



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/10.26.10.56-TDI

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATALÍTICOS PARA DECOMPOSIÇÃO DO N₂O PARA APLICAÇÕES AEROESPACIAIS

Sayuri Okamoto

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Ricardo Vieira, aprovada em 25 de novembro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3KFLBBP>>

INPE
São José dos Campos
2015

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Amauri Silva Montes - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espaciais (ETE)

Dr. André de Castro Milone - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas
(CEA)

Dr. Joaquim José Barroso de Castro - Centro de Tecnologias Espaciais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
(CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação
(SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/10.26.10.56-TDI

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATALÍTICOS PARA DECOMPOSIÇÃO DO N₂O PARA APLICAÇÕES AEROESPACIAIS

Sayuri Okamoto

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelo Dr. Ricardo Vieira, aprovada em 25 de novembro de 2015.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3KFLBBP>>

INPE
São José dos Campos
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Okamoto, Sayuri.

Ok1d Desenvolvimento de materiais catalíticos para decomposição do N₂O para aplicações aeroespaciais / Sayuri Okamoto. – São José dos Campos : INPE, 2015.

xx + 105 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/10.26.10.56-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2015.

Orientador : Dr. Ricardo Vieira.

1. Óxidos mistos. 2. Catalisadores mássicos. 3. Decomposição de N₂O. 4. Propulsor. I.Título.

CDU 541.12.8



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

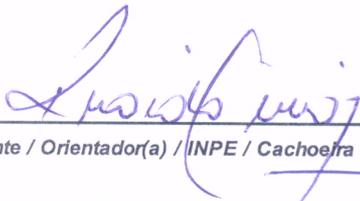
This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

Aluno (a): **Sayuri Okamoto**

Título: "DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CATALÍTICOS PARA DECOMPOSIÇÃO DO N₂O PARA APLICAÇÕES AEROESPACIAIS"

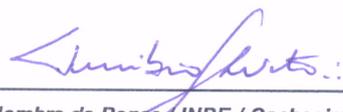
Aprovado (a) pela Banca Examinadora em cumprimento ao requisito exigido para obtenção do Título de **Doutor(a)** em **ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores**

Dr. Ricardo Vieira



Presidente / Orientador(a) / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Turíbio Gomes Soares Neto



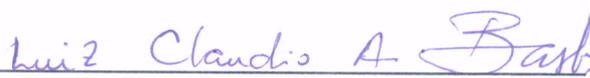
Membro da Banca / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Sérgio Luiz Mineiro



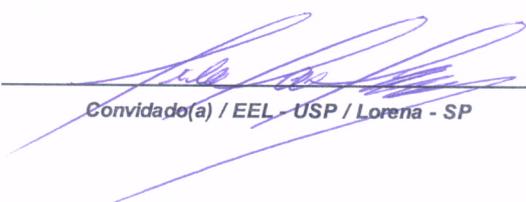
Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Luiz Claudio Antunes Bastos



Convidado(a) / EEL - USP / Lorena - SP

Dr. Gilberto Garcia Cortez



Convidado(a) / EEL - USP / Lorena - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

São José dos Campos, 25 de Novembro de 2015

AGRADECIMENTOS

- A Deus em primeiro lugar, por permitir a conclusão deste trabalho e me proporcionar a oportunidade de acumular conhecimentos
- Aos meus amigos que sempre me apoiaram em todos os momentos da minha vida
- Ao meu pai (in memoriam) que sempre me apoiou em todas as minhas escolhas
- Aos meus colegas de grupo, André, Gustavo e Leandro, que sempre me ajudaram e apoiaram para a conclusão desta tese e pela convivência agradável nestes momentos
- As minhas amigas, Marcinha, Eliana e Mirian pela convivência agradável no convívio diário, em especial a Claudinha pelo apoio em todos os momentos
- Ao meu companheiro de vida, Waldenio por sua paciência e apoio durante todos os momentos do desenvolvimento deste trabalho
- À Fapesp pelo apoio financeiro
- Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão- LCP/INPE/CP por disponibilizar toda infraestrutura para o desenvolvimento desta tese
- Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS/INPE/SJC pela possibilidade de conclusão deste trabalho
- E ao meu orientador e amigo, Dr. Ricardo Vieira, por todo conselho, apoio, amizade, paciência e otimismo dedicados para que esta tese tivesse uma conclusão.

“Confie no Senhor de todo o seu coração
e não se apoie
em seu próprio entendimento;
Reconheça o Senhor
em todos os seus caminhos,
e ele endireitará as suas veredas.”
(BÍBLIA, Provérbios, 3:5-6)

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um catalisador mássico à base de óxidos de cobalto, manganês e alumínio, com estrutura do tipo espinélio, capaz de decompor espontaneamente o óxido nitroso (N_2O) para emprego em um propulsor de 2 N, buscando sempre temperaturas de ignição da reação inferiores a 773 K. Inicialmente foram estudadas as alterações nas propriedades físico-químicas e texturais dos *pellets* obtidos, a partir de diversas técnicas de sínteses destes materiais, tais como: tratamento hidrotérmico, coprecipitação, sol-gel e sol-combustão. O método de síntese por coprecipitação, com emprego de dois agentes precipitantes (KOH e K_2CO_3), foi o único que gerou um material moldável. Foi também estudada a influência da variação da razão molar dos cátions metálicos (Co:Mn:Al) na decomposição do N_2O . Testes de bancada mostraram que a razão molar 4:1:1 foi aquela que apresentou a maior atividade catalítica, devida a presença do par redox Co^{2+}/Co^{3+} . Os materiais foram caracterizados por Difractometria de Raios X, Adsorção de Nitrogênio, Dessorção de N_2O a Temperatura Programada, Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X e Termogravimetria. Posteriormente, foram otimizadas as dimensões geométricas do leito catalítico do micropropulsor de 2 N, empregando a metodologia de Planejamento de Experimentos. Para tanto, foi feito um propulsor em módulos, com diferentes geometrias do leito catalítico, carregado com o material contendo a razão molar 4:1:1. Finalmente, foi fabricado um micropropulsor com empuxo teórico de 2 N, onde foram efetuadas campanhas de testes compostas de tiros contínuos e pulsados, sendo monitorado o empuxo, a pressão e a temperatura do sistema. Os resultados obtidos com o catalisador 4Co1Mn1Al (4:1:1) neste propulsor, foram comparados com os do catalisador (5% Rh_2O_3/Al_2O_3) tradicionalmente empregado na decomposição do N_2O . O catalisador 4Co1Mn1Al apresentou maior atividade nesta reação, exibindo uma eficiência da velocidade

característica em torno de 97,5%, valor este bem superior àquele obtido pelo catalisador tradicional de 62,5%.

THE DEVELOPMENT OF CATALIC MATERIAL FOR N₂O DECOMPOSITION REACTION FOR AEROSPACE PURPOSE

ABSTRACT

The objective of this work was the development of bulk catalyst based on cobalt, manganese and aluminium oxide with spinel structure for nitrous oxide decomposition reaction applied to microthruster of 2 N with ignition temperature less than 773 K. Initially were studied modification on physical-chemical and textural properties on obtained pellets using a variety of synthesis methods as hydrothermal, coprecipitation, sol-gel and sol-combustion. Only the coprecipitation method using two different precipitation agents (KOH and K₂CO₃) allowed conformable materials. Later, the influence of different molar ratio of metallic cations (Co:Mn:Al) was investigated. In laboratory scale tests the molar ratio of 4:1:1 presented better catalytic activity and presented redox par Co²⁺/Co³⁺ on its surface composition. All the materials were characterized using X-ray diffraction, nitrogen adsorption, nitrous oxide desorption in programmed temperature, X-ray photoeletronic emission spectrometry and thermogravimmetry technics. The catalytic chamber dimensions were optimized using Design of Experiments methods. For this purpose, modular thrusters with different geometries containing molar ratio 4:1:1 were used. Finally, a microthruster with theoretical thrust of 2 N was manufactured where all the tests campaign where performed. This campaign was composed of continuous and pulsed fires monitoring pressure, thrust and temperatures of the system. The tests results obtained for 4Co1Mn1Al (4:1:1) using this microthruster were compared with one employing 5% Rh₂O₃/Al₂O₃, a traditional catalyst used for nitrous oxide decomposition. The exhaust characteristic velocity efficiency for 4Co1Mn1Al was 97.5% which is superior of the value obtained for 5% Rh₂O₃/Al₂O₃ of 62.5%.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema de um sistema de motor monopropelente com tanque de propelente, válvula de controle, placa de injeção, leito catalítico e tubeira.....	6
Figura 1.2 - Esquema do monopropulsor de óxido nitroso utilizado pelo Zakirov (ZAKIROV; SWEETING; LAWRENCE, 2001)	7
Figura 3.1 - Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do precursor de óxido misto Co:Mn:Al por coprecipitação pelo procedimento descrito por Mirzaei et al. (MIRZAEI et al.,2006).....	38
Figura 3.2 - Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do precursor de óxido misto Co:Mn:Al por coprecipitação pelo procedimento descrito por Kovanda et al. (KOVANDA et al.,2006).	39
Figura 3.3 - Fotografia do aparato usado na síntese por coprecipitação dos precursores dos óxidos mistos procedimento Kovanda et al.....	40
Figura 3.4 - Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do precursor de óxido misto Co:Mn:Al por sol-gel pelo procedimento adaptado do descrito por Sales (Sales, 2008).....	41
Figura 3.5 - Imagem do produto obtido pela síntese por sol-gel. (A) sol formado e (B) após tratamento a 573 K por 2 h.	42
Figura 3.6 - Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do precursor de óxido misto Co:Mn:Al por tratamento hidrotérmico pelo procedimento adaptado do descrito por Ahmed et al. (AHMED et al., 2013)..	43
Figura 3.7 - Imagem do gel obtido após tratamento hidrotérmico	44
Figura 3.8 - Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do precursor de óxido misto Co:Mn:Al por tratamento hidrotérmico pelo segundo procedimento.....	45
Figura 3.9 - Organograma demonstrativo das etapas de obtenção do precursor de óxido misto Co:Mn:Al por sol-combustão, procedimento adaptado do descrito por Leite (LEITE, 2011).....	46
Figura 3.10 - Imagem da ignição do produto preparado pela síntese por combustão do óxido misto de cobalto, manganês e alumínio.	47
Figura 3.11 - Sistema para avaliação catalítica dos catalisadores composto por: (1) cilindro de N ₂ O, (2) regulador de pressão com aquecimento, (3) controlador de fluxo mássico, (4) forno tubular, (5) unidade de aquisição de temperaturas, (6) reator catalítico, (7) espectrômetro de massas. Em detalhe: o reator em funcionamento..	49
Figura 3.12 - Representação do planejamento fatorial do tipo estrela.	52
Figura 3.13 - Imagem dos módulos dos reatores descritos pelo planejamento de experimentos com detalhe no centro para montagem do reator fixado por duas flanges.	53

Figura 3.14 - Imagem computacional em corte do propulsor de 2 N para monopropelente N ₂ O com flange adaptada para uso em bancada móvel.	55
Figura 3.15 - Bancada de teste para propulsores munido de um cilindro de propelente (1), um regulador de pressão, um medidor de vazão mássica, uma eletroválvula (2), balança de empuxo (3) munido de célula de carga (4), um módulo de aquisição e registro de dados (4). Em detalhe está o motor em funcionamento.	57
Figura 4.1 - Difractogramas de raios X das amostras CP(OH) ₄ CoMnAl, 4Co1Mn1Al e TH411CoMnAl realizada com fonte de radiação Mo K α , filtro de Zn na faixa de 2 θ de 13 a 19°.	66
Figura 4.2 - Curvas de temperatura em função do tempo para determinação da temperatura ignição do catalisador com menor tempo de indução.....	67
Figura 4.3 - Curvas de temperatura em função do tempo para determinação da temperatura de início de decomposição de N ₂ O com catalisador 4Co1Mn1Al (A) e escolha do catalisador com menor tempo de indução (B).....	69
Figura 4.4 - TPD-N ₂ O para os materiais catalíticos de diferentes composições molares dos cátions metálicos Co, Mn, Al.	72
Figura 4.5 - Difractogramas de raios X obtidos para os catalisadores sintetizados, usando anodo de Cu K α $\lambda=1,5418\text{Å}$ e monocromador de grafite.	74
Figura 4.6 - Curvas de DTG das principais amostras preparadas.....	77
Figura 4.7- Espectro XPS em alta resolução na região do Co2p. As raias de linhas cheias representam a energia de ligação de CoO e as raias pontilhada, Co ₃ O ₄	79
Figura 4.8 - Espectro XPS em alta resolução na região do Mn2p. As raias cheias representam a energia de ligação de MnO ₂ e as raias pontilhada representam as energias de ligação de Mn ₂ O ₃	81
Figura 4.9 - Espectro XPS em alta resolução na região do Al2p	83
Figura 4.10 - Espectro de XPS em alta resolução da amostra 4Co1Mn1Al na região do O1s.....	84
Figura 4.11 - Gráfico de contornos mostrando a variação da temperatura obtida em t=135s em função das dimensões do leito catalítico.	89
Figura 4.12 - Curvas de empuxo do catalisador 4Co1Mn1Al testado em modo contínuo (A) e pulsado (B).	91
Figura 4.13 - Curvas de empuxo do catalisador 5% Rh ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ testado em modo contínuo (A) e pulsado (B).	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Comparação de desempenho e propriedades do óxido nitroso em relação com a hidrazina. (Zakirov, 2001)	8
Tabela 3.1 - Planejamento de experimentos para otimização do leito catalítico para o protótipo do micropropulsor de 2 N para monopropelente N ₂ O.	53
Tabela 4.1 - Aspecto e considerações sobre os extrudados de óxidos mistos moldados com diferentes agentes aglutinantes.	61
Tabela 4.2 - Resultado de medidas de área de superfície específica de amostras utilizando diferentes agentes aglutinantes.....	63
Tabela 4.3 - Concentração dos íons K, Co, Mn e Al obtidos pela análise em ICP-OES e resultado das medidas de área específica.	65
Tabela 4.4 - Parâmetros de rede cristalina calculados das amostras de catalisadores e comparação com as fichas ICDD-PDF2 da fase predominante.	66
Tabela 4.5 - Área específica dos catalisadores sintetizados com diferentes razões molares de Co:Mn:Al.....	71
Tabela 4.6 - Fases cristalinas encontradas nas amostras de catalisadores segundo método Hanawalt e fichas ICDD-PDF-2.....	75
Tabela 4.7 - Parâmetros de rede calculados das amostras de catalisadores e comparação com as fichas ICDD-PDF-2 da fase predominante.	76
Tabela 4.8 - Comparação entre as energias de ligação na região do Co2p e seus respectivos ΔE	80
Tabela 4.9 - Concentração atômica e a relação Co ³⁺ /Co ²⁺ das espécies presentes nas amostras medida por XPS.....	80
Tabela 4.10 - Concentração atômica das espécies de Mn presentes nas amostras medida por XPS	82
Tabela 4.11 - Energia de ligação (EL), concentração atômica das espécies de Alumínio e razão molar superficial dos catalisadores.	84
Tabela 4.12 - Concentração atômica (%) do O presente nas amostras	85
Tabela 4.13 - Número de mols de cada um dos íons presentes nas amostras na matriz (ICP) e na superfície (XPS).....	87
Tabela 4.14 - Tabela de planejamento de experimentos para otimização do leito catalítico para micropropulsor de 2 N para monopropelente óxido nitroso	89

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CEANASA	- Chemical Equilibrium with Applications from National Aeronautics and Space Administration
1Co2Al	- Material obtido pelo método de coprecipitação de Kovanda et al. (KOVANDA et al., 2006) na razão molar 1:2 de Co:Al, respectivamente
1Co2Mn	- Material obtido pelo método de coprecipitação de Kovanda et al. (KOVANDA et al., 2006) na razão molar 1:2 de Co:Mn, respectivamente
2Co1Mn	- Material obtido pelo método de coprecipitação de Kovanda et al. (KOVANDA et al., 2006) na razão molar 2:1 de Co:Mn, respectivamente
1Co4Mn1Al	- Material obtido pelo método de coprecipitação de Kovanda et al. (KOVANDA et al., 2006) na razão molar 1:4:1 de Co:Mn:Al, respectivamente
4Co1Mn1Al	- Material obtido pelo método de coprecipitação de Kovanda et al. (KOVANDA et al., 2006) na razão molar 4:1:1 de Co:Mn:Al, respectivamente
CP(OH)11CoMn	- Material obtido pelo método de coprecipitação de Mirzaei et al. (MIRZAEI et al., 2006) com uso de KOH como agente precipitante na razão molar de 1:1 de Co:Mn, respectivamente
CP(OH)411CoMnAl	- Material obtido pelo método de coprecipitação de Mirzaei et al. (MIRZAEI et al., 2006) com uso de KOH como agente precipitante na razão molar de 4:1:1 de Co:Mn:Al, respectivamente
CP(CO ₃)11CoMn	- Material obtido pelo método de coprecipitação de Mirzaei et al. (MIRZAEI et al., 2006) com uso de K ₂ CO ₃ como agente precipitante na razão molar de 1:1 de Co:Mn, respectivamente
DRX	- Difractometria de Raios X
DTG	- Análise Termogravimétrica
ICP-OES	- Espectroscopia de Emissão Atômica Plasma Acoplado Indutivamente
1Mn2Al	- Material obtido pelo método de coprecipitação de Kovanda et al. (KOVANDA et al., 2006) na razão molar 1:2 de Mn:Al, respectivamente
SC11CoMn	- Material obtido pelo método sol-combustão de Leite (LEITE, 2011) na razão molar de 1:1 de Co:Mn, respectivamente
SG11CoMn	- Material obtido pelo método sol-gel de Sales (SALES, 2008) na razão molar de 1:1 de Co:Mn, respectivamente
SSTL	- Surrey Satellite Technology Ltd., Reino Unido

THA11CoMn	- Material obtido pelo método tratamento hidrotérmico de Ahmed et al. (AHMED et al., 2013) na razão molar de 1:1 de Co:Mn, respectivamente
TH411CoMnAl	- Material obtido pelo método tratamento hidrotérmico desenvolvido neste trabalho na razão molar de 4:1:1 de Co:Mn:Al, respectivamente
TPD-N ₂ O	- Dessorção de N ₂ O a Temperatura Programada
UoSat-12	- primeiro satélite com sistema propulsivo a decomposição de N ₂ O da SSTL
XPS	- Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Óxido Nitroso.....	1
1.2 Aplicação do Óxido Nitroso em Sistema Propulsivo.....	3
1.3 Aplicação do Óxido Nitroso em Sistema Monopropelente	5
1.4 Catalisadores Empregados na Decomposição do Óxido Nitroso	15
2 OBJETIVO.....	35
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	37
3.1 Síntese dos catalisadores	37
3.1.1 Síntese por coprecipitação	37
3.1.2 Síntese por sol-gel.....	40
3.1.3 Síntese por tratamento hidrotérmico	42
3.1.4 Síntese por sol-combustão.....	45
3.2 Conformação dos catalisadores sintetizados	47
3.3 Tratamento térmico das amostras (calcinação).....	48
3.4 Avaliação catalítica.....	49
3.5 Caracterização dos catalisadores	50
3.6 Otimização do leito catalítico.....	52
3.7 Projeto e Fabricação do propulsor de 2 N	54
3.8 Testes em Propulsor de 2 N.....	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
4.1 Estudos para seleção da metodologia de síntese	59
4.2 Estudos para escolha da composição molar dos cátions metálicos	68
4.2.1 Avaliação Catalítica	69
4.3 Caracterização dos catalisadores	70
4.3.1 Análises das áreas superficiais específicas	70
4.3.2 Dessorção de N ₂ O a temperatura programada	71
4.3.3 Análises por Difractometria de Raios X (DRX).....	73
4.3.4 Análises Termogravimétricas	76

4.3.5	Análises por Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X (XPS)	78
4.3.5.a	Cobalto	78
4.3.5.b	Manganês.....	81
4.3.5.c	Alumínio.....	83
4.3.5.d	Oxigênio	84
4.3.6	Análise comparativa dos resultados de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e por Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X (XPS).....	86
4.4	Otimização do leito catalítico.....	88
4.5	Testes em micropropulsores de 2 N.....	90
5	CONCLUSÃO.....	95
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

1. INTRODUÇÃO

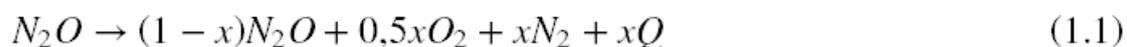
1.1 Óxido Nitroso

O óxido nitroso (N_2O) é um gás atóxico, não corrosivo e estável em diversas condições. A sua reação de decomposição tem sido alvo de interesses em diversas áreas de estudo. A decomposição do N_2O pode ocorrer de diversas formas: térmica, catalítica e fotoquímica.

