, podendo perceber na prática a necessidade de medidas rigorosas de segurança, uma vez que durante os testes realizados no período de iniciação científica o mesmo presenciou a explosão de um motor foguete de 50 N. O importante desse projeto foi que o aluno pode adquirir conhecimentos práticos e teóricos relativos a motores foguete, desde o desenvolvimento dos propelentes até o teste final do motor.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostram que o uso do H_2O_2 é muito promissor pelo fato deste ser hipergólico com a etanolamina quando empregado um catalisador adequado. É importante também destacar que o H_2O_2 é bastante atrativo economicamente e não é tóxico.

A etanolamina se mostrou um bom par para o peróxido, devido a sua facilidade na formação de um complexo à base de cobre, bastante ativo nesta reação.

Dentre os catalisadores investigados, apenas o cloreto e o nitrato de cobre foram eficientes na decomposição do H_2O_2 , sendo que o combustível contendo o nitrato de cobre foi o escolhido para a continuação do trabalho.

O estudo da incorporação de etanol à etanolamina catalisada, empregando um planejamento de experimentos, permitiu a obtenção de um combustível hipergólico com o H_2O_2 , de baixo custo e não agressivo ao meio ambiente. Além disso, pode-se concluir que além da adição ser interessante do ponto de vista ambiental e econômico, também é favorável do ponto de vista propulsivo.

O estudo de otimização do combustível conduziu a um produto contendo cerca de 61,0% de etanolamina, 30,1% de etanol e 8,9% de Cu(NO₃)₂.3H₂O em massa, o qual apresentou os menores valores de atraso de ignição do sistema.

Do ponto de vista ambiental não há comparação, pois o H_2O_2 , a monoetanolamina e o etanol não são tóxicos, enquanto a hidrazina e seus derivados são cancerígenos e o N_2O_4 e fatal a curtas exposições a baixas concentrações. Já do ponto de vista econômico, a comparação é muito desigual, ou seja: o custo de preparação no laboratório do H_2O_2 90% é algo em torno de 12 reais/kg e do combustível a base de etanol e monoetanolamina é de 35 reais/kg. Atualmente, a hidrazina está sendo importada pelo LCP ao custo de 712 reais/kg e o N_2O_4 1.340 reais/kg.

REFERÊNCIAS

AK, M. A.; ULAS, A.; SÜMER, B.; YAZıCı, B.; YıLDıRıM, C.; GÖNC, L. O.; ORHAN, F. E. An experimental study on the hypergolic ignition of hydrogen peroxide and ethanolamine. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 395-398 2011.

AUSTRIC, D. Organometallic Chemistry and Catalysis. Springer, 2007. ISBN 3540461280

BATONNEAU, Y.; BRAHMI, R.; CARTOIXA, B.; FARHAT, K.; KAPPENSTEIN, C.; KEAV, S.; KHARCHAFI-FARHAT, G.; PIRAULT-ROY, L.; SAOUABÉ, M.; SCHARLEMANN, C. Green Propulsion: Catalysts for the European FP7 Project GRASP. **Topics in Catalysis,** v. 57, n. 6-9, p. 656-667 2014.

BOTTEGAL, M. N. The development of high performance liquid chromatography systems for the analysis of improvised explosives 2010.

CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. Editora Moderno, 1981.

DAVIS, S. M.; YILMAZ, N. Advances in Hypergolic Propellants: Ignition, Hydrazine, and Hydrogen Peroxide Research. Advances in Aerospace Engineering, v. 2014, p. 1-9 2014.

DIEDE; A. Reduced Toxicity Hypergolic Bipropellant Fuels, 2004.

GLASSMAN, I.; YETTER, R. A. Combustion. Elsevier Science, 2008. ISBN 9780080568812.

GUNDUZ, D. E.; DONDAR, D.; AK, M. A.; PUSKULCU, G.; SUMER, B.; YILDIRIM, C.; ORHAN, F. E.; GONC, L. O. Hypergolic ignition of liquid fuel and

liquid oxidizer in a rocket motor. International Hydrogen Peroxide Propulsion Conference 2002.

