



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

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/INPE/CNPq)**

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 2017



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

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/INPE/CNPq)**

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 2017

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 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 satisfatória, enquanto a apresentada pelos catalisadores mássicos se mostrou insuficiente. 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. Todos os catalisadores foram caracterizados pela técnica de Adsorção de Nitrogênio, Resistência à Compressão Radial, Termogravimetria, Quimissorção de CO e Picnometria a hélio. Os catalisadores foram também submetidos ao teste da gota, em bancada de laboratório, para determinação de quais composições apresentam os melhores tempos de indução, além disso os catalisadores foram também submetidos a testes em um micro reator de leito fixo visando analisar o grau de decomposição de peróxido de hidrogênio que eles alcançam.

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 – (A) Novo concentrador de H ₂ O ₂ . (B) Antigo concentrador do LCP/INPE.....	9
Figura 2 – Esquema utilizado para a síntese por coprecipitação.....	10
Figura 3 – Esquema utilizado nos testes da gota.....	13
Figura 4 – Catalisadores suportados calcinados a 900°C.....	15
Figura 5 – Curvas de DTG dos catalisadores mássicos.....	19
Figura 6 – Área superficial específica dos catalisadores suportados em função do número de impregnações adotado na síntese.....	21
Figura 7 – Resultados da picnometria a hélio.....	23
Figura 8 – Curvas de temperatura dos catalisadores obtidas nos testes no micro reator de leito fixo.....	26

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 – Catalisadores suportados preparados.....	16
Tabela 2 – Área superficial específica dos catalisadores preparados.....	17
Tabela 3 – Resistência à compressão radial dos catalisadores mássicos e suportados.....	18
Tabela 4 – Área superficial específica dos catalisadores suportados em função da composição e da temperatura de calcinação.....	20
Tabela 5 – Quimissorção de CO em função do número de impregnações adotado na síntese dos materiais.....	22
Tabela 6 – Resultados dos testes da gota dos catalisadores preparados.....	24
Tabela 7 – Resultados obtidos no teste no micro reator de leito fixo.....	26

SUMÁRIO

	Pág.
1– INTRODUÇÃO.....	7
2 – METODOLOGIA.....	9
2.1 - CONCENTRAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	9
2.2 – PREPARO DOS CATALISADORES.....	10
2.2.1 – CATALISADORES MÁSSICOS.....	10
2.2.2 – CATALISADORES SUPORTADOS.....	11
2.3 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	11
2.4 – TESTES CATALÍTICOS.....	13
2.4.1 – TESTE DA GOTA.....	13
2.4.2 – TESTE NO MICRO REATOR DE LEITO.....	14
3 – RESULTADOS.....	14
3.1 - PREPARO DOS CATALISADORES.....	14
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	16
3.2.1 - ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (Sg).....	16
3.2.2 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO RADIAL.....	17
3.2.3 – TERMOGRAVIMETRIA.....	18
3.2.4 - ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	20
3.2.5 - QUIMISSORÇÃO DE CO.....	22
3.2.6 - PICNOMETRIA A HÉLIO.....	23
3.3 - TESTES CATALÍTICOS.....	24

3.3.1 - TESTE DA GOTA.....	24
3.3.2 - TESTES NO MICRO REATOR.....	25
4 – CONCLUSÃO.....	27
5 – REFERÊNCIAS.....	28

1. INTRODUÇÃO

A maior parte dos satélites postos em órbita pela humanidade utiliza propulsores químicos para o seu controle de atitude, dentre os sistemas propulsivos, o que é 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 e preservação ambiental, tem se observado uma forte busca pela utilização de propelentes líquidos estocáveis e não tóxicos, conhecidos como greenpropellants [2]. Observando-se deste ângulo, 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 ocorre por meio de um mecanismo de oxirredução (Equações 1.1 a 1.5). As moléculas de H_2O_2 ao se adsorverem quimicamente sobre o 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 , ou seja, a 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 existe graças a 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, já que estes óxidos apresentam valência mista e, portanto, 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 H₂O₂ [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 visando 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, o foco do projeto foi a preparação de catalisadores mássicos, com estrutura do tipo espinélio (M_nxCo_{3-x}O₄), em diferentes proporções ($0 \leq x \leq 3$), e catalisadores à base de óxidos de cobalto e manganês, suportados em γ -alumina na forma de grãos esféricos com o intuito de decompor o peróxido de hidrogênio 90%. O desempenho dos catalisadores preparados foi avaliado pelos testes da gota e micro reator, e caracterizados por diversos métodos, visando correlacionar suas propriedades físicoquímicas com suas atividades na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio concentrado.