A decomposição térmica envolve a ruptura das ligações químicas e requer altas temperaturas. Na condição de pressão padrão (100 kPa), sua barreira de energia de ativação é de aproximadamente 250-270 kJ/mol. A decomposição catalítica depende do uso de um catalisador que reduza a barreira de energia de ativação, permitindo que a decomposição ocorra a temperaturas mais baixas. Já a decomposição fotoquímica do N_2O ocorre naturalmente na estratosfera pela radiação ultravioleta (ZAKIROV, 2001).

Oxigênio e nitrogênio são os produtos da decomposição total do N_2O , sendo liberada, também, uma grande quantidade de calor, que pode atingir uma temperatura de aproximadamente 1873 K. Esta quantidade de calor liberada depende fortemente do grau de sua decomposição.

A reação de decomposição do N_2O pode ser representada pela Reação química 1.1, onde x representa o grau de decomposição do N_2O (GAIDEI, 2009):



Na área ambiental, este estudo torna-se importante, uma vez que, a molécula de N_2O absorve a radiação infravermelha e, embora sua concentração seja menor do que a de CO_2 , seu aumento na troposfera pode levar a maior retenção da emissão de radiação de comprimento de onda longo emitido pela Terra, contribuindo para o efeito estufa. Por ser um gás emitido pelas indústrias e pelos processos naturais, a concentração de N_2O aumenta anualmente, reforçando os interesses de pesquisas referentes à sua mitigação. (KRAMLICH; LINAK, 1994).

Na área de propulsão aeroespacial, algumas de suas propriedades, tais como: não ser corrosivo, ser auto pressurizante, ser compatível com materiais estruturais usuais da área espacial e ter a capacidade de gerar grande quantidade de calor na sua decomposição, fazem com que o N_2O seja um candidato promissor para emprego em sistemas propulsivos. Embora os sistemas propulsivos de controle de órbita e atitude convencionais atendam às necessidades dos satélites de grande porte, o emprego de um propelente com capacidade de ser auto pressurizado, poderia evitar o uso de complexas turbinas ou cilindros de gases pressurizantes para o sistema de alimentação do propelente. Isto certamente incorre em mais complexidade e peso ao sistema, características altamente indesejáveis para qualquer tipo de veículo espacial.

O N_2O é uma substância química que pode ser estocada na forma líquida ou como gás comprimido em uma larga faixa de temperatura. A temperatura está limitada, teoricamente, pelo seu ponto crítico (183 K a 87,85 kPa) e pela temperatura de início de decomposição de 793 K (ZAKIROV et al., 2000). Ao ser estocado na fase líquida, a alta pressão de vapor do N_2O na temperatura ambiente, confere a este propelente a capacidade de ser auto pressurizado (CAI et al., 2012).

Cumprе ressaltar que o calor gerado na decomposição do N_2O é fortemente dependente do grau de decomposição. Por isso, para o grau de decomposição de 20%, a temperatura de decomposição aos produtos calculada é em torno

dos 573 K, e para 100%, esta temperatura é cerca de 1873 K. Isto significa que, quando do emprego do N₂O como propelente em motores de foguete, devem ser esperadas variações no impulso específico do propulsor, pois este será dependente do grau de decomposição do propelente.

A reação de decomposição do N₂O é de primeira ordem com energia de ativação aproximada de 250 kJ/mol, com fator pré-exponencial de 8 x 10⁻¹¹ L/s e gera, em torno de 82 kJ de calor por mol de N₂O. Isto significa que, para manter a velocidade reacional constante, este gás deverá ser aquecido a uma temperatura acima de 1273 K (ZAKIROV et al., 2000). A velocidade da reação é definida pela variação da concentração de um dos reagentes (dr) dividido pelo intervalo de tempo (dt) em que ocorreu esta mudança (ZAKIROV, 2001). Portanto, monitorando a variação da concentração de N₂O exaurida após o leito catalítico é possível determinar a eficiência do catalisador a ser avaliada.

$$velocidade = - \frac{dr}{dt} \quad (densidade \quad constante) \quad (1.1)$$

1.2 Aplicação do Óxido Nitroso em Sistema Propulsivo

Há três conceitos de empregabilidade do N₂O na propulsão que já foram sugeridos em pesquisas, a saber: em motores de foguetes híbridos, em sistemas bipropelentes como oxidante e em motores monopropelentes.

Por definição, um sistema de propulsão híbrido possui tipicamente um combustível sólido estocado em uma câmara de combustão e um oxidante líquido ou gasoso que é injetado nesta câmara. O combustível sólido é vaporizado pelo calor fornecido, misturando-se com o vapor do oxidante e produzindo a combustão. O gás quente gerado é então exaurido por uma

tubeira convencional (HUMBLE; HENRY; LARSON, 1995). Herdy (HERDY, 2001) desenvolveu um motor híbrido a base de óxido nitroso/propano, utilizando um catalisador para decomposição de N_2O que promove a autoignição do propano. Neste sistema, o N_2O decomposto cataliticamente origina uma mistura de gases quentes, composta por oxigênio e nitrogênio. O oxigênio gerado na decomposição, ainda quente, ignita o propano pelo contato na câmara de combustão do propulsor, gerando o empuxo necessário para o foguete. O sistema híbrido com uso do N_2O é um dos mais encontrados na literatura, apresentando variadas combinações, tais como: parafina/ N_2O (GENEVIÈVE et al., 2011), PMMA/ N_2O (GRIEB, 2011), HTPB/ N_2O (CASALINO; PASTRONE; TORINO, 2006). Porém, nem sempre eles empregam a decomposição catalítica do oxidante.

No sistema bipropelente, o combustível e oxidante são armazenados em tanques separados e injetados em uma câmara de combustão, onde ocorre a reação química, liberando energia. Valentian et al. (VALENTIAN et al., 2008) apresentaram algumas perspectivas de uso de propelentes limpos para missões, visando veículos espaciais à Marte e Júpiter. Os autores propuseram um propulsor bipropelente, usando o N_2O como oxidante e um hidrocarboneto leve (propano ou propileno) como combustível. Nesta combinação, eles utilizaram um ignitor do tipo tocha para iniciar a reação. A eficiência da combustão variou entre 85 e 98%, dependendo da razão da mistura oxidante/combustível, obtendo um impulso específico próximo ao teórico de 300 s.

Já em um sistema monopropelente uma única substância se decompõe, liberando energia. A decomposição destes monopropelentes utilizam catalisadores que reduzem a energia de ativação, permitindo que ocorra a reação que libera calor (HUMBLE; HENRY; LARSON, 1995). Scherson et al. (SCHERSON et al., 2009) empregaram um leito catalítico de 25,4 mm de comprimento e 2,54 mm de diâmetro com pressão de câmara de 1722 kPa, fluxo mássico de N_2O de 10 g/s. Como o sistema necessitou de um

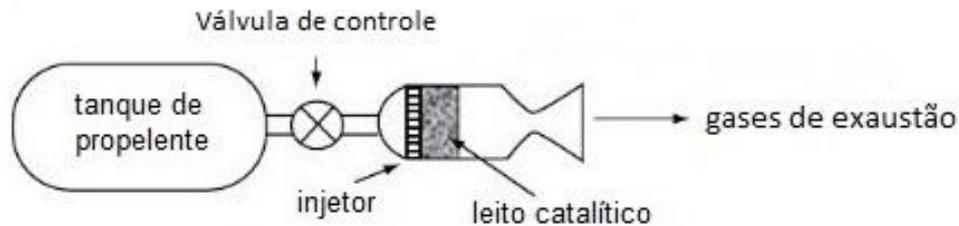
fornecimento inicial de calor, um glow plug elétrico de 10 W foi utilizado para auxiliar na promoção do aquecimento inicial a 333 K por 3 min. Além do glow plug, um sistema adicional de mistura de N₂O/metano na razão oxidante/combustível de 30 foi usado até atingir 1123 K. Em um período de 10 s de injeção do N₂O puro a temperatura do leito catalítico, carregado com catalisador metal nobre impregnado sobre alumina, excedeu os 1623 K.

Além destes empregos, devido à decomposição catalítica exotérmica, outras aplicações na área de propulsão espacial também estão em estudo, tais como: propulsão a gás frio para controle de atitude das espaçonaves, geração de energia e de gás on-board das naves espaciais ou veículos lançadores, geradores de oxigênio on-board e controle térmico ativo das espaçonaves (ZAKIROV, 2001).

1.3 Aplicação do Óxido Nitroso em Sistema Monopropelente

Um sistema monopropelente é composto basicamente de um tanque de gás pressurizante para pressurização do propelente, um reservatório para armazenamento do propelente, válvulas de controle de injeção do gás pressurizante para o reservatório de propelente e outro para controle de propelente para o injetor, um injetor, por onde o fluxo do propelente é injetado; uma câmara catalítica ou leito catalítico, contendo catalisador para decomposição do propelente; um sistema de aquecimento da câmara catalítica com isolantes térmicos, e uma tubeira, por onde os gases gerados na reação são expelidos. No caso do N₂O, não há a necessidade do tanque auxiliar para pressurização do reservatório de propelente, uma vez que, o N₂O é um gás auto pressurizante, conforme mostra o esquema representado pela Figura 1.1.

Figura 1.1 - Esquema de um sistema de motor monopropelente com tanque de propelente, válvula de controle, placa de injeção, leito catalítico e tubeira.

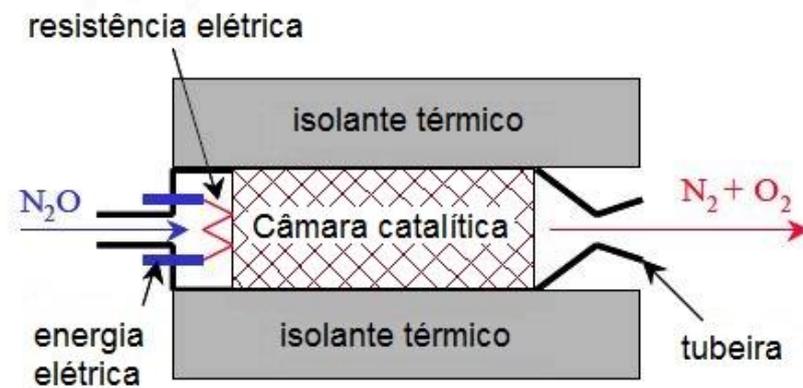


Fonte: adaptação do esquema apresentado em:

<http://www.lr.tudelft.nl/index.php?id=26229&L=1> em 18 de novembro de 2014 às 09:11h.

No sistema monopropelente a base de N_2O proposto por Zakirov (ZAKIROV, 2001), o sistema de aquecimento do leito catalítico empregado foi uma resistência elétrica que aquece o N_2O injetado na entrada da câmara catalítica. Este sistema, permitiu uma decomposição parcial do gás que liberou energia exotérmica. Este gás decomposto atua como propagador de calor ao longo do leito catalítico permitindo aquecer o leito catalítico (Figura 1.2) e, os gases expelidos nesta reação geram o empuxo necessário para manobras dos veículos espaciais.

Figura 1.2 - Esquema do monopropulsor de óxido nitroso utilizado pelo Zakirov.



Fonte: Zakirov, Sweeting e Lawrence (2001)

Comparando-se as propriedades do monopropelente hidrazina com as do N_2O (Tabela 1.1), podemos verificar que, apesar do impulso específico teórico do N_2O ser menor do que o da hidrazina, o N_2O apresenta algumas vantagens em relação à toxicidade, a inflamabilidade e a maior faixa de temperatura de estocagem, além do fato de ser um propelente auto pressurizado.

Tabela 1.1- Comparação de desempenho e propriedades do óxido nitroso em relação com a hidrazina.

Monopropelente	Óxido nitroso	hidrazina
Fórmula química	N ₂ O	N ₂ H ₄
Impulso específico teórico (s)	206	245
Densidade de estocagem (líquido a 20°C), kg/m³	757	1008
Estocabilidade	estocável	estocável
Pressão de vapor a 20°C (bar)	50,8	0,015
Faixa de temperatura de estocagem (°C)	-34 a 60	9 a 60
Toxicidade	atóxica	tóxica
Inflamabilidade	Não inflamável	inflamável

Fonte: Adaptação de Zakirov (2001)

O Impulso Específico é um dos critérios a ser utilizado para seleção do propulsor. Este parâmetro mede o fator de desempenho do propulsor aliando o consumo do propelente com a geração do empuxo e é calculado pela Equação 1.1:

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m}g} \quad (1.2)$$

onde: I_{sp} é o impulso específico (s), F é o empuxo (N), \dot{m} é o fluxo mássico do propelente (kg/s) e g é a aceleração da gravidade (9,81 m/s²).

Quanto maior o impulso específico, mais eficiente é a tecnologia propulsiva aplicada (HUMBLE; HENRY; LARSON, 1995; ZAKIROV, 2001).

Pelo fato do N_2O ser dependente do seu grau de decomposição, cálculos realizados por Zakirov mostram que o impulso específico teórico aumenta gradativamente conforme o aumento da temperatura no sistema, até que a temperatura máxima de 1913 K seja atingida, gerando um impulso de 206 s. No entanto, o próprio autor enfatiza que no sistema experimental os valores obtidos são diferentes dos calculados, devido a problemas como a transferência de calor do propulsor para o meio ambiente, impurezas químicas contidas no propelente, reação de decomposição incompleta dentro da câmara catalítica, diferença quanto a propriedade do gás real versus ideal, a fricção no fluxo provocada pela viscosidade, dentre outros (ZAKIROV, 2001).

No sistema propulsivo de Zakirov et al. (ZAKIROV; LI; KE, 2004), conforme ilustrado na Figura 1.2, com uso do catalisador 3% Rh_2O_3/Al_2O_3 , parte do propelente foi decomposto pelo sistema de aquecimento empregado, gerando calor para o aquecimento do leito catalítico. O processo continuava com um crescente aumento da temperatura pela decomposição do N_2O no leito catalítico, até que o leito catalítico atingisse a temperatura de decomposição térmica do propelente. Neste estágio, o estado estacionário da reação era alcançado em poucos segundos após a injeção do N_2O no leito catalítico.

Zakirov (ZAKIROV, 2001) observou que após a injeção do N_2O no leito catalítico ocorre, inicialmente, uma decomposição lenta do propelente devido à troca de calor entre o gás e o catalisador. Esta troca de calor é efetuada por condução térmica através dos pellets do catalisador, ou seja, o calor gerado pelo processo de decomposição é absorvido e transportado ao longo do leito catalítico pelo fluxo de N_2O . Tanto a temperatura do gás como a do catalisador aumenta e este incremento propicia a decomposição térmica do N_2O que, com o tempo, passa a ser mais significativa do que a decomposição catalítica. A predominância da decomposição térmica inicia-se em torno de 1073 K, onde a

maior parte do N₂O é decomposta. A temperatura atinge seu máximo no momento em que a decomposição é total. Para um dimensionamento correto do leito catalítico, a temperatura máxima da reação corresponde à temperatura apresentada no final do leito catalítico. Caso a quantidade de catalisador existente no leito não seja o suficiente, não haverá decomposição total do N₂O e o potencial de energia do propelente será desperdiçado. Se o leito catalítico possuir quantidade de catalisador excedente, parte do catalisador não será utilizada no processo de decomposição, atuando apenas como dissipador do calor gerado (ZAKIROV, 2001).

Sabe-se que a pressão sofrida pelo propelente sofre alteração ao longo deste leito catalítico que, por sua vez, é constituído de partículas sólidas empacotadas que dependem da sua geometria. Os catalisadores empregados podem assumir diversos formatos, como: esféricos, cilíndricos, etc. Assim, o diâmetro do leito catalítico é outro parâmetro importante a ser conhecido e é considerado como sendo diâmetro efetivo das partículas (d_p). O diâmetro dos pellets não esféricos pode ser calculado como sendo:

$$d_p = \frac{6(1 - \varepsilon)}{a_p} \quad (1.3)$$

onde, ε é a porosidade ou a porção de vazio existente e a_p é a superfície específica da partícula calculada por:

$$a_p = \frac{A_p}{v_p} \quad (1.4)$$

e A_p e v_p são a área específica e o volume, respectivamente.