HIDDING, B.; PFTIZNER, M.; BRUNO, C.; SIMONE, D. A High Performance Synthetic Bipropellant for Chemical Space Propulsion. Journal of Propulsion and Power, v.24, n. 1, p. 150-154 2008.

HINSHELWOOD, C. N. The Kinetics of Chemical Change. London: Oxford University Press, 1940.

KEESE, D. L.; MELOF, B. M.; INGRAM, B. V. Hydrogen Peroxide-Based Propulsion and Power Systems Sandia National Laboratories, 2004.

MAAG, H. J.; KLINGENBERG, G. Gun Propulsion Concepts. Part II: Solid and Liquid Propellants. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics,** v. 21, n. 1, p. 1-7 1996.

MASCHIO, L. J. Desenvolmineto e otimização de materiais hipergólicos para aplicação em motores foguete. 2005. Tese (Doutorado em Ciências), Escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP), Lorena-SP, 2017.

MELOF, B.; GRUBELICH, M. Investigation of hypergolic fuels with hydrogen peroxide. In: (Ed.). **37th Joint Propulsion Conference and Exhibit**: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2001. (Joint Propulsion Conferences).

PALMER; ROBERT, K.; RUSEK; JOHN, J. Low-Toxicity Reactive Hypergolic Fuels for Use with Hydrogen Peroxide. Esa Special Publication, v.557 2004.

POURPOINT, T. L.; ANDERSON, W. E. Hypergolic reaction mechanisms of catalytically promoted fuels with rocket grade hydrogen peroxide. **Combustion Science and Technology,** v. 179, n. 10, p. 2107-2133 2007.

PURCELL, N.; DIEDE, A.; MINTHORN, M. Test results of new reduced-toxicity hypergols for use with hydrogen peroxide oxidizer. 5th International Hydrogen Peroxide Propulsion Conference 2002.

SALEM, I. A.; EL-MAAZAWI, M.; ZAKI, A. B. Kinetics and mechanisms of decomposition reaction of hydrogen peroxide in presence of metal complexes. **International Journal of Chemical Kinetics**, v.32, n.11, p.643-666 2000

SELVAKUMAR, S.; SOMATHAN, N.; REDDY, K. A. Chemiresistor Sensors Based on Conducting Polymers for Hypergolic Propellants and Acidic Vapors of Rocket Exhaust Plumes - A Review. v.38, n.2, p.176-189 2013

SEMENOV, N. N. Chemical kinetics and chain reactions. Oxford: Clarendon Press, 1935.

SHAMSHINA, J. L.; SMIGLAK, M.; DRAB, D. M.; PARKER, T. G.; DYKES, J. H. W. H.; DI SALVO, R.; REICH, A. J.; ROGERS, R. D. Catalytic ignition of ionic liquids for propellant applications. **Chemical Communications**, v. 46, n. 47, p. 8965-8967 2010.

SUTTON, G. P.; BIBLARZ, O. Rocket Propulsion Elements. Wiley, 2001. ISBN 9780471326427.

RUSSEL, J.B. Química Geral. Pearson, 1994. ISBN 9788534601511

WERNIMONT, E.; VENTURA, M.; GARBODEN, G.; MULLENS, P. **Past and Present Uses of Rocket Grade Hydrogen Peroxide.** International Hydrogen Peroxide Propulsion Conference 1999.

WERNIMONT, E. System Trade Parameter Comparison of Monopropellants: Hydrogen Peroxide vs Hydrazine and Others. Joint Propulsion Conference 2006. ZHANG, T.; CONG, Y.; LI, T.; SUN, J.; WANG, X.; MA, L.; LIANG, D.; LIN, L. Propulsive Performance of Hypergolic H₂O₂/Kerosene Bipropellant. Journal of Propulsion and Power, v. 20, n.1, p. 83-86 2004.