2. METODOLOGIA

2.1 CONCENTRAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Esta etapa consistiu em concentrar o H_2O_2 70% para cerca de 90%, através da secagem do produto pelo contato, em contracorrente, com um fluxo de ar seco e quente. Para isso, foram realizados testes e ajustes visando a obtenção de um procedimento que permitisse o funcionamento adequado de um concentrador portátil de H_2O_2 posteriormente fabricado (Figura 1 – A) para substituir 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 1 - B).

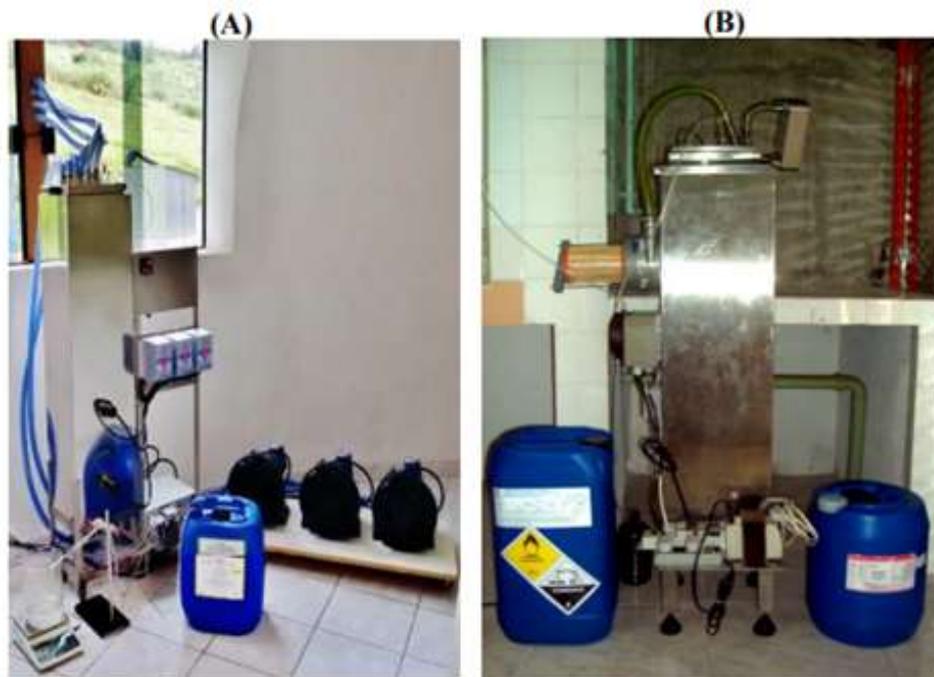


Figura 1 – (A) Novo concentrador de H_2O_2 , (B) Antigo concentrador do LCP/INPE

Atualmente, todo o H_2O_2 70% utilizado no LCP tem sido doado pela empresa Peróxidos do Brasil Ltda e as condições de ajuste do sistema (vazão de entrada de H_2O_2 , fluxo de ar em contracorrente e temperatura do banho) já estão otimizadas 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,~~

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 sendo que o pH da mistura foi mantido em 10 mediante adição de solução de 3 mol/L de KOH. Posteriormente o precipitado foi filtrado a vácuo, lavado e secado por 12 horas a 110°C. O sólido foi então triturado até a obtenção de uma granulometria de 100 μm e, em seguida, umedecido com água até a formação de uma massa plástica, a qual foi extrudada. O material extrudado foi secado a 110°C por 12 horas, cortado na forma de pellets e, finalmente, calcinado em ar entre 760 e 1000°C durante 1 hora. A Figura 2 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 – Esquema utilizado para a 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 SigmaAldrich, 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 à 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

Com o intuito de correlacionar as características físico-químicas com a real atividade dos catalisadores, eles foram caracterizados pelos seguintes métodos:

- Adsorção de Nitrogênio - tem como objetivo a obtenção da área superficial específica dos materiais. Consiste na determinação da quantidade de adsorbato necessária para formar uma 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.