A avaliação da geometria do leito catalítico não só depende do comprimento axial e do fator de empacotamento do catalisador, como também do diâmetro interno do mesmo. Na literatura (CAI et al., 2012; ZAKIROV; SWEETING;

LAWRENCE, 2001) este tipo de estudo se baseia no fator de carga (loading factor) para determinar a área frontal da câmara catalítica que permite obter o melhor desempenho do propulsor. Este parâmetro permite conhecer o máximo de vazão mássica do propelente (\dot{m}) que pode ser suportado pela área frontal (A) do empacotamento do catalisador analisado. O Loading Factor (LF) é calculado pela Equação 1.4 (MAKLED; BELAL, 2009; ZAKIROV, 2001) cujo valor de A depende do diâmetro interno da câmara catalítica (d_{lc}).

$$LF = \frac{\dot{m}}{A} \quad (1.5)$$

$$A = \frac{\pi}{4} \cdot d_{lc}^2 \quad (1.6)$$

Além desses parâmetros, a queda de pressão no propulsor pode também estar associada à problemas de difusão do N_2O no leito catalítico (ZAKIROV; SWEETING; LAWRENCE, 2001).

A avaliação do desempenho do propulsor é realizada pelo tempo de permanência (stay-time). Trata-se do tempo necessário para que o reagente (N_2O) seja totalmente convertido (decomposto) em oxigênio e nitrogênio no leito catalítico. Este tempo é calculado levando-se em conta o comprimento da câmara catalítica (l_{lc}) na unidade de medida em metros e a velocidade do propelente (u) expresso em m/s.

$$t_{perm} = \frac{l_{lc}}{u} \quad (1.7)$$

A velocidade do propelente (u) é calculada utilizando a expressão:

$$u = \frac{\dot{m}}{\rho_{lc} \cdot A_{lc}} \quad (1.8)$$

Onde: \dot{m} é a vazão mássica, ρ_{lc} é a densidade do propelente no leito catalítico e A_{lc} é a área da câmara catalítica.

Nos testes realizados com o propulsor, pode-se determinar o impulso específico (I_{sp}) conhecendo o empuxo registrado (F) e a vazão mássica utilizada (\dot{m}) conforme Equação 1.1.

A velocidade característica é uma propriedade também usada para atestar a qualidade do propelente, a eficiência do catalisador e a eficácia do projeto da câmara. Este parâmetro evidencia a energia disponível fornecida pela decomposição do propelente e pode ser utilizada para comparar diferentes reações de decomposição, independentemente da pressão da câmara (BARRÈRE et al., 1960, p. 820; SUTTON, 2001, p. 751). A velocidade característica é uma função apenas da temperatura e das propriedades do gás no leito catalítico, e pode ser obtida a partir da Equação 1.8.

$$C^* = \sqrt{\frac{RT_c}{\gamma} \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}}} \quad (1.9)$$

onde: T_c = temperatura do leito catalítico; γ = razão de calores específicos da mistura dos gases de exaustão; R = constante do gás.

Comparando o valor teórico da velocidade característica obtida pela Equação 1.8 com o valor experimental, obtido a partir da Equação 1.9, é possível verificar se a eficiência do sistema, ou seja, se a decomposição do monopropelente foi completa.

$$C^* = \frac{P_c \cdot A_t}{\dot{m}} = \frac{I_{sp} \cdot g}{C_F} \quad (1.10)$$

onde: P_c = pressão na câmara; A_t = área da seção transversal da *garganta* da tubeira; \dot{m} = vazão mássica de propelente; I_{sp} = impulso específico; C_F = coeficiente de expansão da tubeira e g = a aceleração da gravidade (9,81 m/s²).

O termo eficiência de velocidade característica (C^*) é geralmente utilizado para expressar o grau de eficácia do sistema de propulsão através da liberação de energia. Isto pode ser verificado pelo aumento de temperatura e de pressão de câmara no sistema propulsivo. Este termo relaciona o valor de C^* obtido pelos dados registrados durante o ensaio e o valor teórico calculado, e deve apresentar valores situados entre 92 e 99,5% do valor teórico. Estes valores altos definem que a decomposição do monopropelente foi completa (SUTTON, 2001, p. 64). A pequena diferença apresentada entre os valores de C^* medido experimentalmente e do valor teórico está ligado a transferências térmicas entre o sistema propulsivo e o meio ambiente e diferença quanto à propriedade do gás real versus ideal (ZAKIROV, 2001).

Uma dificuldade apontada por Zakirov (ZAKIROV, 2001) e por Kumar et al. (KUMAR et al., 2009) foi a falta de trabalhos publicados que utilizem o N₂O puro. Na maioria das vezes, os autores empregam N₂O diluído em hélio, o que não satisfaz as condições impostas para aplicação na área aeroespacial.

A chave tecnológica para a aplicação do N₂O como monopropelente está no desenvolvimento de um catalisador que decomponha espontaneamente o N₂O puro, em menores temperaturas de indução e no tempo mais curto possível, evitando assim gastos excedentes para aquecer a câmara catalítica para induzir a decomposição do propelente. Além destas características, por apresentar uma temperatura adiabática de decomposição próxima a 1873 K, este catalisador deve possuir resistências térmica e mecânica adequadas para

suportar tais condições de uso. O catalisador deve apresentar ainda alta atividade na decomposição do N_2O , iniciando a reação em temperaturas abaixo de 773 K e em menores tempos de indução possíveis (em torno de 10 a 20 ms), evitando assim consumo de energia suplementar para pré-aquecimento do sistema. Espera-se ainda que a estrutura do catalisador e sua atividade se mantenham inalteradas pelo mais longo espaço de tempo possível, sem apresentar degradação significativa no seu desempenho. A porosidade do catalisador deve ser controlada de modo a se ajustar a altas velocidades reacionais com uma eficiente transferência de calor e massa durante a decomposição do propelente. Contudo, o maior desafio no desenvolvimento de tais catalisadores é obter materiais otimizados com compromisso entre a resistência mecânica e alta área específica (KAPPENSTEIN et al., 2006).

Em virtude das condições de funcionamento de um propulsor, podendo operar em tiros contínuos, bem como em tiros pulsados, ou seja, pequenas injeções do monopropelente na câmara catalítica, o catalisador deve induzir a reação de decomposição praticamente de forma instantânea (com tempo de indução inferior a 100 ms), na menor temperatura inicial possível e atingir o regime estacionário em menos de 1 s. Devido a natureza exotérmica desta reação, a temperatura do catalisador durante este período aumenta bruscamente, podendo atingir 1273 K em menos de 10 s. A complexidade destes requisitos, aliadas às contrariedades encontradas na literatura tais como as diferenças apresentadas nas temperaturas de início de decomposição e no desempenho da atividade catalítica dos materiais, fazem com que, até o presente momento, não exista um catalisador que satisfaça completamente as exigências necessárias à aplicação destes materiais em sistemas propulsivos de decomposição do N_2O . Embora diferentes grupos de pesquisa estejam se empenhando no desenvolvendo de tais materiais.

Em abril de 1999 foi lançado o satélite UoSat-12, o primeiro com sistema propulsivo a decomposição do N_2O , cuja missão foi a observação da Terra e testes de tecnologias, com duração de 4 anos, pelo SSTL (Surrey Satellite

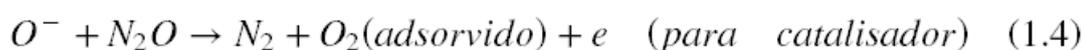
Technology Ltd., Reino Unido). A falta de um catalisador adequado fez com que este satélite utilizasse um sistema do tipo *resistojet*, com propulsor de 125 mN, equipado com um elemento resistivo de 100 W para decompor o N₂O, produzindo um impulso específico da ordem de 127 s. Contudo, a decomposição, quase completa, do N₂O só foi possível quando o aquecimento aplicado ultrapassou 600 W, atingindo um impulso específico de 182 s. Através deste minissatélite foi comprovado que o N₂O pode ser estocado por um tempo relativamente longo, cujo tanque de N₂O permaneceu *on board* por mais de 2 anos, não apresentando problemas relacionados a estocagem em órbita. Em uma análise crítica do *resistojet* utilizado (Mark-IV), foi demonstrado que seu design estava superestimado e que a aplicação da reação de decomposição do N₂O seria melhor dimensionada com utilização de um catalisador (ZAKIROV, 2001).

1.4 Catalisadores Empregados na Decomposição do Óxido Nitroso

Amphlett (AMPHLETT, 1954) estudou alguns catalisadores mássicos na decomposição do N₂O. Os experimentos empregaram um fluxo volumétrico de 30 mL/min de N₂O 99%, passando pelo leito catalítico mantido em temperaturas entre 536-1003 K, monitorando o gás de saída através de um espectrômetro de infravermelho. A ordem crescente da atividade catalítica dos materiais, segundo a temperatura na qual a decomposição de N₂O foi de 50% é a seguinte:



Em testes realizados com CoO a 723 K, Amphlett observou que, a conversão decrescia de 48% para 13% após algumas horas de reação. No entanto, este mesmo catalisador recuperava sua atividade inicial após tratamento térmico a 1173 K sob vácuo por algumas horas. Foi inferido erroneamente que o O₂ formado na reação adsorve na superfície do catalisador desativando o mesmo devido à formação de óxidos de cobalto de estados de oxidação mais altos. A partir destes resultados, o autor propôs o seguinte mecanismo reacional:



Como as Reações 1.3 e 1.4 são lentas, a decomposição sofre inibição pelo oxigênio adsorvido ocorrendo uma adsorção competitiva entre o reagente e o produto pelos sítios ativos.

Batta et al.(BATTA; SOLYMOSI; SZABO, 1962) estudaram CuO puro e CuO dopado com óxidos de lítio, cromo, ferro, alumínio ou ítrio. Em relação ao CuO puro, constataram que o material calcinado a 780 K foi o que apresentou melhor atividade catalítica. Já os materiais dopados com óxido de lítio e ítrio não mostraram alterações significantes na atividade do catalisador; os óxidos de cromo e ferro provocavam diminuição da atividade, devido ao incremento de 10 kcal na energia de ativação da reação de decomposição de N₂O, enquanto que os óxidos de alumínio e ferro, apesar de não provocar alteração quando adicionados em quantidades inferiores a 1% mol, em maiores porcentagens diminuem consideravelmente a atividade catalítica. Batta e colaboradores observaram um fenômeno interessante ao analisar o trabalho de Cremer e Marschall (CREMER; MARSCHALL, 1951). Os autores notaram que a diferença do valor da energia de ativação da reação de decomposição catalítica de N₂O do trabalho de Cremer e Marschall para CuO tratado termicamente a 710 K e do estudo apresentado por eles do mesmo material tratado

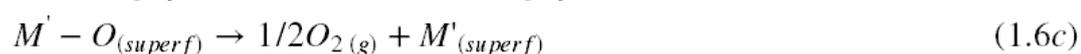
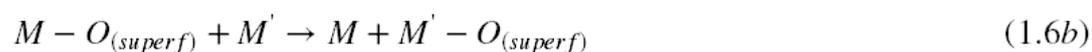
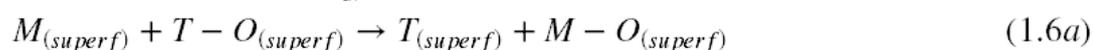
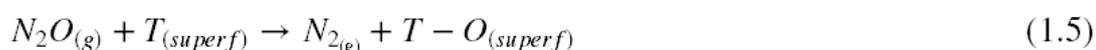
termicamente a 780 K era da ordem de 30 kcal. Esta diferença na energia de ativação não era justificada pelo tratamento térmico o qual os materiais foram submetidos sendo, portanto, atribuído à diferença na metodologia de síntese empregada. Cremer e Marschall utilizaram o método da precipitação empregando KOH para precipitar o óxido cúprico, enquanto Batta et al. usaram a reação no estado sólido com posterior sinterização. Para explicar tais diferenças nos resultados, os autores sugeriram que a presença de íons de potássio na estrutura do material obtido por Marschall se concentrava na superfície do catalisador por difusão quando submetido ao tratamento térmico final, inibindo a formação de vacâncias eletrônicas na superfície.

Em 1966, Keenan e Iyengar (KEENAN; IYENGAR, 1966) utilizaram $\text{Cr}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalisador para decomposição de N_2O . Os ensaios foram efetuados em um reator de vidro Pirex colocado na posição vertical, cuja saída foi acoplada a um cromatógrafo a gás. Empregando uma mistura de gases 1% vol. de N_2O diluído em He, Ar ou H_2 , e uma vazão volumétrica de $1 \text{ cm}^3/\text{s}$, os catalisadores foram testados e concluído que os sítios ativos destes materiais seriam as vacâncias do ânion oxigênio, criados pela redução do óxido metálico quando empregado o hidrogênio como diluente ou pela dessorção lenta do oxigênio quando submetido a 863 K em outras atmosferas. Os autores observaram que a velocidade de dessorção do oxigênio era muito mais lenta do que a velocidade de decomposição do N_2O . Notaram também que a superfície do catalisador adsorve apenas o oxigênio e não o nitrogênio. Empregando Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), alvitaram que impregnando a alumina com 6,6% de cromo, 60% da sua superfície estaria coberta por clusters de Cr_2O_3 e a presença de dois estados de oxidação do cromo (Cr^0 e Cr^{3+}). Concluíram que nestas concentrações a energia de ativação diminui e que em teores maiores de Cr a energia de ativação aumenta gradativamente.

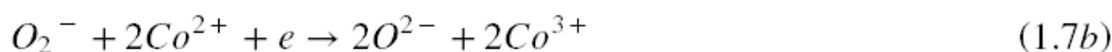
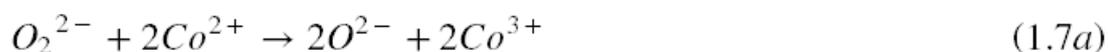
Cimino et al.(CIMINO et al., 1966) estudaram a natureza e a estabilidade da superfície no processo catalítico. Para tanto, impregnaram níquel e lítio em um

suporte de óxido de magnésio, calcinando a 1473 K. Mantendo a decomposição total do N_2O abaixo de 1% e quantidade dos catalisadores fixa em torno de 150 mg, foi monitorada a massa 28 (N_2) através de um espectrômetro de massa acoplado na saída do reator. A temperatura em que foi observada a decomposição de N_2O para MgO puro foi estimado como sendo superiores a 973 K; para o NiO/MgO ocorreu entre 573-673 K e para catalisadores NiO/MgO dopados com Li as temperaturas registradas foram acima de 673 K. Desta série de materiais dopados com Li, o melhor resultado foi obtido com teores em torno de 0,05% do metal alcalino. O experimento realizado com NiO puro sofreu forte desativação do catalisador logo no início da decomposição. Os autores concluíram que os óxidos condutores do tipo p (Cu_2O , NiO, CoO, etc.) são mais eficientes nesta reação do que os óxidos do tipo n (Al_2O_3 , ZnO, Cr_2O_3 , entre outros). Apesar da observação do efeito de inibição do catalisador, provocado pelo oxigênio originário da decomposição do N_2O , os autores questionam se a etapa determinante da velocidade reacional seja a de dessorção ou a de adsorção do oxigênio na superfície do catalisador. Mais tarde, estes mesmos autores depositaram NiO sobre MgO (CIMINO et al., 1969). Desta vez, a adição de íons Li foi realizada no NiO puro, obtendo aumento na atividade catalítica, justificada pela criação de defeitos na estrutura cristalina, que apresenta um papel importante na transferência eletrônica. Em 1972, Cimino e Pepe (CIMINO; PEPE, 1972) estudaram a atividade catalítica do CoO mássico e CoO impregnado em MgO. Vale lembrar que as amostras foram calcinadas a 1273 K por 5 h. O melhor resultado foi obtido com o catalisador com teor de 0,05 % de CoO. Adições posteriores de Co provocaram uma pequena variação no aumento da atividade catalítica. No entanto, estas adições resultaram em uma desativação do catalisador ao longo do tempo de teste reacional. Quando comparados aos catalisadores tratados a 1273 K, 1473 K e 1673 K, os autores observaram um incremento na atividade catalítica quando a temperatura foi elevada de 1273 para 1473 K, porém a 1673 K foi observada uma importante desativação do catalisador. Ao analisar a quantidade de oxigênio quimissorvido, embora seja considerável no início da

reação, esta diminui no decorrer dos testes. Em valores, o MgO mássico apresentou 0,4% de oxigênio quimissorvido na sua superfície em testes realizados a 673 K, enquanto o catalisador 0,05% CoO/MgO, calcinado a 1473 K, apresentou cobertura de 2,2% de oxigênio a 556 K e de 7,8% a 593 K, as quais foram superiores àquelas obtidas com os catalisadores à base de NiO/MgO, cujos resultados foram apresentados nos seus artigos anteriores. Desta vez, os autores sugeriram uma nova explicação para o mecanismo para decomposição de N₂O:



Neste mecanismo, o metal de transição ativo (T) é o responsável pela etapa inicial da decomposição. As etapas da Reação 1.6a, 1.6b e 1.6c envolvem a migração do oxigênio ao longo da superfície da matriz (M e M') pela formação de complexos. Há duas espécies de oxigênio adsorvidas, uma fraca e outra fortemente adsorvida. Os autores pressupõem que as espécies fracamente adsorvidas estejam ligadas ao metal de transição na forma superoxi (O₂⁻), enquanto que, a fortemente adsorvida, deve estar ligado na forma Co₃O₄ conforme representado pelo esquema a seguir:



Assim, quanto maior a concentração de cobalto no catalisador, maior será a quantidade de ligação forte Co-O formada durante a reação. E também, quanto menor a temperatura do tratamento térmico efetuado no catalisador, maior será a quantidade de Co₃O₄ formado. Contudo em temperaturas superiores a 1473 K, por serem capazes de remover o excesso de oxigênio, acabam

propiciando a formação de CoO. Durante a reação de decomposição de N₂O, os autores observaram a diminuição da atividade do catalisador, a qual foi restabelecida pelo tratamento a 773 K que elimina o excesso de oxigênio da superfície do catalisador. Foi apontado, ainda, que a mistura CoO-NiO/MgO tem menor atividade catalítica quando comparada com a do CoO/MgO. Isto significa que a ligação T-O_{ads} é mais fraca para Co²⁺ do que para Ni²⁺.

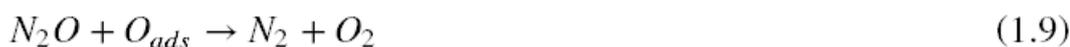
Kapteijn et al. (KAPTEIJN et al., 1996) publicaram uma revisão bem elaborada sobre catalisadores usados para decomposição de N₂O. Nela são apresentados catalisadores nas formas mássicas de metais puros, óxidos puros, misturas de óxidos, espinélios, perovskitas, zeólitas, bem como catalisadores suportados à base de óxidos de metais de transição, metais nobres e metais de transição depositados em alumina e sílica. Concluíram que a decomposição de N₂O sobre metais nobres ocorre apenas em temperaturas superiores a 650 K; nos óxidos puros, os melhores desempenhos catalíticos foram daqueles contendo metais de transição do grupo VIII (Rh, Ir, Co, Fe, Ni); alguns óxidos como o MnO₂, MnO, Cu₂O e CoO sofreram conversões parciais durante a reação. Nos sistemas catalíticos a base de óxidos mistos, espinélios e perovskitas, devido a sua capacidade em formar uma variedade de estruturas cristalinas, apresentam alta atividade. Foi também constatado que a atividade destes tipos de catalisadores, contendo metais de transição, decresce na seguinte ordem: Co > Ni,Cu > Fe > Mn > Cr. A combinação de misturas dos metais permite conversões a temperaturas inferiores a 500 K, seguindo a ordem: Co-Rh > Co-La > Co-Mg > Co-ZSM-5. Os catalisadores suportados possuem atividades semelhantes às dos óxidos puros. Óxidos de metais de transição suportados em alumina, sílica ou zircônia são apresentados em diversas literaturas, no entanto, observa-se um crescente interesse no uso de zircônia impregnada com Rh, Co/Ni ou Cu, devido as propriedades de caráter hidrofóbicas apresentadas por estes catalisadores. Entre os catalisadores à base de zeólitas, os melhores resultados foram aqueles que empregaram a ZSM-5, ZSM-11, Beta, Mordenita, USY e a Ferrierita pela substituição de um

dos elementos químicos que as compõem por íon de metal de transição como, por exemplo, Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Ce ou metais nobres como Ru, Rh e Pd. No caso da zeólita ZMS-5, as melhores atividades foram obtidas utilizando os íons: Rh, Ru > Pd > Cu > Co > Fe > Pt > Ni > Mn. No entanto, os autores concluíram que é necessário direcionar a pesquisa, não só em termos de atividade catalítica, mas também no que tange a atividades dos catalisadores a baixas temperaturas de ativação, com ênfase em inibições nas atividades catalíticas na presença de O₂ e H₂O e envenenamento por SO₂ para aplicação na área ambiental.

Yuzaki et al. (YUZAKI et al., 1997) impregnaram Rh sobre os suportes Al₂O₃ e zeólita Y (USY) ultra estável. Os autores empregaram dois precursores diferentes: o nitrato e o cloreto de ródio. Em testes empregando a mistura contendo 950 ppm de N₂O diluído em He, a uma vazão volumétrica de 50 mL/min., variando a temperatura entre 473 e 673 K, constataram que os catalisadores obtidos a partir do nitrato do metal apresentaram maior atividade do que aqueles com o cloreto e que o catalisador suportado em zeólita mostrou maior desempenho do que aquele sobre a alumina. Os autores verificaram que a frequência de rotação apresentada pelo catalisador suportado sobre zeólita, a saber: $26,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para 2% Rh/USY e $14,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para 2% Rh/Al₂O₃, era maior do que o do suportado sobre alumina e afirma a necessidade de estudos posteriores para elucidar estes fatos observados.

Uetsuka et al. (UETSUKA et al., 2000) sintetizaram um catalisador mássico de óxido de ródio para estudar o mecanismo de dessorção do oxigênio após a decomposição de N₂O. Para tanto, os autores utilizaram pulsos de 0,27 μmol de N₂O diluído em He, em temperaturas variando de 473 a 573 K. Segundo os resultados, a conversão de 100% de N₂O foi obtida apenas a 573 K, enquanto que a 493 K a conversão foi de aproximadamente 30%. Concluíram que a troca de oxigênio na reação, entre N₂O da fase gasosa e o oxigênio adsorvido na superfície do catalisador, era muito lenta a baixas temperaturas, tornando-se negligenciáveis a temperaturas abaixo de 473 K. Ainda, que a dessorção de

oxigênio segue o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (Reação 1.8a + Reação 1.8b) e não pelo mecanismo Eley-Rideal (Reação 1.9). Outro fator observado pelos autores é que a atividade do catalisador decresce significativamente quando o mesmo é tratado a 920 K em He. Análises de Dessorção de oxigênio a Temperatura Programada (TPD) deste catalisador demonstrou a inexistência da dessorção do oxigênio a temperaturas abaixo de 570 K e em 920 K conforme apresentados nas amostras tratadas nas demais temperaturas. Os próprios autores concluem que são necessárias investigações posteriores para esclarecimento deste fenômeno observado.



Imamura e Matsushima (IMAMURA; MATSUSHIMA, 2004), em um estudo de dessorção de N₂ sobre Rh a baixas temperaturas, observaram a existência de 2 tipos de oxigênio na superfície do catalisador. O oxigênio do óxido de ródio, formado durante a decomposição de N₂O abaixo de 400 K e o oxigênio liberado pela superfície do catalisador acima de 500 K. Também foi observada a diminuição da decomposição de N₂O a baixa temperatura, devido ao efeito de estabilização do N₂O na superfície do catalisador, ocupando os sítios de vacância.

Um dos poucos artigos publicados na literatura, sugerindo catalisadores para decomposição do N₂O para emprego em sistemas propulsivos espaciais são os divulgados por Gaidei (GAIDEI, 2009; GAIDEI et al., 2010). Primeiramente, foram testados a platina, o paládio, a prata, o irídio e o ródio como catalisadores mássicos, na forma de fios dos referidos metais, e também impregnados na forma solúvel em suportes catalíticos (Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂...). Nos ensaios de decomposição do N₂O puro, onde o propulsor foi mantido a 1073 K, os fios de Ni proporcionaram uma taxa de decomposição de 34%; fios

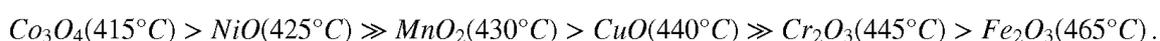
de Pt, e fios de ligas de Pt-Rh e os fios de Ir uma taxa de 26%; e fios de Ni-Cr de 3%. Foi observada também uma forte oxidação dos fios de Ni após a reação, alterando drasticamente as propriedades físico-químicas deste material. Foram também testados alguns metais suportados em alumina, contendo de 13 a 15% da fase ativa impregnada no suporte. Os catalisadores suportados apresentaram uma taxa de decomposição de 5 a 20%, cujo melhor resultado foi atribuído ao catalisador Rh/Al₂O₃, o qual iniciou a decomposição do N₂O em 523 K e apresentou uma taxa de decomposição de 20% a 623 K (GAIDEI, 2009). Posteriormente, os autores testaram diversos suportes catalíticos (Al₂O₃-CaO, Al₂O₃-SiO₂, Al₂O₃-AlN, α-Al₂O₃, (γ+θ+α)-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂) impregnados com 10% de Rh na decomposição do N₂O em propulsores (GAIDEI et al., 2010). Eles usaram o método de impregnação por saturação repetida, empregando RhCl₃ como precursor do metal. Os materiais foram calcinados a 873 K por 3 horas. Embora a atividade catalítica de todos os catalisadores tenha diminuído após 10 horas de teste, independente do suporte utilizado, para iniciar a decomposição do N₂O foi necessário aquecer o sistema a 723 K. Somente os suportes ZrO₂, Al₂O₃-AlN e (γ+θ+α)-Al₂O₃ apresentaram resultados promissores.

Todavia, os dados referentes ao emprego de catalisadores à base de Rh na decomposição do N₂O para fins aeroespaciais diferem de autor para autor. Baker e Gibbon (BAKER; GIBBON, 2002) relataram que a temperatura necessária para iniciar a decomposição do N₂O foi de 673 K. Já a temperatura de decomposição no estado estacionário excedeu os 1343 K no leito catalítico, implicando na obtenção de um impulso específico superior a 160 s. O catalisador suportou múltiplos ensaios, no entanto, sofreu degradação após seu uso. Esta degradação foi devida a combinação da perda do metal ativo, pelo processo de oxidação do ródio e evaporação do óxido de ródio da superfície do catalisador. Também foi observado o colapso estrutural do suporte alumina, quando submetido às condições de altas pressões e temperaturas.

Apesar do catalisador à base de irídio suportado em alumina ser considerado um poderoso sistema catalítico para uso em propulsores espaciais, quando aplicado na decomposição do N_2O proporcionou o início da decomposição em 573 K e decomposição no estado estacionário não excedeu os 1023 K. No entanto, foi registrada uma rápida desativação deste catalisador durante os testes, resultando em uma queda da pressão e da temperatura no propulsor. Foi ainda observada uma espécie de envenenamento do catalisador, quando atingida altas temperaturas, permitindo seu uso por apenas uma única vez e desqualificando-o para esta aplicação (BAKER; GIBBON, 2002).

Os catalisadores à base de óxidos são também citados na literatura quanto ao emprego na decomposição do N_2O , tanto na forma mássica como suportados (ADAMSKI et al., 2012; DEL RIO; MÁRBAN, 2012; DZIEMBAJ et al., 2012); GAIDEI et al., 2010). Embora apresentem dados contraditórios em relação a temperatura inicial de decomposição, grande parte dos trabalhos concordam que o catalisadores baseados em óxido de cobalto são os que apresentam a maior atividade catalítica.

Gaidei (GAIDEI, 2009) também reportou a atividade catalítica de certos óxidos de metais de transição na decomposição do N_2O . O autor observou a seguinte ordem de atividade dos catalisadores nesta reação:



As diferenças encontradas nos resultados obtidos neste trabalho em relação aquelas já divulgadas na literatura foram justificadas pela variação da metodologia de síntese para obtenção dos óxidos. Todavia, apesar de obtidos por diferentes metodologias de síntese, os óxidos de ródio, cobalto e níquel foram apresentados como sendo os mais ativos na reação.

Já em relação aos óxidos mistos, os resultados divulgados são muito contraditórios, em termos de atividade e temperatura inicial de decomposição do N_2O . Os catalisadores mais utilizados são aqueles baseados em

aluminatos, manganitas e lantanídeos, sendo, os catalisadores à base de cobalto aqueles que apresentam maior atividade catalítica.

Zakirov (ZAKIROV, 2001) testou diversos catalisadores mássicos e suportados na decomposição do N_2O para aplicação em propulsores. Os resultados indicaram que os catalisadores: $\gamma-Al_2O_3$, MgO , FeO , NiO , SiC , $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$, FeO/SiO_2 , FeO/MgO , NiO/MgO , CoO/MgO , CoO/ZrO_2 , NiO/ZrO_2 , $NiO-CoO/MgO$, $FeO-CoO/MgO$, Fe_2O_3-CoO/MgO , $CoO-NiO/ZrO_2$, $CoO-NiO/MgO-ZrO_2$ e $CoO-SiC$ são inativos nesta reação.

Herdy (HERDY, 2001) verificou a atividade dos catalisadores de Pt , WC na forma granular, Au , Pt/Pd (monólito), Rh/Al_2O_3 , Ir/Al_2O_3 , $Co/ZSM-5$ e $Cu/ZSM-5$ na decomposição do N_2O . O autor identificou o catalisador $Co/ZSM-5$ como aquele com a maior atividade na decomposição do N_2O , atribuindo os resultados ao fato das zeólitas possuírem tanto sítios ácidos como sítios básicos na sua estrutura. Além disso, a adição de promotores alcalinos como lítio, sódio, potássio, cério e rubídio alteraram a basicidade do catalisador, bem como as propriedades adsorptivas do cobalto melhorando as atividades catalíticas.

Kumar et al. (KUMAR et al., 2009) também empregaram zeólitas como suporte catalítico para metais nobres e metais de transição nesta reação. Os autores prepararam catalisadores $Co-Pt$ ou $Ag-Pt/ZSM-5$ por troca iônica. Em testes realizados com N_2O 5000 ppm diluído em He , com uma vazão volumétrica de 40 mL/min, foi obtido o início da decomposição a 498 K para $Pt-Co/ZSM-5$, com uma taxa de decomposição 90% a 723 K, enquanto que para o catalisador $Pt-Ag/ZSM-5$, tanto o início como a taxa de decomposição de 90% ocorreram em temperaturas próximas a 823 K. Isto indica que a maior atividade catalítica é a do $Pt-Co/ZSM-5$, com 100% de decomposição de N_2O a 823 K com decomposição máxima de 0,08479 mmoles de N_2O por grama de catalisador por unidade de tempo, enquanto que do catalisador $Pt-Ag/ZSM-5$ nesta mesma temperatura foi de 0,08132 mmoles por grama de catalisador por unidade de

tempo. Os autores consideram que a maior atividade apresentada pelo catalisador contendo Co está no fato de que o Co possui maior habilidade em adsorver a molécula de N_2O ativando-o nos seus sítios ativos, enquanto que a prata atua apenas como promotor de transferência eletrônica.

Liu et al. (LIU et al., 2012) estudaram a aplicação de perovskitas para decomposição de N_2O em propulsão. Os autores testaram as perovskitas $LaZr_xCo_{1-x}O_{3-\delta}$ ou $BaZr_xCo_{1-x}O_{3-\delta}$. Os testes de atividade catalítica foram realizados com fluxo volumétrico de 50 mL/min e com uma mistura de gás reagente contendo 30% de N_2O diluído em Argônio a 973 K. Os autores constataram que a presença de Zr na estrutura da perovskita $LaZr_xCo_{1-x}O_{3-\delta}$ aumentou consideravelmente a atividade catalítica do material, atingindo um máximo quando $x=0,05$. Adições posteriores de Zr na estrutura provocaram a queda gradual do desempenho do catalisador. A incorporação de Ba na estrutura da perovskita, na estrutura cristalina já contendo Zr, também aumentou a atividade catalítica. Os autores concluíram que a deformação no retículo cristalino, provocada pela introdução de Zr, juntamente com criação de defeitos de oxigênio ou vacâncias, especialmente quando $x=0,05$ para $LaZr_xCo_{1-x}O_{3-\delta}$ e $x=0,2$ para $BaZr_xCo_{1-x}O_{3-\delta}$ seria o responsável pelo aumento significativo na atividade catalítica destes materiais.

Raj et al.(RAJ; SRINIVASAN, 1980) também estudaram a decomposição de óxido nitroso sobre perovskitas do tipo $LnMnO_3$ em que $Ln=La, Nd, Sm$ ou Gd , concluindo que as faces (100) do retículo cristalino da perovskita são as que contém o grupo Mn-O-Mn ativo na decomposição. Durante a reação, a constante da célula aumenta, implicando no aumento do comprimento da ligação Mn-O, ou seja, enfraquecendo a ligação e originando uma forte interação entre o íon do metal de transição e o oxigênio adsorvido durante a reação. Dando continuidade a este estudo, Raj et al.(RAJ; VISWANATHAN; SRINIVASAN, 1982) avaliaram as perovskitas do sistema $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, variando x de 0 a 0,7 para decomposição do N_2O a 26,66 kPa, empregando diversas vazões. Correlacionando a energia de ativação com a composição x,

verificaram um mínimo em $x=0,41$, composição esta em que 50% do Mn está presente no catalisador no estado de oxidação 4. Isto indica que, as espécies Mn^{3+} e Mn^{4+} atuam como um grupo de *cluster* doador ou receptor de elétrons. O par Mn^{3+}/Mn^{4+} seria o sítio ativo para a decomposição. Neste caso, os autores presumiram que, o N_2O foi adsorvido na superfície do catalisador pelos sítios ativos Mn^{3+} , produzindo a espécie O^- que migra até a adjacência do sítio Mn^{4+} , onde foi dessorvida como molécula de oxigênio após a transferência eletrônica à superfície do sítio. Caso a proporção Mn^{3+}/Mn^{4+} varie, a eficiência do catalisador seria afetada. Estudos posteriores com a substituição parcial dos sítios Mn por Mg demonstraram que a espécie Mn^{3+} é mais ativa do que a Mn^{4+} .

Um dos materiais mais promissores na decomposição do N_2O é o cobalto. As modificações exercidas na sua estrutura pela substituição de uma parte do cobalto por vários metais de transição ou metais alcalinos (tais como Zn, Ni, Cu, Mn, Mg) aumentam a atividade catalítica do material na decomposição do N_2O . Ohnishi et al. (OHNISHI et al., 2006) sintetizaram o óxido não estequiométrico de cobalto (Co_3O_4) pelo método da precipitação. Foi usado um reator de leito fixo, aquecido a 773 K com uma mistura reacional contendo 5000 ppm de N_2O , 2% de O_2 em balanço de He e foi monitorada a saída dos gases reacionais com auxílio de um cromatógrafo a gás. Foram testados vários agentes precipitantes (NH_3 , $NaOH$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $KHCO_3$, K_2CO_3 e $(NH_4)HCO_3$) e observado que os agentes contendo carbonatos geravam catalisadores com maiores área específica (em torno de $50\text{ m}^2/\text{g}$). Foi notado ainda que quanto maior o teor de sódio no catalisador, menor era sua atividade catalítica na decomposição de N_2O .

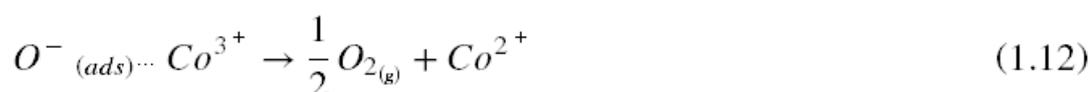
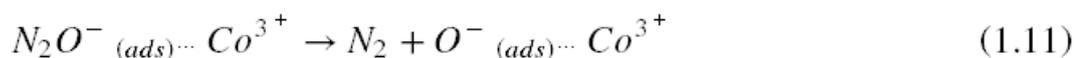
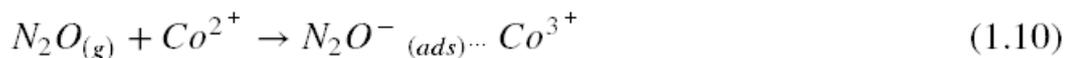
Obalová et al. (OBALOVÁ et al., 2005) prepararam, pelo método da coprecipitação, catalisadores à base de óxidos mistos de Co/Mg-Mn/Al com estrutura do tipo hidrotalcita. No entanto, estes materiais formavam estrutura de espinélio após calcinações a 773 K por 4 h. Os resultados obtidos em um reator de aço inoxidável com diâmetro interno de 5 mm, operando entre 603-

723 K e fluxo volumétrico de 100 mL/min, com mistura gasosa 1000 ppm de N₂O com balanço em He, concluíram que a melhor composição para um catalisador a ser empregado nesta reação deveria respeitar a proporção molar de 4:1:1 (Co:Mn:Al), iniciando a decomposição a 623 K e obtendo 100% de conversão a 723 K.