- Resistência à Compressão – Foi realizada segundo a norma ASTM D 4179-01 a partir do método padrão para determinação de resistência mecânica de pellets individuais de catalisadores. Ou seja, os extrudados foram posicionados individualmente entre os êmbolos do teste de compressão e aplicou-se uma força em uma velocidade constante até o cisalhamento do pellet. Este método de ensaio visa fornecer informações sobre a capacidade de um catalisador extrudado em manter sua integridade física. Os ensaios de Resistência à compressão foram executados em um equipamento de marca AMETEK, modelo Chatillon LTCM-100, localizado no LCP.

- Termogravimetria - É um procedimento que mede a mudança da massa de uma substância em função da temperatura, sendo esta controlada por uma programação. Quando os óxidos mistos são submetidos ao aquecimento, são possibilitadas interações das novas fases, o que resulta na formação de soluções sólidas e misturas eutéticas por reações de adição ou de dupla troca. Tais acontecimentos podem ocorrer juntamente com 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.

- Quimissorção de CO - Têm a função da determinação da densidade de sítios ativos. Para isto, medidas volumétricas de adsorção química permitem correlacionar o número de moléculas de CO quimissorvidas e a quantidade de sítios ativos expostos na superfície do catalisador. Para a técnica foi utilizado um equipamento de adsorção da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020C, disponível no LCP.

- Picnometria a Hélio - É empregada para a determinação da massa específica real de um sólido a partir da variação da pressão de gás em uma câmara de volume conhecido. Antes da análise é necessário que a amostra passe por um processo de desgaseificação para remoção de impurezas e humidade, que consiste em repetidas purgas com hélio. O

valor final é dado pela média aritmética de 6 a 10 medidas, até um desvio padrão menor que $0,05 \text{ g/cm}^3$. As análises serão realizadas em um Picnômetro a Hélio, da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200E, disponível no LCP

2.4 TESTES CATALÍTICOS

2.4.1 TESTE DA GOTA

Os catalisadores suportados foram avaliados através do teste da gota, que consistiu no gotejamento de H_2O_2 70% sobre um único pellet de cada um dos diferentes materiais preparados. Os testes foram monitorados por uma câmera fotográfica da marca Canon, modelo SX220HS, na velocidade de 240 quadros por segundo. A Figura 3 mostra o esquema utilizado nos testes.

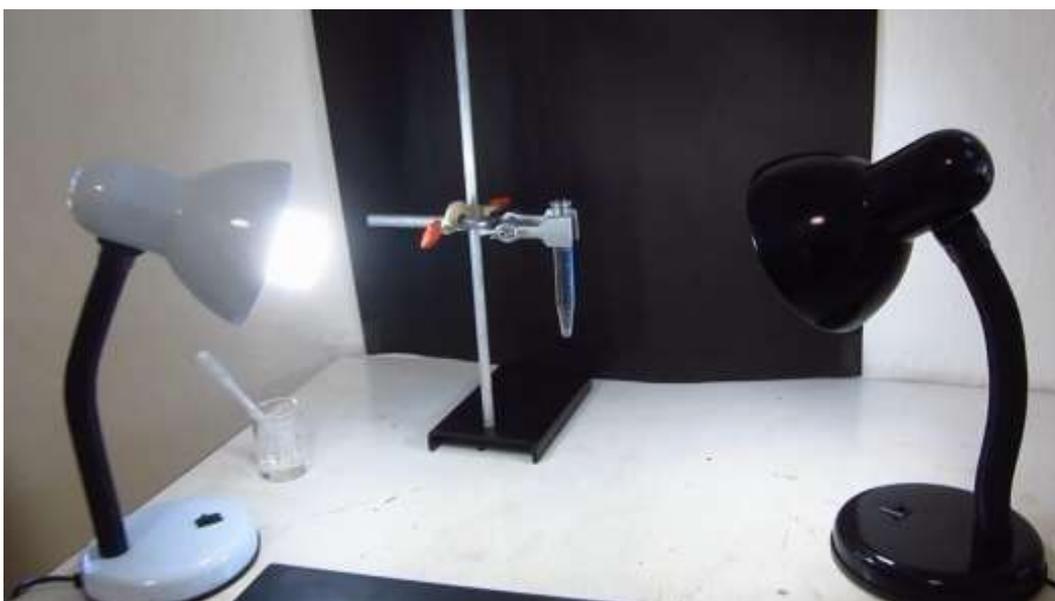


Figura 3 – Esquema utilizado nos testes da gota

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, a eficiência de cada catalisador de acordo com o vigor de reação, a quantidade de vapor produzida, além da resistência mecânica 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 testes os testes no micro reator.

2.4.2 TESTES NO MICRO REATOR

O teste consistiu em monitorar a evolução da temperatura do leito catalítico acomodado no interior de um micro reator submetido a um fluxo constante de 2 g/s de H₂O₂ 90%. Os testes tiveram duração de 20 s e foram realizados sob pressão atmosférica. De acordo com os resultados da temperatura, determinou-se o grau de decomposição dos catalisadores testados, a partir da correlação de Williams e Satterfield (1952) (Equação 2.1) [14]. Baseando-se em testes anteriores, optou-se por utilizar um leito com 20 mm de diâmetro por 75 mm de comprimento. Para cada teste foi utilizado catalisador suficiente para o total preenchimento do leito, o que corresponde a uma massa de cerca de 89 g.

$$t_f = -1984 + 490f + w(12+13f) \quad (2.1)$$

Onde:

t_f = temperatura adiabática de decomposição (°C);

f = fração de H₂O₂ decomposto;

w = concentração mássica inicial do H₂O₂ (% m/m).

3. RESULTADOS

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 H₂O₂. 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 [15]. Estes resultados indicam que a ausência do Al na estrutura dos novos materiais preparados foi 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 4 apresenta a imagem dos catalisadores suportados, calcinados a 900°C, que foram preparados pelo método de impregnação incipiente.

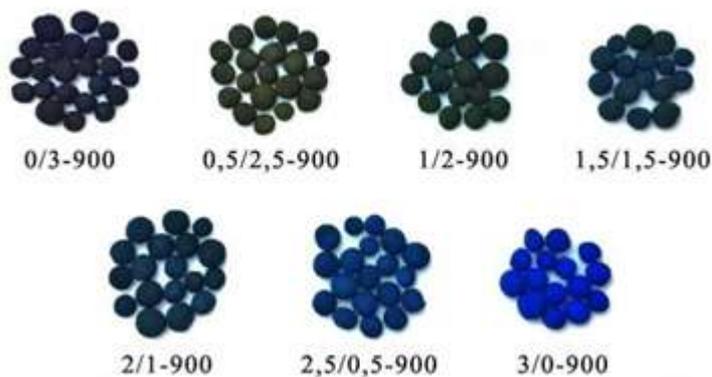


Figura 4 – Catalisadores suportados calcinados a 900°C

A Tabela 1 apresenta os diferentes catalisadores suportados que foram preparados, suas respectivas composições e a temperatura de calcinação adotada em sua síntese.

Tabela 1 – Catalisadores suportados preparados

Nomeclatura	Composição (Co/Mn)	T Calcinação (°C)
3/0-760	3/0	760
3/0-900		900
3/0-1000		1000
2,5/0,5-760	2,5/0,5	760
2,5/0,5-900		900
2,5/0,5-1000		1000
2/1-760	2,0/1,0	760
2/1-900		900
2/1-1000		1000
1,5/1,5-760	1,5/1,5	760
1,5/1,5-900		900
1,5/1,5-1000		1000
½-760	1,0/2,0	760
½-900		900
½-1000		1000
0,5/2,5-760	0,5/2,5	760
0,5/2,5-900		900
0,5/2,5-1000		1000
0/3-760	0/3	760
0/3-900		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 2 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.