Mais tarde, Karáskova et al. (KARÁSKOVÁ et al., 2010) empregaram metais alcalinos (Na, Li, K), La e Ce como promotores para incrementar o desempenho catalítico dos catalisadores à base de óxidos mistos contendo Co-Mn-Al. Eles verificaram que alguns metais, tais como Li, La e Ce, provocavam uma queda na conversão do N₂O, enquanto a introdução de K e Na incrementava a reação. Os diferentes teores de K e Na introduzidos no catalisador, a amostra contendo 1,8% em peso de K provocou um aumento de 4 vezes na taxa de decomposição do N₂O em testes realizados a 633 K. Os autores atribuíram esta variação no desempenho dos catalisadores à modificações das propriedades eletrônicas na superfície do catalisador. A incorporação dos metais alcalinos alterou as propriedades das ligações entre o metal de transição e o oxigênio estrutural, afetando a mobilidade do íon oxigênio. Obalová et al. (OBALOVÁ et al., 2011) também modificaram óxidos mistos de Co:Mn:Al na razão molar 4:1:1, com 0,9 a 1,6 % K, em peso, a partir da ressuspensão do precipitado, calcinados a 773 K por 4 h. Análises posteriores mostraram que a concentração de K na superfície do material foi maior do que a esperada (cerca de 2,7 a 3,1 %) e que a decomposição de N₂O foi mais efetiva nos catalisadores contendo de 1,1 a 1,8 % K. Os autores concluíram que os íons de metais de transição atuam como centros doadores de elétrons na superfície do catalisador, estimulando a transferência eletrônica para ativação da molécula de N₂O e posteriormente como receptor de elétrons, como resultado dos intermediários com O⁻ adsorvidos na superfície. O potássio inserido atua como promotor eletrônico, devido a sua grande capacidade em doar elétron.

Zasada et al. (ZASADA et al., 2009) estudaram o efeito do potássio na dopagem do Co_3O_4 . Para tanto, eles impregnaram a superfície do espinélio de cobalto com K em diversas proporções, utilizando KOH e K_2CO_3 como precursores. No entanto, devido a problemas de estabilidade térmica apresentada pelos catalisadores com carbonato, eles só conseguiram analisar os materiais impregnados com KOH. Os autores concluíram que a dopagem com K aumenta a atividade catalítica cuja quantidade ótima está em 1,8 átomos de K/nm², devido a redução da energia de ativação da reação de decomposição de 78 para 28 kJ/mol e consequente diminuição da temperatura de conversão em aproximadamente 100 K. Eles concluíram também que o potássio auxilia no processo redox entre a superfície do catalisador e produtos intermediários produzidos na reação de decomposição do N_2O . Baseados nos resultados obtidos por H_2 -TPR, os autores inferiram que o efeito do potássio está associado ao aumento da redutibilidade do Co^{3+} , produzindo a espécie Co^{2+} durante a decomposição.

O mecanismo reacional entre o N_2O e os sítios ativos do catalisador ocorre, geralmente, por doação de carga do catalisador para o orbital antiligante do N_2O , o que desestabiliza a ligação N-O, provocando a sua ruptura. Assim, a transferência eletrônica do catalisador para o N_2O se torna uma das etapas mais importantes na decomposição do N_2O . A transferência eletrônica ocorre do cátion metálico de estado de oxidação mais baixo, promovendo aumento do seu estado de oxidação. A capacidade de regeneração do seu estado de oxidação é outro fator importante para manter os seus sítios ativos. No caso do Co_3O_4 , a coexistência do par $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ na sua estrutura facilita esta transição eletrônica:



Outra justificativa de Abu-Zied (ABU-ZIED, 2011) se baseia na classificação dos materiais semicondutores apresentada por Dell, Stone e Tiley (DELL; STONE; TILEY, 1953), que correlacionam as atividades catalíticas da decomposição de N₂O de acordo com comportamento semicondutor dos óxidos metálicos. De acordo com esta classificação, os maiores desempenhos catalíticos são obtidos pelos materiais semicondutores do tipo p (por exemplo: Cu₂O, CoO e NiO) e as de menores atividades catalíticas com os do tipo n (por exemplo: Al₂O₃, ZnO e TiO₂). Neste caso, a etapa limitante da reação de decomposição do N₂O nestes catalisadores dependem do número de vacância eletrônica do semicondutor. Segundo a Reação 1.13, a decomposição ocorre com a participação de 2 vacâncias (v) do semicondutor:



Os óxidos binários e ternários do tipo espinélio vêm se destacando por apresentarem aplicações em várias áreas como sendo materiais magnéticos, semicondutores e refratários. Estas propriedades são devidas a sua capacidade em abrigar grande quantidade de cátions na sua estrutura cristalina. Segundo Abu-Zied (ABU-ZIED, 2011) o Co₃O₄ é um semicondutor do tipo p. Enquanto que manganitas são semicondutores intrínsecos do tipo p, com estruturas de perovskita.

Os óxidos mistos, binários e ternários, são geralmente preparados a partir decomposição térmica de diferentes precursores, tais como, hidróxidos, carbonatos, nitratos, oxalatos, etc. Catalisadores à base de óxidos mistos podem ser facilmente obtidos pela decomposição térmica controlada de hidróxidos duplos lamelares, também conhecidos como hidrotalcitas, compostos semelhantes às argilas aniônicas (VACCARI, 1998). A composição química das hidrotalcitas pode ser representada pela fórmula geral [M²⁺_{1-x} M³⁺_x (OH)₂]^{x+}[Aⁿ⁻_{x/n} . yH₂O]^{x-}, onde M²⁺ e M³⁺ são cátions de metais divalentes e trivalentes, Aⁿ⁻ é um ânion *n*-valente e *x* geralmente tem valores entre 0,25 e 0,33. Após aquecimento a temperaturas moderadas, as hidrotalcitas geram

óxidos mistos de metais M^{2+} e M^{3+} com elevada área superficial e boa estabilidade térmica. Durante a calcinação da hidrotalcita podem ser observados dois processos característicos, acompanhados por uma considerável perda de massa e um efeito endotérmico: (i) a liberação de água da camada interlamelar a 423-473 K, acompanhada por um colapso do espaçamento basal da hidrotalcita e (ii) a decomposição completa da estrutura de lamelas a 623-873 K (STANIMIROVA; VERGILOV, 1999). A mistura estruturalmente desordenada de óxidos produzida após a calcinação a altas temperaturas se cristaliza em duas novas fases, um processo em que a cinética depende intensamente dos íons metálicos constituintes. Tanto os espinélios ($M^{2+} M^{3+}_2O_4$), como os óxidos simples de metais divalentes ou os óxidos mistos, calcinados a altas temperaturas, podem ser determinados por Difração de Raios X pela metodologia do pó.

Recentemente Russo et al. (RUSSO et al, 2007) avaliaram o desempenho de diversos óxidos do tipo espinélio (AB_2O_4), onde: A = Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Cr, Fe, Zn e B = Cr, Fe, Co, como catalisadores para a reação de decomposição do N_2O para fins ambientais. Os catalisadores foram preparados pelo método de combustão, a partir de misturas de soluções aquosas concentradas de uréia e nitratos das espécies envolvidas, seguida da ignição em um forno a 873 K. Os óxidos contendo Co no sítio B apresentaram maior atividade catalítica, devido à sua alta capacidade de formar sítios livres na superfície, responsáveis pela decomposição do N_2O . O catalisador $MgCo_2O_4$ foi o de melhor desempenho e capaz de iniciar a reação a 713 K.

Kovanda et al. (KOVANDA et al., 2006) prepararam óxidos mistos à base de Co:Mn:Al em diferentes razões molares destes metais, empregando o método da coprecipitação. Para tanto, utilizaram duas soluções precipitantes (NaOH e Na_2CO_3) sobre uma solução de nitrato contendo a mistura destes metais de interesse nas concentrações desejadas. Os óxidos mistos assim obtidos formavam uma estrutura de hidróxidos duplos lamelares, que, submetido ao processo de calcinação a 773 K por 4 h formaram compostos de estrutura tipo

espinélio. Análises de Espectroscopia Raman e Difração de Raios X demonstraram a segregação de espinélios ricos em cobalto na sua estrutura cristalina. Em testes de avaliação catalítica realizados para reação de oxidação total do etanol, utilizando mistura de etanol em ar a $1,0 \text{ g/m}^3$ na vazão volumétrica de $2,5 \text{ L/h}$ a 673 K , os materiais mais ativos foram aqueles cujas concentrações de Co e Mn eram as mais elevadas. Já na reação de decomposição de N_2O , usando reator de leito fixo contendo $0,1$ a $0,3 \text{ g}$ do catalisador aquecidos a temperatura de 603 a 723 K e vazão volumétrica de 50 a 100 mL/min de uma mistura reacional de N_2O em He na concentração de 1000 ppm , o melhor desempenho foi obtido para o material cuja composição de Co:Mn:Al foi de $4:1:1$, respectivamente com 10% de decomposição de N_2O a 603 K e 100% a 723 K . Deste modo, o catalisador obtido por Kovanda et al. (KOVANDA et al., 2006), torna-se uma boa alternativa para iniciar o estudo de desenvolvimento de catalisadores para decomposição do óxido nitroso para aplicações espaciais.

Yakovlev et al. (YAKOVLEV; ZHIDOMIROV; SANTEN, 2001), através de simulação computacional (método DFT), estudaram a decomposição do N_2O catalisada por materiais contendo Fe, Co e Rh. Segundo os estudos, os perfis das curvas de energia obtidas para o Rh e Co foram similares, enquanto a do Fe apresentava pequenos desvios de comportamento. As energias de ligação dos intermediários metal-oxigênio diferem entre o Fe e os 2 outros metais, uma vez que a ligação Fe-O_{ads} é de aproximadamente 35 kJ/mol maior do que a ligação Rh-O_{ads} e Co-O_{ads} e 180 kJ/mol maior que Al-O_{ads} . A quebra da ligação N-O ocorre por doação eletrônica do metal para molécula de N_2O . Assim, metais de coordenação, cujos ligantes tenham caráter doador de elétrons, facilitam a dissociação do N_2O . A barreira da energia de ativação para decomposição da segunda molécula de N_2O é muito maior do que a da primeira, e é da ordem de 135 kJ/mol para Fe; 87 kJ/mol para o Co e 82 kJ/mol para o Rh. Além disso, esta segunda molécula se decompõe simultaneamente com a dissociação de N-O e conseqüente formação da ligação O-O, sem

nenhuma transferência eletrônica. Portanto, quanto mais fraca a ligação metal-oxigênio, mais fácil ocorrerá a reação. Calculando-se esta energia, a dessorção do oxigênio do Fe foi de 17 kJ/mol, enquanto que para o Co e o Rh foram em torno de 70 kJ/mol, enfatizando assim a escolha do Co e do Rh como os melhores catalisadores, quando comparados ao Fe.

Amrousse e Katsumi (AMROUSSE; KATSUMI, 2012) também estudaram duas séries de espinélios contendo Fe em sua composição ($Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ e $Zn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$). Os materiais foram preparados a partir do método da combustão. Os autores testaram os materiais em reatores de escala laboratorial aquecidos a 673 K, empregando uma mistura de gases contendo 1000 ppm de N_2O e 15% de O_2 em He e uma na vazão volumétrica de 100 mL/min. Eles utilizaram a Equação 1.10 para determinar a taxa de conversão de N_2O .

$$conversao(\%) = \frac{[N_2O_{bypass}]_{ppm} - [N_2O_{reacao}]_{ppm}}{[N_2O_{bypass}]_{ppm}} \quad (1.10)$$

Variando-se o valor de x , em $Mn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$, verificaram um aumento na conversão de 7 para 74%, atingindo o máximo de conversão em $x=0,8$. Acima deste valor a atividade do catalisador diminui. Para o catalisador $Zn_xFe_{1-x}Fe_2O_4$ o aumento na atividade ocorre quando x varia de 0 para 0,6. Foi concluído que a atividade destes catalisadores depende do grau de substituição do Fe pelos metais de transição Mn e Zn na estrutura deste espinélio.

Pouco material tem sido publicado a respeito da decomposição catalítica do N_2O para fins aeroespaciais. Zakirov (ZAKIROV, 2001) apresentou resultados negativos com 48 diferentes catalisadores testados na decomposição do N_2O devido a alta temperatura atingida nos propulsores (1773 K). Dentre os catalisadores testados, os mais promissores foram: NiO/ZrO_2 , IrO_2/Al_2O_3 e Rh_2O_3/Al_2O_3 . As zeólitas e as sílicas sinterizaram durante os ensaios, os suportados em corderita não mantiveram temperatura constante, enquanto os

catalisadores impregnados com óxidos de níquel, cobalto e ferro reagiram com o suporte formando espinélios. Além disso, problemas relacionados à temperatura de ignição da reação foram observados. A temperatura de início de decomposição do N_2O empregando o óxido de níquel foi superior a 773 K, com o IrO_2 entre 673-723 K e ainda evaporou a fase ativa em torno de 1373 K, com o Rh_2O_3 a 523 K, mas se decompôs a 1373 K, restringindo o funcionamento do propulsor até o limite de temperatura de 1173 K ou 1273 K. Outro fator limitante encontrado por Zakirov foi o tempo de vida útil do catalisador. O de melhor desempenho (1% de Rh_2O_3/Al_2O_3) suportou 9 h de operação descontínua a 873 K e de 8 h e 20min a 973 K. O teste de desativação do catalisador realizado com 3% $Rh_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ a 1173 K apresentou uma vida útil de 1 h e 15 min.

Sendo assim, a busca por um catalisador para decomposição do N_2O para fins propulsivos e aplicação aeroespacial ainda continua. Portanto, neste trabalho, estamos propondo o emprego de catalisadores mássicos à base de cobalto e manganês, procurando obter pares redox, com estruturas tipo espinélio, baseando no material preparado por Kovanda, com pequenas modificações no procedimento de síntese, para aplicações na área aeroespacial.

2. OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de um catalisador mássico à base de óxidos de cobalto, manganês e alumínio, com estrutura do tipo espinélio, capaz de decompor espontaneamente o óxido nitroso (N_2O) em um propulsor de 2 N, em temperaturas inferiores a 773 K.

Os objetivos específicos são:

- Estudar diferentes metodologias de síntese para preparação dos catalisadores;
- Obter materiais catalíticos com variadas composições molares dos cátions: Co, Mn e Al para estudo da influência da composição molar na textura e na atividade do catalisador;
- Testar a atividade catalítica de todos dos materiais preparados e selecionar os catalisadores mais ativos na decomposição do N_2O ;
- Caracterizar os materiais a partir das técnicas de Adsorção de N_2 ; Difratomia de Raios X; Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS); Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES); Dessorção de N_2O a Temperatura Programada (TPD- N_2O) e Análises Termogravimétricas (DTG);
- Otimizar os parâmetros geométricos do leito catalítico para projeto de um micropropulsor 2 N para decomposição do N_2O ;
- Projetar e fabricar um micropropulsor de 2 N com uso do melhor catalisador selecionado;
- Avaliar os catalisadores no micropropulsor de 2 N.

3. PARTE EXPERIMENTAL

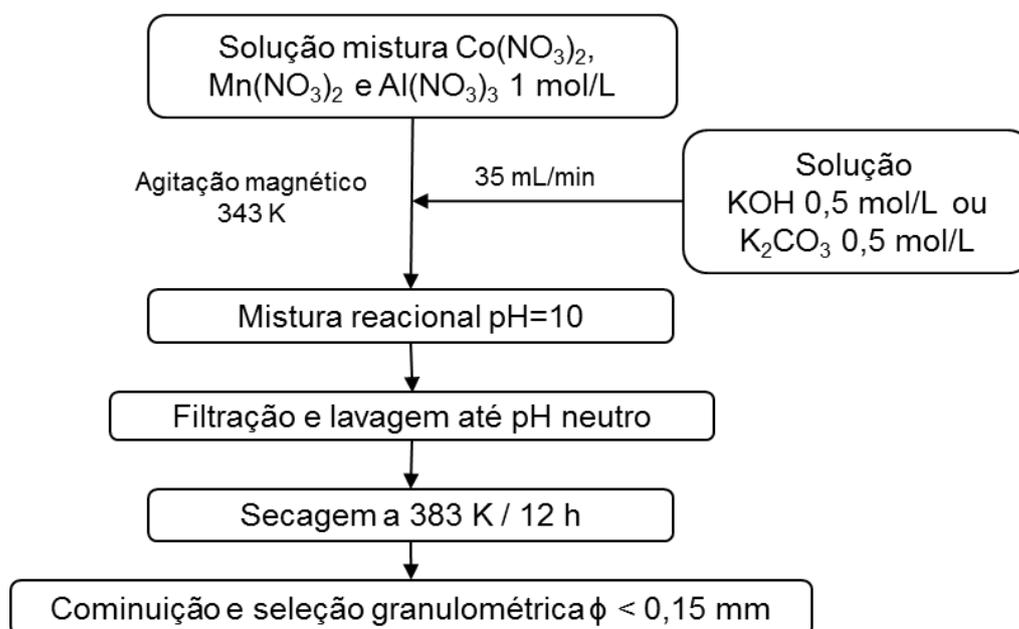
Primeiramente foram sintetizados óxidos duplos de cobalto e manganês pelo método da coprecipitação descrito no trabalho publicado de Mirzaei et al. (MIRZAEI et al., 2006) para definição do agente peptizante que forneceu extrudados com as mínimas condições de resistência mecânica para conduzir testes no reator catalítico. A seguir, foram preparados os óxidos mistos de cobalto, manganês e alumínio a partir de diferentes metodologias de síntese, sendo o método que apresentou material com propriedades físico-químicas e mecânicas mais eficazes para o emprego deste catalisador na decomposição catalítica do N_2O foi selecionado para sintetizar óxidos duplos de cobalto e manganês, cobalto e alumínio, manganês e alumínio e óxidos mistos contendo cobalto, manganês e alumínio, utilizando diferentes razões molares dos cátions contidos na composição do catalisador. Em seguida foi selecionado o catalisador com razão molar de melhor desempenho catalítico, o qual foi empregado na otimização das dimensões geométricas e confecção de um micropropulsor de 2 N.