Tabela 2 – Área superficial específica dos catalisadores preparados

Catalisador	T de	Sg(m ² /g)
3/0	760°C	125,9
	900°C	73,7
	1000°C	51,9
2,5/0,5	760°C	114,6
	900°C	77,9
	1000°C	46,3
2,0/1,0	760°C	80
	900°C	58,8
	1000°C	40
1,5/1,5	760°C	118,2
	900°C	79,5
	1000°C	40,2
1,0/2,0	760°C	122,4
	900°C	76,7
	1000°C	33,1
0,5/2,5	760°C	123,7
	900°C	74,2
	1000°C	1
0/3	760°C	125,9
	900°C	77,7
	1000°C	24,2
Mássicos	760°C	10,2
	900°C	6,4
	1000°C	3,7

Avaliando os resultados de Sg dos catalisadores suportados, apresentados na Tabela 2, 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 chave em aplicações propulsivas devido as condições extremas de temperatura e pressão que estes materiais são expostos.

Tal situação pode provocar fraturas nos grãos do catalisador, gerando vazios no leito catalítico que, normalmente, contribuem, ainda mais, com o processo de quebras, agora por atrito e, conseqüentemente, instabilidade no funcionamento do motor. A Tabela 3 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, tanto mássicos como suportados, assim como ocorreu com a área superficial específica, mostrou-se praticamente constante.

Tabela 3 – 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 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 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 5 apresenta as derivadas das curvas de termogravimetria (DTG) dos catalisadores mássicos.

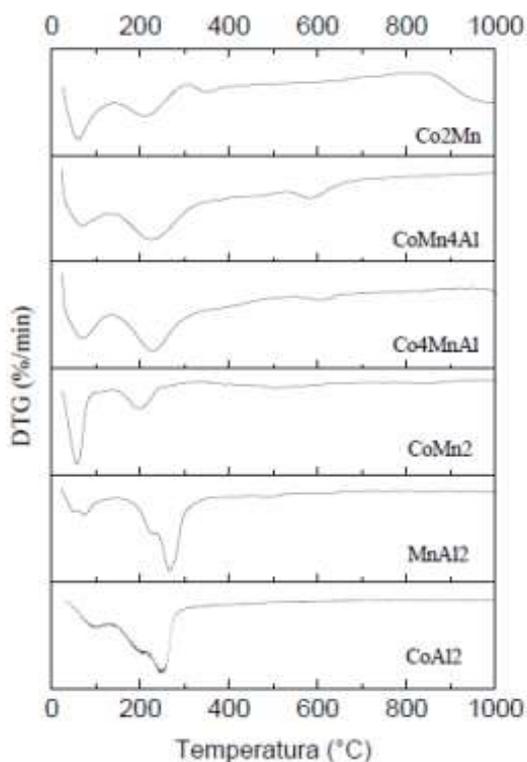


Figura 5 – Curvas de DTG dos catalisadores mássicos

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, conseqüente, a transformação da fase hidrotalcita em óxido [14].

3.2.4 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Os catalisadores caracterizados por adsorção de nitrogênio foram divididos em dois grupos. O primeiro, compreendendo os materiais que foram preparados para a avaliação do efeito da razão Co/Mn na atividade dos catalisadores, e o segundo, os catalisadores empregados no estudo do efeito do teor de fase ativa na eficiência dos materiais. Com isso, foi possível estudar a influência da composição, da temperatura de calcinação e do teor de fase ativa na área superficial específica dos materiais. A Tabela 4 apresenta a área superficial específica dos catalisadores preparados para o estudo do efeito da razão Co/Mn em função da composição e da temperatura de calcinação adotada na síntese.