3.1 Síntese dos catalisadores

3.1.1 Síntese por coprecipitação

O primeiro método de síntese foi baseado no trabalho de Mirzaei et al. (MIRZAEI; FAIZI; HABIBPOUR, 2006) representada pelo fluxograma na Figura 3.1.

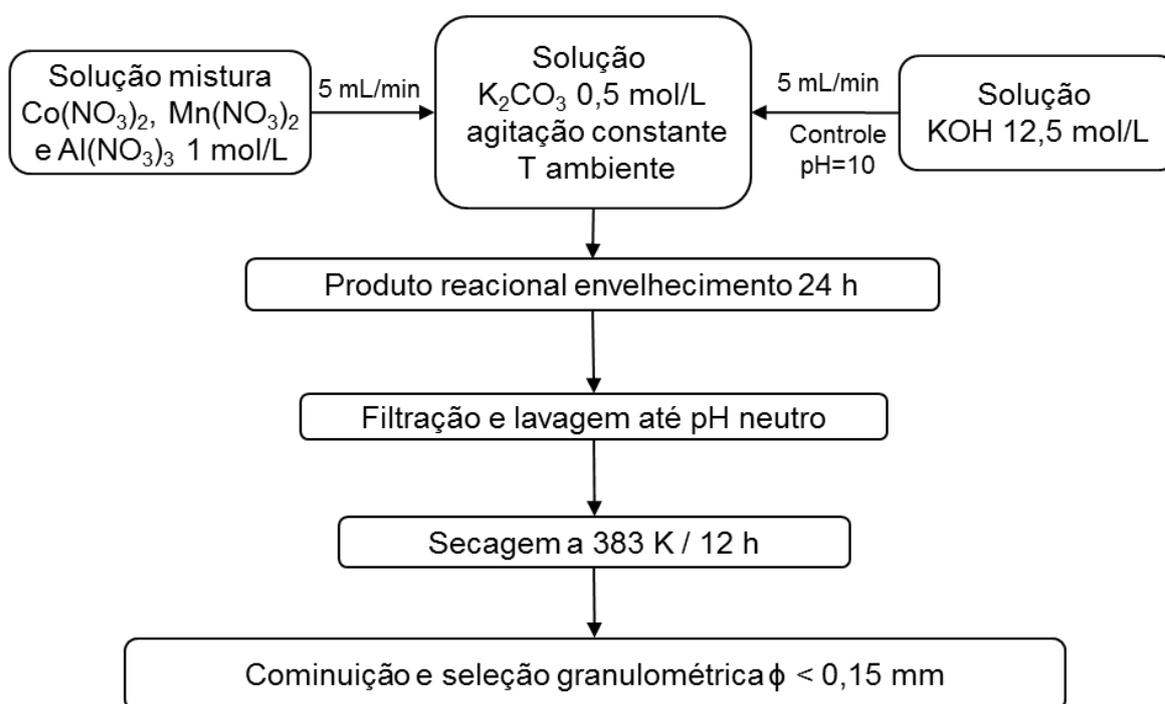
Figura 3.1 – Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do precursor de óxido misto Co:Mn:Al por coprecipitação pelo procedimento descrito por Mirzaei et al. (MIRZAEI et al.,2006).



As soluções de nitratos de cobalto, manganês e alumínio foram pré-misturadas obtendo uma solução de 1 mol/L contendo os íons metálicos. A solução foi homogeneizada em um béquer de 2 L, com auxílio de um agitador magnético. Após a homogeneização, foi adicionada uma solução 0,5 mol/L de hidróxido de potássio (KOH) ou solução 0,5 mol/L de carbonato de potássio (K_2CO_3), com auxílio de uma bomba peristáltica, a uma vazão de 35 mL/min. A temperatura da solução foi mantida em 343 K. Quando o pH da solução atingiu 10, a adição foi interrompida e a solução foi, então, filtrada a vácuo. O precipitado filtrado foi lavado com água destilada a 323 K até pH neutro. O sólido foi secado por 12 h em estufa a 383 K e cominuído a uma granulometria inferior a 0,15 mm. Os materiais assim obtidos foram nomeados empregando os prefixos CP(OH) ou CP(CO_3), dependendo do agente precipitante utilizado.

O segundo método de síntese foi baseado no trabalho publicado por Kovanda et al. (KOVANDA et al., 2006) cujas etapas operacionais estão representadas na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do precursor de óxido misto Co:Mn:Al por coprecipitação pelo procedimento descrito por Kovanda et al. (KOVANDA et al.,2006).



Inicialmente foi preparada uma solução de 1 mol/L contendo os íons metálicos (Co, Mn e Al) a partir de nitratos de cobalto, manganês e alumínio (Sigma-Aldrich), nas proporções molares desejadas, pré-misturados em um béquer de 1 L. Em outro béquer foi preparada uma solução de KOH 12,5 mol/L. No béquer reacional, com capacidade de 2 L, foi preparada uma solução de K_2CO_3 0,5 mol/L. A solução de KOH e a solução de nitratos foram adicionadas com auxílio de bombas peristálticas (Figura 3.3), a uma vazão de 5 mL/min, a temperatura ambiente, sob agitação constante, mantendo o pH em 10.

Figura 3.3 - Fotografia do aparato usado na síntese por coprecipitação dos precursores dos óxidos mistos procedimento Kovanda et al.

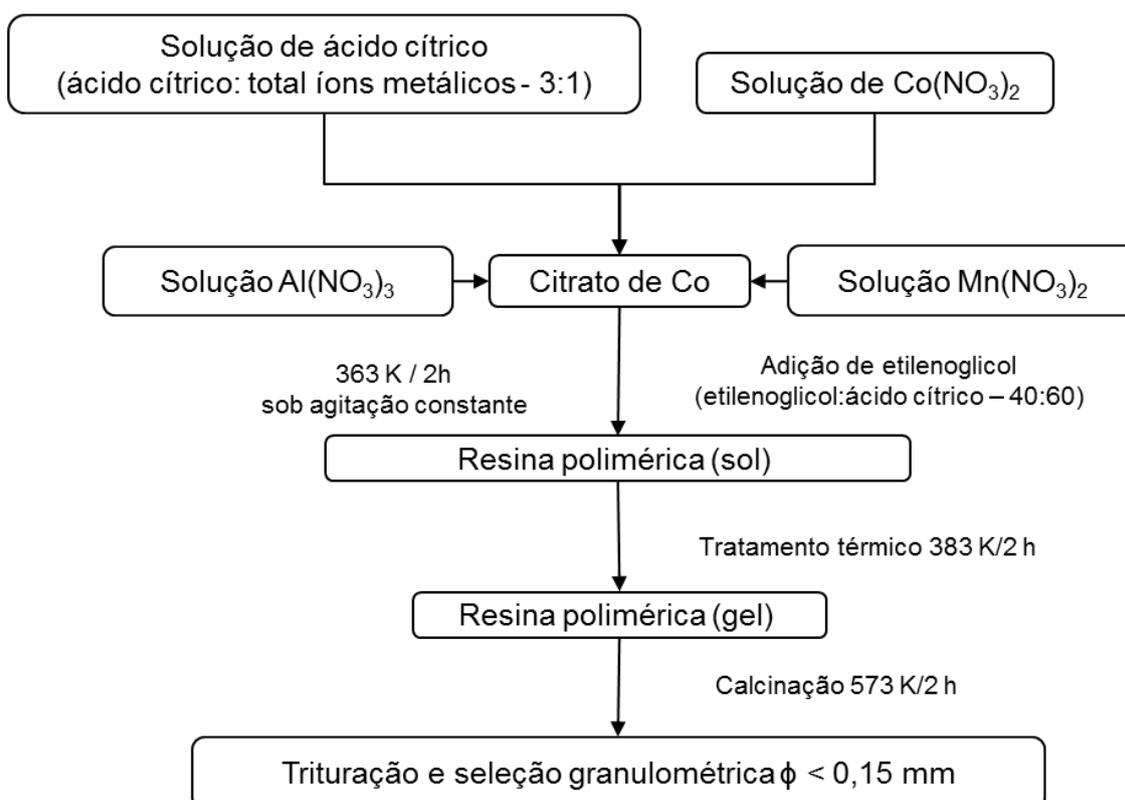


O precipitado formado permaneceu em envelhecimento por 24 h, seguido de filtragem a vácuo, lavagem com água deionizada a temperatura ambiente até pH neutro e secagem em estufa a 383 K, por 12 h. A amostra foi triturada e peneirada a uma granulometria inferior de 0,15 mm. Neste procedimento foram obtidos catalisadores de Co:Mn:Al nas razões molares 1:0:2; 0:1:2; 1:2:0; 2:1:0; 1:4:1 e 4:1:1 denominados 1Co2Al; 1Mn2Al; 1Co2Mn; 2Co1Mn; 1Co4Mn1Al e 4Co1Mn1Al, respectivamente.

3.1.2 Síntese por sol-gel

A metodologia de síntese adotada nesta etapa foi uma baseada no método descrito por Sales (SALES, 2008), substituindo o nitrato de cério por nitrato de manganês e adicionando nitrato de alumínio nesta metodologia conforme organograma da Figura 3.4.

Figura 3.4 – Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do precursor de óxido misto Co:Mn:Al por sol-gel pelo procedimento adaptado do descrito por Sales (Sales, 2008).



Assim, foram dissolvidos, em um béquer de 600 mL, ácido cítrico em água destilada sob agitação constante. Nesta mesma solução foi adicionado o nitrato de cobalto, em pequenas porções, até solubilização total do sal. Em seguida, foi adicionado, lentamente, o nitrato de manganês e o nitrato de alumínio. A razão molar do ácido cítrico e do total dos íons metálicos foi de 3:1, respectivamente. Completada a solubilização, foi acrescentado o etilenoglicol à solução, na razão mássica de etilenoglicol:ácido cítrico de 40:60. A solução foi aquecida a 363 K sob constante agitação e mantida nestas condições por 2 h, para evaporação da água e formação de um sol. O sol resultante foi acondicionado em cadinhos de porcelana (Figura 3.5A), os quais foram

colocados em uma estufa e mantidos a 383 K durante 7 dias. Após este período, houve a formação do gel. Em seguida, os cadinhos foram transferidos para um forno a 573 K e mantidos por 2 h (Figura 3.5B) para eliminação da matéria orgânica contida no produto. O produto foi, finalmente, triturado e moído a uma granulometria inferior a 0,15 mm. A denominação destes materiais foi precedida por SG, identificando a metodologia de síntese.

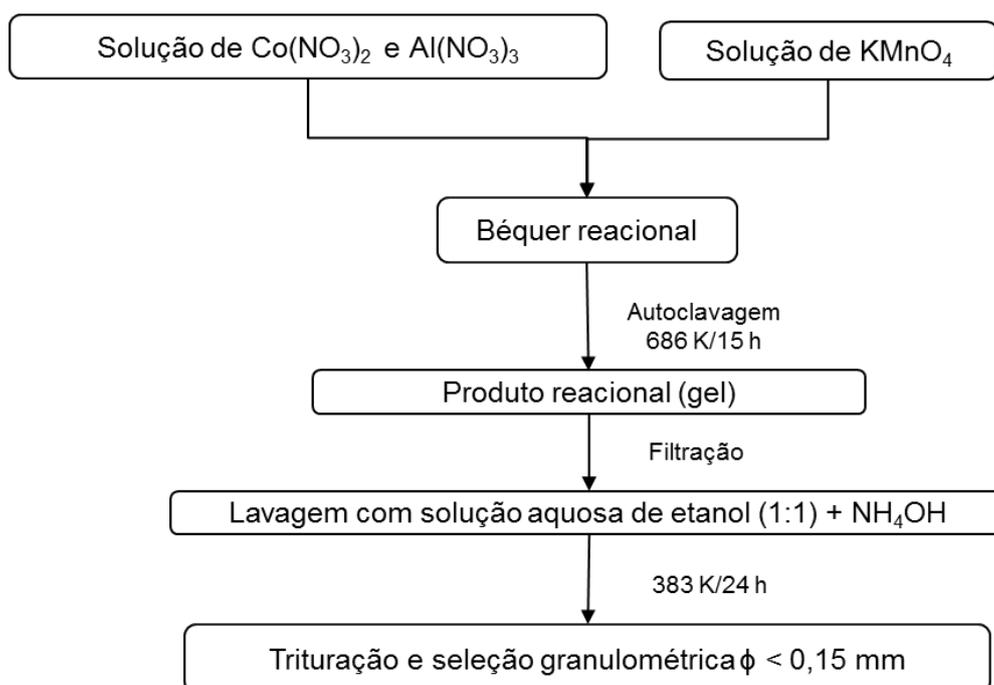
Figura 3.5 - Imagens do produto obtido pela síntese por sol-gel: (A) sol formado e (B) após tratamento a 573 K por 2 h.



3.1.3 Síntese por tratamento hidrotérmico

Foram adotados dois procedimentos para esta metodologia de síntese. O primeiro foi baseado no trabalho de Ahmed et al. (AHMED et al., 2013) acréscimo de nitrato de alumínio na solução de nitrato de cobalto conforme organograma da Figura 3.6.

Figura 3.6 – Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do precursor de óxido misto Co:Mn:Al por tratamento hidrotérmico pelo procedimento adaptado do descrito por Ahmed et al. (AHMED et al., 2013).



O objetivo do Ahmed et al. foi o de utilizar a estrutura do KMnO₄, modificando parcialmente a sua estrutura pela introdução do íon cobalto.

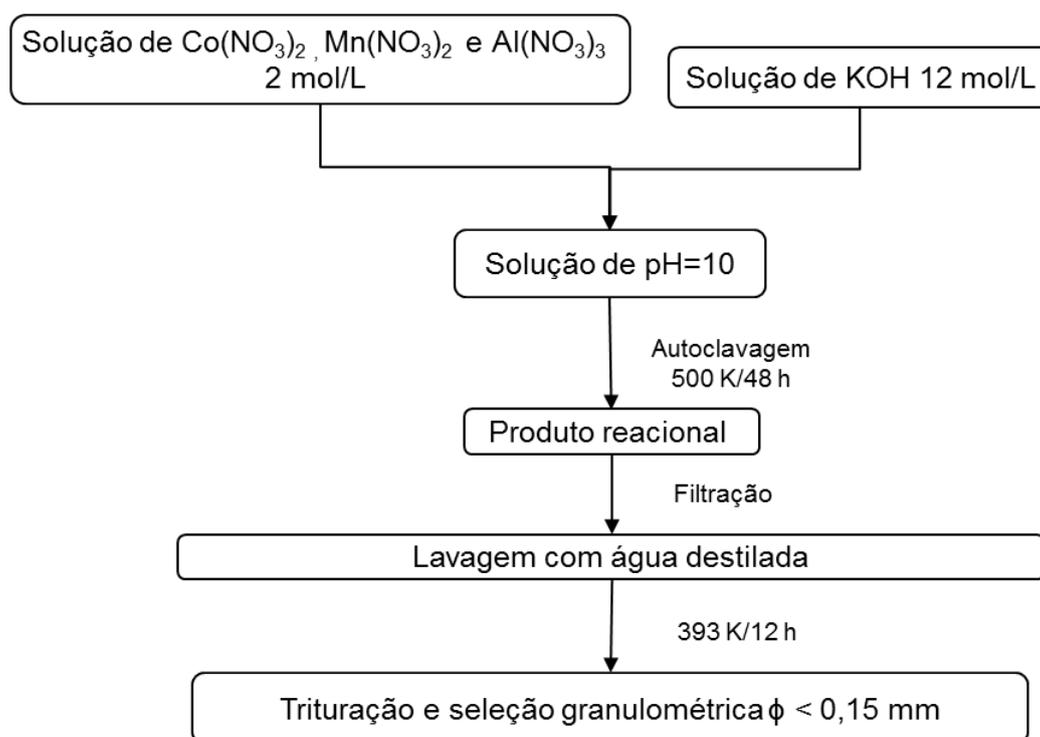
No presente trabalho, foram dissolvidos em água destilada nitratos de cobalto e de alumínio, bem como o permanganato de potássio nas razões molares dos cátions desejados. O produto foi transferido para uma autoclave e submetido a uma temperatura de 686 K por aproximadamente 15 h. Após este tempo, foi obtido um gel (Figura 3.7), o qual foi filtrado a vácuo. O precipitado foi lavado com 1 L de etanol em solução aquosa (1:1), contendo 10 mL de NH₄OH. O produto foi secado em estufa 383 K por 24 h e triturado a uma granulometria inferior a 0,15 mm. As amostras preparadas por esta metodologia foram identificadas pelo prefixo THA.

Figura 3.7 – Imagem do gel obtido após tratamento hidrotérmico.



No segundo procedimento cujas etapas da síntese estão indicadas no fluxograma da Figura 3.8, uma solução de 12 mol/L de KOH foi adicionada em um béquer contendo a solução 2 mol/L de nitratos dos íons metálicos de interesse, previamente dissolvidos em água até pH em torno de 10. O produto foi submetido à autoclavagem de 500 K por 48 h. O sólido foi filtrado a vácuo, lavado com água deionizada a temperatura ambiente até pH neutro. O sólido lavado foi secado em estufa a 393 K por 12 h e, cominuído a granulometria inferior a 0,15 mm. As amostras preparadas por esta metodologia foram identificadas pelo prefixo TH.

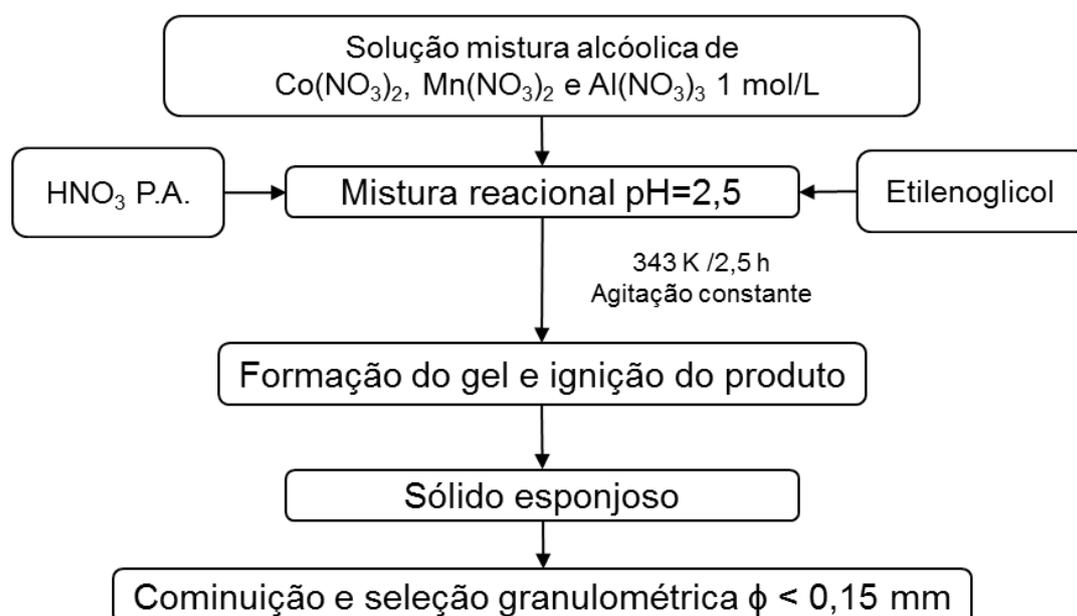
Figura 3.8 – Fluxograma demonstrativo das etapas de obtenção do precursor de óxido misto Co:Mn:Al por tratamento hidrotérmico pelo segundo procedimento.



3.1.4 Síntese por sol-combustão

Foi ainda empregada neste trabalho uma metodologia similar à utilizada por Leite (LEITE, 2011) em que, o autor utilizou soluções de nitrato de ferro e cobalto. Apesar de o procedimento ser descrito pelo autor como sendo “sol-gel”, acreditamos definir melhor esta metodologia, particular ao nosso caso, como sendo sol-combustão. As etapas de síntese estão representadas na Figura 3.9.

Figura 3.9 – Organograma demonstrativo das etapas de obtenção do precursor de óxido misto Co:Mn:Al por sol-combustão, procedimento adaptado do descrito por Leite (LEITE, 2011).



Nesta metodologia de síntese, todos os nitratos dos metais de interesse foram dissolvidos previamente em etanol P.A. 99,5%, obtendo uma solução alcóolica com 1 mol/L dos cátions. Após a homogeneização, foi adicionado à solução 6 mL de etilenoglicol e 10 gotas de ácido nítrico P.A. concentrado (64-66%), para ajuste do pH em 2,5. A temperatura foi elevada a 343 K sob agitação constante e mantida por cerca de 2,5 h. Neste ponto foi observada a redução do volume do líquido, seguida da ignição do produto, conforme ilustrado na Figura 3.10. O produto obtido apresentou um aspecto esponjoso, facilitando assim os processos de moagem e cominuição a uma granulometria inferior a 0,15 mm. Os materiais obtidos por esta metodologia foram identificados pelo prefixo SC.

Figura 3.10 – Imagem da ignição do produto preparado pela síntese por combustão do óxido misto de cobalto, manganês e alumínio.



3.2 Conformação dos catalisadores sintetizados

No presente trabalho foi empregada a metodologia de conformação dos pós pelo método de extrusão. Este método consiste no molhamento da superfície do pó para obter consistência e fluidez ao passar a pasta pela extrusora. Normalmente a água é utilizada como agente aglutinador, contudo podem também ser empregados alguns aditivos inorgânico ou orgânico, que atuam como ligantes, defloculantes ou plastificantes (KHOSROWSHAHI; SALEM, 2010). A pasta foi colocada no interior do pistão da extrusora, onde o material é forçado através de uma matriz, adquirindo a forma cilíndrica, determinada pelo bico de injeção. Diversas substâncias foram utilizadas como agentes aglutinadores: água destilada, solução aquosa de álcool polivinílico (4% m/m), solução aquosa de metassilicato de sódio (5% m/m), solução aquosa de goma arábica (5% m/m), goma arábica pura, solução aquosa de amido de milho (5%

m/m) e hidróxido de alumínio em meio básico (pH 8). Para estudo da conformação dos catalisadores, foram utilizados materiais obtidos pela síntese por coprecipitação baseado no trabalho de Mirzaei et al. (MIRZAEI et al., 2006) na composição molar 1:1:0 dos cátions Co:Mn:Al com uso da solução de KOH ou K_2CO_3 para obtenção dos produtos. Uma vez selecionado o agente aglutinante, os materiais obtidos pelas demais metodologias de síntese foram testados.

3.3 Tratamento térmico das amostras (calcinação)

Os materiais extrudados, após secagem em estufa, foram cortados em *pellets*, na forma de cilindros equiláteros, medindo 3 mm de diâmetro e comprimento. Em seguida, os *pellets* foram submetidos a um tratamento térmico ao ar, em ambiente estático, a 1173 K por 1 h, com patamares de 1 h nas seguintes temperaturas: 473 K, 553 K, 653 K e 1173 K, obedecendo sempre uma taxa de aquecimento de 1 K/min para as temperaturas de 473, 553 e 653 K e de 5 K/min para elevar a temperatura de 653 a 1173 K. Estes patamares foram pré-estabelecidos de acordo com os resultados obtidos pela análise termogravimétrica, respeitando os pontos onde houve maiores perdas de massa no precursor, perdendo 32,5% de massa até 643 K e 6,7% até 1098 K. Finalmente, os materiais que apresentaram maiores resistências mecânica e térmica, foram calcinados a 1173 K por 1 h, empregando taxa de aquecimento de 5 K/min (PEREIRA, 2014).

3.4 Avaliação catalítica

A avaliação catalítica dos materiais na decomposição do N_2O foi conduzida utilizando um teste catalítico conforme apresentado na Figura 3.11. Este aparato é composto, basicamente, por um sistema de distribuição, medição e de controle da vazão de N_2O , por um reator inserido em um forno elétrico bipartido e por um sistema de análise dos gases produzidos.

Figura 3.11 - Sistema para avaliação catalítica dos catalisadores composto por: (1) cilindro de N_2O , (2) regulador de pressão com aquecimento, (3) controlador de fluxo mássico, (4) forno tubular, (5) unidade de aquisição de temperaturas, (6) reator catalítico, (7) espectrômetro de massas. Em detalhe: o reator em funcionamento.



Os catalisadores foram avaliados em um reator de aço inoxidável de 15 mm de diâmetro interno e 60 mm de comprimento, carregado com cerca de 7 g do material catalítico. O reator foi inserido no forno elétrico disposto na posição horizontal. O fluxo do propelente foi ajustado com auxílio de um medidor

mássico de vazão, previamente calibrado para emprego com o N_2O . Nos testes preliminares foi empregada uma vazão mássica de 0,3 g/s de N_2O previamente aquecido a 303 K. O propelente foi injetado no reator aquecido a uma temperatura pré-ajustada. Foi monitorada a temperatura no leito catalítico em quatro pontos diferentes, empregando termopares do tipo S. Estes testes preliminares foram realizados para cada um dos catalisadores testados com temperaturas do forno iniciando em 523 K, sendo elevado em intervalos de 20 K até atingir a temperatura de decomposição catalítica do N_2O . Posteriormente, com base nos dados até então obtidos, foram efetuadas algumas modificações no sistema para operar com uma vazão de 1,65 g/s de N_2O , ou seja, nas condições reais de vazão no propulsor de 2 N. O reator foi redimensionado para 12 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento, carregado com diversos catalisadores cujas massas variaram de 7,9 g (1Co2Al) a 14,9 g (4Co1Mn1Al).

3.5 Caracterização dos catalisadores

Os óxidos preparados neste trabalho foram caracterizados, basicamente, por:

- Adsorção de nitrogênio, onde a área superficial específica dos materiais foi obtida empregando a isoterma BET em um aparelho da marca Micromeritics modelo ASAP 2020C, utilizando como adsorvente o N_2 na temperatura de 78K. Os materiais foram submetidos a tratamento térmico prévio sob vácuo a 573 K por 12 h;
- Difractometria de Raios X para identificação da estrutura cristalina dos catalisadores, empregando a técnica do pó em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo 6000, utilizando um monocromador de grafite e fonte $Cu\ \alpha$, 40 kV e 30 mA para os catalisadores do estudo de variação de composição e fonte de Mo e filtro Zn, 40 kV e 30 mA para avaliação da metodologia de síntese. A identificação das estruturas dos

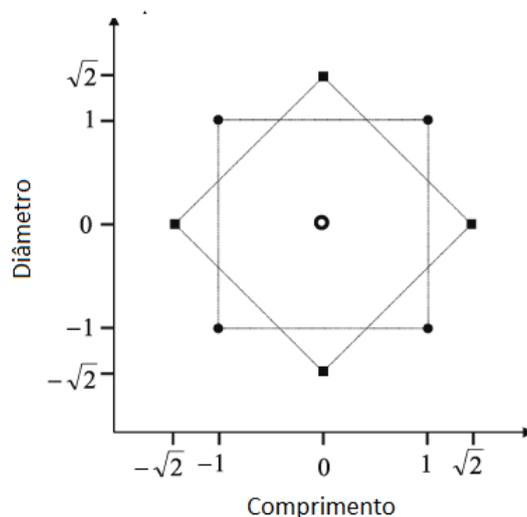
materiais foi realizada pelo método de Hanawalt, empregando as fichas ICDD PDF-2;

- Espectrometria de XPS para quantificação e identificação das espécies existentes na superfície dos materiais, empregando um espectrômetro fotoeletrônico de raios X da marca SPECS Phoibos 100, com detector 1D-DLD. Foi utilizada uma fonte não-monocromática de Al K α (1486,6 eV) a uma potência de 200 W;
- Espectrometria de Emissão Atômica para quantificação dos teores dos metais presentes nos catalisadores, usando um ICP-OES da marca Thermo Scientific, modelo iCAP-7000, na configuração radial para K, Mn, Co e axial para Al e detector CID;
- Dessorção a Temperatura Programada (TPD-N₂O) para identificar os sítios ativos na superfície dos catalisadores a partir da desorção de N₂O, empregando um equipamento da marca Quantachrome, modelo ChemBET-3000. Os materiais foram pré-tratados a 473 K sob fluxo de He por 1 h, saturados com N₂O a temperatura ambiente por 1 h. O N₂O fisissorvido foi removido a temperatura ambiente com fluxo de He por 2 h. As análises foram conduzidas elevando a temperatura de 303 a 923 K a 5 K/min;
- Termogravimetria, para estudo da transformação de fases dos materiais, empregando uma termobalança da marca Netzsch, modelo STA 449 Júpiter, com temperatura variando de 303 a 1173 K a 5 K/min em fluxo de ar sintético;
- A atividade catalítica foi medida em reator modular com vazão mássica de 0,3 g/s de N₂O, variando a temperatura do forno de 523 K até a temperatura de decomposição do N₂O, monitorando a temperatura no leito catalítico e a composição dos gases de exaustão através de um espectrômetro de massas quadrupolar da marca Netzsch modelo QMS403 D Aëolos. Posteriormente, os ensaios foram repetidos para vazão de 1,65 g/s.

3.6 Otimização do leito catalítico

O catalisador com melhor desempenho nos testes catalíticos com vazão mássica de 0,3 g/s de N₂O foi utilizado como material de referência para dimensionamento do leito catalítico do primeiro protótipo de micropropulor de empuxo 2 N. A otimização das dimensões geométricas do leito catalítico foi realizada através da metodologia de Planejamento de Experimentos do tipo estrela. A modelagem do processo efetuada através do método de superfícies de resposta, ajustando os modelos quadráticos a resultados experimentais, obtidos a partir de um planejamento fatorial. O fator de interesse estudado no planejamento foi a evolução da temperatura do catalisador durante a decomposição do N₂O na região próxima a saída do reator. A Figura 3.12 apresenta o projeto utilizado no planejamento dos experimentos.

Figura 3.12 - Representação do planejamento fatorial do tipo estrela.



As dimensões do leito catalítico (D e L) assim como seus respectivos níveis x e y do planejamento fatorial estão representados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Planejamento de experimentos para otimização do leito catalítico para o protótipo do micropropulsor de 2 N.

experimento	x	y	D (mm)	L (mm)
1	$-\sqrt{2}$	0	12	70
2	-1	-1	10	80
3	-1	1	14	80
4	0	$-\sqrt{2}$	9	100
5	0	0	12	100
6	0	0	12	100
7	0	0	12	100
8	0	$\sqrt{2}$	15	100
9	1	-1	10	120
10	1	1	14	120
11	$\sqrt{2}$	0	12	130

Assim, foram confeccionados reatores modulares (Figura 3.13) nas dimensões geométricas conforme Tabela 3.1, através dos quais foram efetuados os ensaios par verificar a evolução da temperatura e associá-la a atividade catalítica dos materiais

Figura 3.13 – Imagem dos módulos dos reatores descritos pelo planejamento de experimentos com detalhe no centro para montagem do reator fixado por flanges.



A temperatura do leito catalítico foi monitorada através de termopares fixados a 5 mm de cada uma das extremidades do reator. O planejamento foi realizado no teste catalítico apresentado na Figura 3.5. A temperatura do forno foi ajustada para 873 K e a vazão mássica em 1,65 g/s. Foi monitorada a temperatura na saída do reator com auxílio de um termopar do tipo S e o sinal do $m/z = 44$ no espectrômetro de massas.

3.7 Projeto e Fabricação do propulsor de 2 N

Empregando o programa CEA NASA 2004 e fixando a pressão na câmara (P_c) foi definida em 500 kPa, a pressão ambiente (P_s) em 96 kPa e a temperatura (T) adiabática de decomposição do N_2O em 1890 K e a aceleração da gravidade (g) em $9,81 \text{ m/s}^2$, foi calculada a razão de expansão (ϵ) da tubeira em 1,4267, a velocidade característica de exaustão (c^*) em 1097 m/s, o coeficiente de empuxo (C_F) em 1,1049, e o impulso específico (I_{sp}) nas condições especificadas em 123,5 s.

A partir destes dados foram, também calculadas as dimensões do motor, a saber: área da garganta (A_t), diâmetro da garganta (D_t), área da tubeira (A_s), diâmetro da tubeira (D_s), utilizando as seguintes equações:

$$A_t = \frac{F}{C_F \cdot P_c} = 3,6 \text{ mm} \quad (3.1)$$

$$D_t = \sqrt{\frac{A_t \cdot 4}{\pi}} \cong 2,1 \text{ mm} \quad (3.2)$$

$$A_s = \epsilon \cdot A_t = 5,1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \quad (3.3)$$

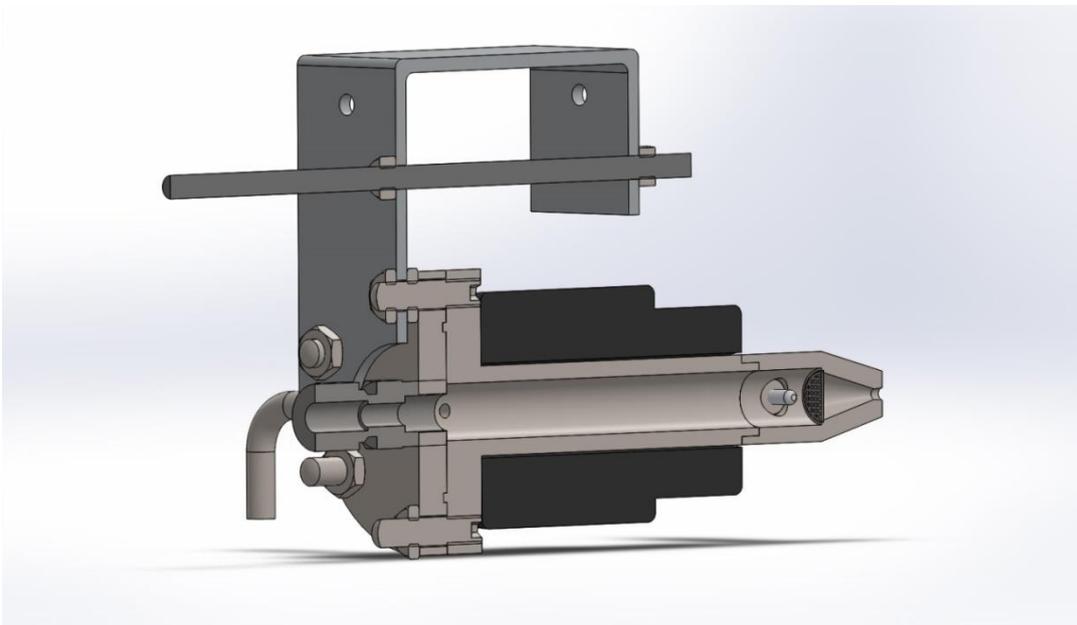
$$D_s = \sqrt{\frac{A_s \times 4}{\pi}} = 2,55 \text{ mm} \quad (3.4)$$

A vazão mássica foi calculada pelo rearranjo da Equação 1.1.

$$\dot{m} = \frac{F}{I_{sp} * g} = \frac{2}{123,5 * 9,81} = 1,65 \text{ g/s} \quad (3.5)$$

A Figura 3.14 apresenta o projeto do propulsor para decomposição do N₂O com empuxo teórico de 2 N. Nesta figura, o motor se encontra envolto por uma resistência elétrica para aquecimento do leito catalítico necessário para ignição da reação. Nas extremidades, próximas a tubeira e ao injetor, pode-se observar as conexões para tomadas de pressão e temperatura do sistema.

Figura 3.14 - Imagem computacional em corte do propulsor de 2 N para monopropelente N₂O com flange adaptada para uso em bancada móvel.