Tabela 4 - Área superficial específica dos catalisadores suportados em função da composição e da temperatura de calcinação

Composição (Co/Mn)	Temperratura (°C)	Área superficial específica (m ² /g)
3/0	760	125,9
	900	73,7
	1000	51,9
2,5/0,5	760	114,6
	900	77,9
	1000	46,3
2,0/1,0	760	80
	900	58,8
	1000	40
1,5/1,5	760	118,2
	900	79,5
	1000	40,2
1,0/2,0	760	122,4
	900	76,7
	1000	33,1
0,5/2,5	760	123,7
	900	74,2
	1000	21
0/3	760	125,9
	900	77,7
	1000	24,2

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 4, é possível se observar que os tratamentos térmicos a 760°C e 900°C apresentam pouca influência na área específica dos materiais após a calcinação. Já o tratamento a 1000°C resulta em uma perda de área crescente em função do aumento do teor de Mn na amostra. A redução da área em função da alta temperatura já era esperada, pois tratamentos térmicos a maiores temperaturas favorecem a difusão e, portanto, causam retração no material e redução na área superficial específica do mesmo. Quanto a queda em função do aumento do teor de Mn pode ser causada pela maior mobilidade do Mn na superfície do suporte, acarretando na diminuição das áreas específicas dos materiais. A Figura 6 apresenta os resultados de área superficial específica em função do número de impregnações adotado na síntese dos catalisadores.

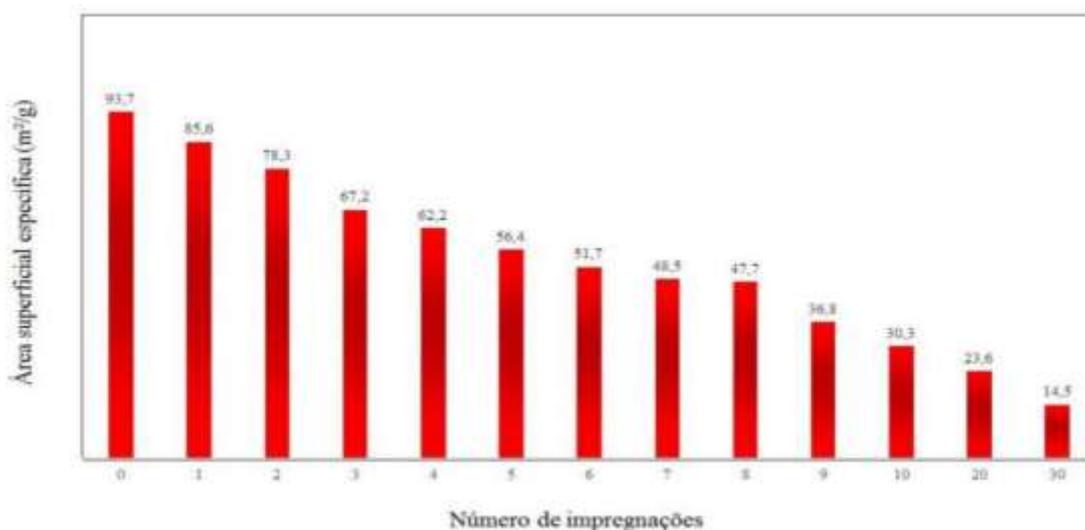


Figura 6 – Área superficial específica dos catalisadores suportados em função do número de impregnações adotado na síntese

Pode-se observar que a área superficial específica dos materiais tende a diminuir com o número de impregnações. Este comportamento tem como causa a etapa de calcinação, a 400°C, que teve como objetivo converter os sais em óxidos insolúveis. Quanto maior o

número de impregnações, mais tratamentos térmicos o material sofre, o que favorece a retração e a redução na área superficial específica do mesmo.

3.2.5 QUIMISSORÇÃO DE CO

Visando a determinação da densidade de sítios ativos presentes na superfície dos catalisadores, aplicou-se a técnica de quimissorção de CO.

Tabela 5 - Quimissorção de CO em função do número de impregnações adotado na síntese dos materiais

Número de impregnações	CO quimissorvido
0	4,1
1	95,2
2	81,6
3	71,6
4	67,2
5	63
6	62,7
7	57,3
8	51,6
9	35,4
10	32,4
20	23,1
30	22,7

A partir da Tabela 5 é possível a constatação de que quanto maior o número de impregnações, menor a densidade de sítios ativos do catalisador. Isso indica a baixa dispersão da fase ativa na superfície do suporte. Embora o teor de óxido aumente na superfície, a área disponível para a quimissorção reduz progressivamente.

3.2.6 PICNOMETRIA A HÉLIO

Para a determinação da densidade real dos materiais preparados, empregou-se a técnica de picnometria a hélio. Os resultados podem ser vistos na Figura 7.

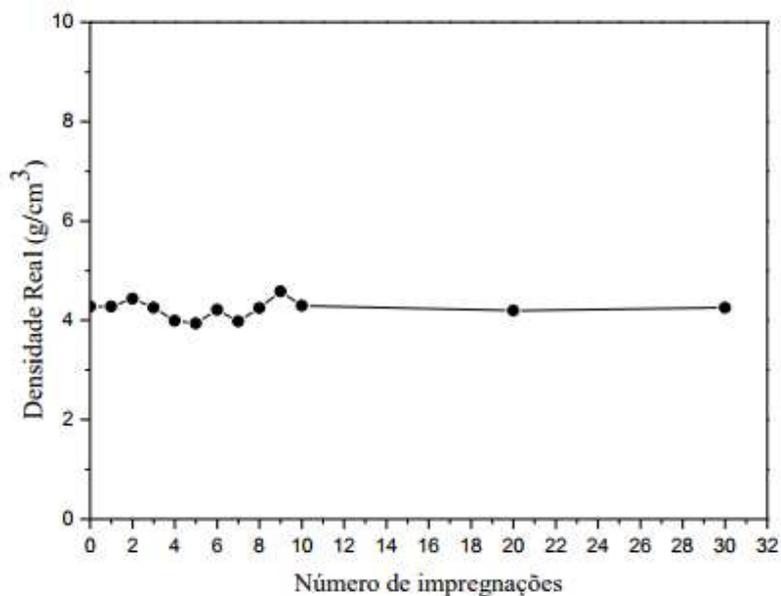


Figura 7 - Resultados da picnometria a hélio

A partir dos resultados é possível se observar que a densidade varia pouco de acordo com o número de impregnações, sendo estas variações provavelmente causadas por erros sistemáticos e aleatórios. Pode-se concluir, portanto, que a massa específica do óxido que compõe a fase ativa é muito semelhante à do suporte, o que faz com que não ocorram alterações significativas na densidade real do catalisador final.

3.3 TESTES CATALÍTICOS

3.3.1 TESTE DA GOTA

Visando a avaliação de desempenho dos catalisadores suportados na decomposição do H_2O_2 realizou-se o teste da gota. Os tempos de indução dispensados por cada catalisador estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados dos testes da gota dos catalisadores preparados

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

Com base na Tabela 6, 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.

Confrontando os resultados do teste da gota com os valores de área, expostos na caracterização por Adsorção de nitrogênio, observa-se que há uma relação direta entre ambos os parâmetros, sendo que a maior área superficial facilita o acesso das moléculas de H_2O_2 ao interior dos poros do catalisador, favorecendo a decomposição, além de permitir um rápido escoamento dos produtos formados, liberando os sítios ativos para novas moléculas de H_2O_2 . Sendo assim, catalisadores com maiores áreas superficiais específicas tendem a se mostrar mais rápidos e eficientes na decomposição do H_2O_2 .

Outra possível relação aparece da comparação do teste da gota com a Quimissorção de CO, onde quanto menor a densidade de sítios ativos presentes na superfície do catalisador, menor a eficiência na decomposição do H_2O_2 .

3.3.2 TESTES NO MICRO REATOR

Os catalisadores nomeados 0/3-900, 0,5/2,5-900, 1/2-900 e 1,5/1,5-900, preparados a partir de uma única etapa de impregnação, foram selecionados para serem submetidos aos testes no micro reator de leito fixo. A Figura 8 apresenta as curvas de temperatura ($^{\circ}C$) versus tempo (s) obtidas para cada um dos catalisadores testados.

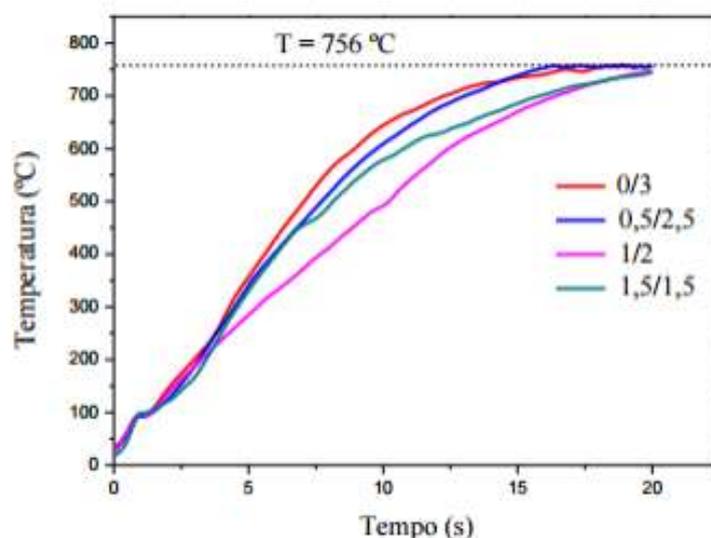


Figura 8 – Curvas de temperatura dos catalisadores obtidas nos testes no micro reator de leito fixo

A Tabela 7 apresenta a temperatura final, o tempo necessário para atingir essa temperatura e o grau de decomposição alcançado por cada catalisador.

Tabela 7 - Resultados obtidos no teste no micro reator de leito fixo

Catalisador	T final	Tempo (s)
0,5/2,5	756°C	15,5
0/3	756°C	18
1,0/2,0	746°C	20
1,5/1,5	744°C	20

Pela análise da Figura 8 e da Tabela 7, pode-se constatar que os catalisadores 0/3-900 e 0,5/2,5-900 foram os únicos que atingiram a temperatura de decomposição adiabática do H_2O_2 90% (756°C), sendo capazes de promover uma decomposição completa do fluxo de H_2O_2 injetado no leito. Os catalisadores 1/2-900 e 1,5/1,5-900, embora tenham se mostrado ativos na reação, apresentaram menor eficiência, alcançando apenas 99% de decomposição no intervalo de testes.

4. CONCLUSÃO

Os dois anos de realização da pesquisa, de agosto de 2015 a julho de 2017, no LCP do INPE de Cachoeira Paulista, SP, foram de fundamental importância na formação técnica e pessoal do aluno, podendo-se destacar o clima agradável do laboratório e o compromisso da equipe.

A pesquisa teve resultados promissores, foi possível a constatação, A partir do ensaio de resistência a compressão radial, de que o uso de catalisadores mássicos à base de espinélios de cobalto e manganês é inviável devido à baixa resistência mecânica apresentada por estes materiais, os catalisadores suportados, por sua vez, apresentam resistência satisfatória.

A análise por Adsorção de Nitrogênio revelou que a área superficial específica dos catalisadores mássicos é 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 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 de Adsorção de Nitrogênio revelou que a temperatura de calcinação tem bastante influencia na área superficial específica dos catalisadores, já a composição não. O teste revelou ainda que a área dos materiais é inversamente proporcional ao número de impregnações utilizado em suas sínteses.

Os resultados da quimissorção de CO deu a entender que acontece um depósito de partículas conforme cada impregnação. Isto acarretou na diminuição da densidade de sítios ativos na superfície do catalisador e, conseqüentemente, na sua atividade na decomposição do H₂O₂.

As análises de picnometria a hélio revelou que o número de impregnações não influencia a densidade real dos materiais, ou seja, a massa específica do óxido da fase ativa é muito semelhante à do suporte.

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.

E, por fim, a partir do teste no micro reator de leito fixo, obteve-se o resultado de que o catalisador 0,5/2,5-900 foi o que apresentou o melhor desempenho na decomposição de H_2O_2 90% a um fluxo constante. A eficiência foi de 100% e o fluxo foi aplicado por cerca de 15,5 segundos. Todos os demais catalisadores apresentaram, no entanto, um desempenho satisfatório neste teste.

5. REFEEÊNCIAS

- [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. Kaszukur, "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. Brahmi, 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.
- [15] 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.