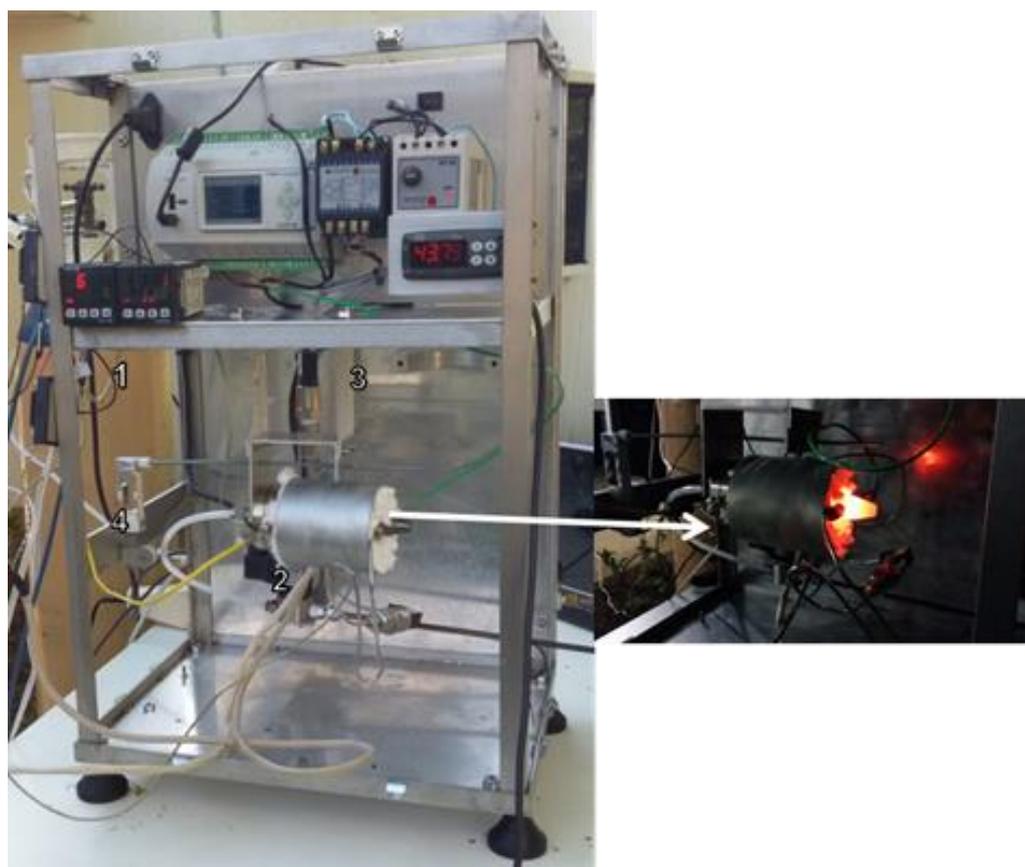
3.8 Testes em Propulsor de 2 N

Os ensaios foram efetuados em uma bancada de testes para propulsores, já existente no LCP. Esta bancada, é mostrada na Figura 3.15, sendo constituída, basicamente, pelo sistema de alimentação, propulsor e uma balança de empuxo, fabricada com lâminas flexíveis, munida de célula de carga. O controle e a aquisição de dados foram realizados com auxílio de um módulo de aquisição e registro de dados da marca Novus modelo FieldLogger, ajustado para tomadas de pressões de câmara e de injeção, temperatura do leito catalítico e empuxo.

As dimensões do leito catalítico foram estabelecidas experimentalmente, como sendo diâmetro de 12 mm e comprimento de 105 mm, para uma vazão mássica de 1,65 g/s de N_2O , otimizando assim, o tempo de residência do gás no leito catalítico e a quantidade de catalisador no sistema suficiente para promover uma decomposição completa do propelente.

O micropropulsor de 2 N foi carregado com 14 g do catalisador 4Co1Mn1Al. O leito catalítico foi aquecido a 873 K com uma resistência elétrica. Foram efetuados ensaios compostos de um tiro contínuo de 10 segundos e de uma série de tiros pulsados de 5 segundos em intervalos de 5 segundos.

Figura 3.15 – Bancada de teste para propulsores composta por: um cilindro de propelente (1), um regulador de pressão, um controlador de vazão mássica, uma eletroválvula (2), balança de empuxo (3) munida de célula de carga (4), um módulo de aquisição e registro de dados (4). Em detalhe: o motor em funcionamento.



O detalhe da Figura 3.15 mostra a fotografia do propulsor 2 N carregado com catalisador $4\text{Co}1\text{Mn}1\text{Al}$ em funcionamento. Para comparar os resultados obtidos com este catalisador, decidiu-se realizar testes adicionais com um catalisador tradicionalmente empregado na reação de decomposição do N_2O , a saber, o sistema catalítico $5\% \text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este ensaio foi realizado nas mesmas condições dos testes realizados para $4\text{Co}1\text{Mn}1\text{Al}$ com propulsor de 2 N carregado com 7,5 g do catalisador $5\% \text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram estudadas diferentes metodologias de síntese para obtenção dos óxidos de Co, Mn e Al. Uma vez determinada a metodologia, variou-se a razão molar dos cátions metálicos Co, Mn e Al para definir a melhor composição do catalisador para decomposição do N_2O . Todos os materiais obtidos foram, previamente, avaliados cataliticamente e caracterizados pelas técnicas de análises por Adsorção de N_2 , por Difractometria de Raios X, por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente e por Dessorção de N_2O a Temperatura Programada. O catalisador com melhor desempenho foi posteriormente usado na otimização, fabricação e projeto de um micropropulsor de 2 N para decomposição do monopropelente N_2O . Em seguida, foram efetuados os testes no propulsor, monitorando o empuxo, a pressão e a temperatura no sistema e, ainda, analisando o impulso específico (I_{sp}) e a velocidade característica (C^*) e comparando com os resultados apresentados pelo catalisador 5% Rh_2O_3/Al_2O_3 , usado por Zakirov (Zakirov, 2001), tradicionalmente empregado na decomposição do N_2O .

4.1 Estudos para seleção da metodologia de síntese

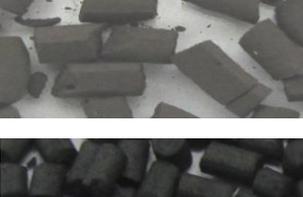
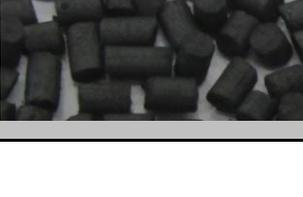
Foram estudadas diferentes metodologias de síntese dos óxidos mistos, a saber: a técnica da coprecipitação, do tratamento hidrotérmico, do sol-gel e do sol-combustão. Todos os produtos obtidos foram submetidos à conformação com uso de diversos agentes aglutinantes. Somente os materiais conformáveis, que apresentaram resistência mecânica suficiente para serem utilizados em testes no micropropulsor, foram escolhidos para dar continuidade ao trabalho. Como agentes aglutinantes, foram estudadas as seguintes soluções:

metassilicato de sódio 5%, hidróxido de alumínio 4%, álcool polivinílico 4%, goma arábica 5%, goma arábica pura, amido de milho 5% e água destilada.

Por ser uma metodologia tradicionalmente utilizada, a síntese por coprecipitação, publicada por Mirzaei et al. foi selecionada para obter materiais para estudo do agente aglutinante. Por utilizar apenas uma solução, KOH ou K_2CO_3 , para precipitar o composto desejado, esta metodologia permite obter materiais com texturas diferentes dependendo da solução empregada na síntese.

Os cátions de metais de interesse na reação de decomposição do N_2O são o Co e Mn, os quais possuem pares redox Co^{2+}/Co^{3+} e Mn^{3+}/Mn^{4+} , o óxido de alumínio é usado na composição apenas para conferir resistência mecânica ao material. Portanto, o foco inicial da pesquisa foi referente às propriedades dos catalisadores à base de óxido duplo de cobalto e manganês na proporção 1:1 de Co:Mn para estudo da influência destes dois cátions metálicos na resistência mecânica e textura dos extrudados.

Tabela 4.1 – Aspecto e considerações sobre os extrudados de óxidos mistos moldados com diferentes agentes aglutinantes

<i>Agente aglutinante</i>	<i>Imagens</i>	<i>Observações</i>
Metassilicato de sódio 5%		Segregação durante a extrusão.
Hidróxido de alumínio 4%		Extrudados com resistência mecânica muito baixa se desfazendo durante carregamento do leito catalítico.
Álcool polivinílico 4%		Extrudados com aparência plástica. Resistência mecânica aceitável.
Goma arábica 5%		Segregação do líquido e do pó durante o processo de extrusão. Material não conformável.
Goma arábica pura		Alta resistência mecânica de difícil corte na posição axial do extrudado.
Amido de milho 5%		Extrudado com baixa resistência mecânica que se fragmenta durante processo de carregamento do leito catalítico.
Água destilada		Extrudados com boa resistência mecânica para carregamento no leito catalítico.

A Tabela 4.1 apresenta algumas imagens e as observações notadas na textura do material final, empregando os diferentes agentes aglutinantes.

Foram descartados todos os agentes que propiciaram a segregação dos materiais e aqueles cuja resistência mecânica eram impróprias para carregamento no leito catalítico. Assim, somente a goma arábica pura, a solução de álcool polivinílico 4% e água destilada foram selecionados como agentes aglutinantes.

Foi constatado que somente os materiais sintetizados com uso de KOH como agente precipitante foram conformáveis com água destilada. Os materiais preparados somente com K_2CO_3 como agente precipitante, sofreram colapso dos extrudados durante o processo de calcinação. Este fato foi elucidado pela análise termogravimétrica do material, onde se observa uma grande perda de massa (33,8%) na transformação do $CoCO_3$ em Co_3O_4 com grande liberação de CO_2 em torno de 643 K. Sendo assim, para evitar tal fenômeno, foi reduzida a taxa de aquecimento para 1 K/min e criados dois patamares de temperaturas, de 553 K e 653 K, mantidos durante 60 min. cada. Estas condições mais brandas tornaram menos energética a liberação do CO_2 , evitando assim o colapso da estrutura do material. Como a perda de massa é menor (6,6%) na faixa de temperatura entre 653 a 1173 K, foi empregada uma taxa de aquecimento de 5 K/min com patamar final de 60 min em 1173 K.

Os agentes aglutinantes selecionados (álcool polivinílico 4%, goma arábica pura e água destilada) foram utilizados para conformar os materiais das demais metodologias sínteses. Mantendo a mesma composição molar, 1:1 de Co:Mn, foram obtidos os seguintes materiais: sol-combustão (SC11CoMn); tratamento hidrotérmico (THA11CoMn); sol-gel (SG11CoMn), além da metodologia já empregada de Mirzaei et al. (MIRZAEI et al., 2006) com uso da solução de KOH, $(CP(OH)_{11}CoMn)$, e da solução de K_2CO_3 , $(CP(CO_3)_{11}CoMn)$. Todos estes materiais foram calcinados e submetidos à análise de Adsorção de N_2 .

A Tabela 4.2 apresenta os resultados de medidas de superfície específica dos materiais obtidos pelas diversas técnicas de síntese na razão molar de 1:1:0 dos metais Co:Mn:Al, respectivamente, após calcinação a 1173 K. Todas as amostras apresentam baixa área específica, característico dos materiais calcinados a altas temperaturas.

Tabela 4.2 - Resultado de medidas de área de superfície específica de amostras utilizando diferentes agentes aglutinantes.

Agente peptizante Amostras	<i>Água destilada</i>	<i>Álcool polivinílico 4%</i>	<i>Goma arábica pura</i>
	<i>Área específica da superfície (m²/g)</i>		
CP(OH)11CoMn	1,8	1,8	0,3
CP(CO₃)11CoMn	-	3,2	0,7
SC11CoMn	-	0,8	0,2
THA11CoMn	-	4,5	0,9
SG11CoMn	-	0,8	0,3

Observando os resultados apresentados pelos materiais calcinados na Tabela 4.2, podemos notar que o uso da goma arábica pura como agente aglutinante foi nefasto à estrutura do catalisador, reduzindo drasticamente a área superficial dos materiais. Vale lembrar que os materiais aglutinados com solução aquosa de álcool polivinílico 4% não apresentaram resistência mecânica satisfatória, uma vez que, os mesmos se fragmentam facilmente após a calcinação, gerando pó. As técnicas do sol-gel e do sol-combustão, não possibilitaram a obtenção de materiais conformáveis com uso de água destilada, uma vez que, estas técnicas formam óxidos dos metais antes da etapa da conformação. A síntese por tratamento hidrotérmico (THA11CoMn)

produz um material altamente cristalino em formato de agulhas visível a olho nu que reduz a plasticidade do material, dificultando a sua moldagem. Portanto, as metodologias de síntese que permitiram obter materiais conformáveis com uso de água destilada como agente peptizante foram: a coprecipitação, baseado no trabalho de Kovanda et al. (KOVANDA et al., (2006); de Mirzaei et al. (MIRZAEI; FAIZI; HABIBPOUR, 2006) empregando KOH como agente precipitante e a metodologia de tratamento hidrotérmico de prefixo TH.

Baseando-se no trabalho de Kovanda et al. (KOVANDA et al., 2006), cujo maior desempenho da atividade catalítica para reação de decomposição de N_2O foi obtido para a composição 4:1:1 dos cátions metálicos Co:Mn:Al, foram sintetizados materiais com esta composição por meio das metodologias previamente determinadas. A Tabela 4.3 apresenta a área específica e o teor de metais nos materiais obtidos pelas metodologias de coprecipitação usada por Kovanda et al. (KOVANDA et al., 2006), e Mirzaei et al. (MIRZAEI et al., 2006), bem como por tratamento hidrotérmico, conformados com água destilada. Observa-se que as áreas específicas destes materiais possuem valores semelhantes. Segundo Pereira (PEREIRA, 2014), os materiais com maiores resultados de resistência mecânica são aqueles que apresentam menores áreas específicas. E isto ocorre provavelmente devido ao fato das menores áreas específicas resultarem em maior área de contato entre as partículas favorecendo maior resistência mecânica aos pellets.

No entanto, a análise de ICP-OES demonstra diferença na quantidade dos metais existentes em cada material, evidenciando que, diferentes metodologias de síntese promovem a obtenção de materiais com propriedades distintas.

Tabela 4.3 - Concentração dos íons K, Co, Mn e Al obtidos pela análise em ICP-OES e resultado das medidas de área específica.

Catalisador	Área específica (m ² /g)	Concentração dos íons por ICP (%)			
		Co ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O
CP(OH)411CoMnAl	7,90	65,5	15,9	6,4	12,1
4Co1Mn1Al	6,60	62,7	14,9	6,2	16,2
TH411CoMnAl	7,27	51,5	11,2	2,2	35,1

Os íons metálicos Co, Mn e Al da amostra obtida pela síntese por tratamento hidrotérmico apresentaram menores teores uma vez que, há um aumento significativo da quantidade de K presente. Possivelmente, devido à insuficiência no procedimento de lavagem do produto reacional.

Estas diferenças nos teores dos íons Co, Mn, Al e K dos catalisadores apresentada na Tabela 4.3, podem ser confirmadas pela análise de Difratomia de Raios X (Figura 4.1). A partir dos picos de intensidade relativos a 100% e 30% das amostras, ou seja, 2θ de 13 a 18°, e aplicando o método Hanawalt, os picos obtidos foram atribuídos a um dos compostos catalogados na biblioteca de fichas cristalográficas da ICDD.

Comparando os difratogramas das 3 (três) amostras apresentados na Figura 4.1, verificou-se, claramente, o deslocamento das intensidades relativas 100% e 30%. Estes deslocamentos de 2θ , permitiram identificar que há diferença quanto à fase predominante de cada uma das amostras confirmadas quando comparados os parâmetros de rede cristalina de cada um destes, conforme Tabela 4.4.

Figura 4.1 - Difratomogramas de Raios X das amostras CP(OH)411CoMnAl, 4Co1Mn1Al e TH411CoMnAl realizada com fonte de radiação Mo K α , filtro de Zn na faixa de 2 θ de 13 a 19°.

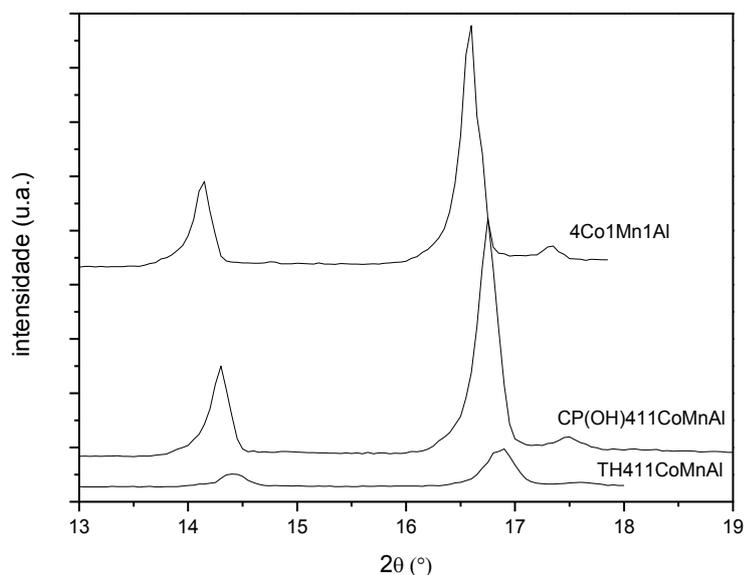


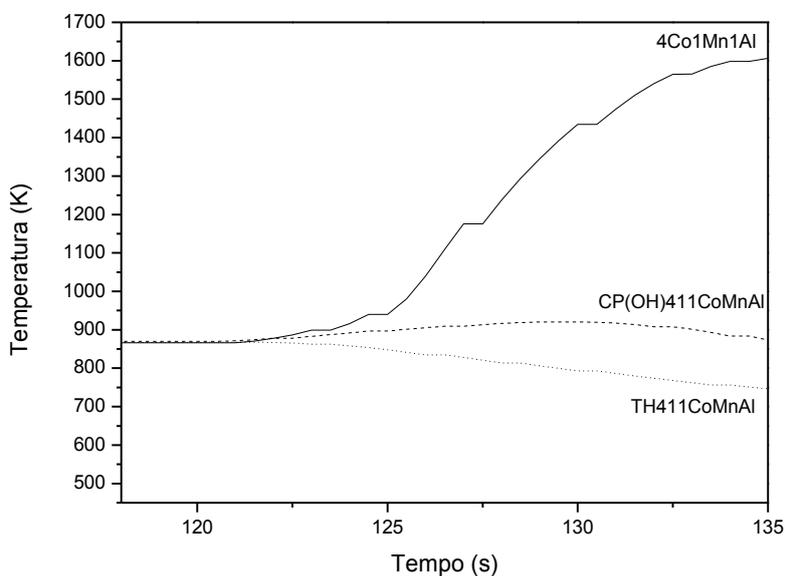
Tabela 4.4 - Parâmetros de rede cristalina calculados das amostras de catalisadores e comparação com as fichas ICDD-PDF2 da fase predominante.

Amostra	Ficha ICDD-PDF2 da fase predominante	Fase predominante	Sistema cristalino	Parâmetros de rede	
				Experimental (Å)	Ficha JCPDS (Å)
				<i>a</i>	<i>a</i>
CP(OH)411CoMnAl	01-070-0753	CoAl ₂ O ₄	cúbico	8,093	8,095
4Co1Mn1Al	01-080-1544	CoCo ₂ O ₄	cúbico	8,160	8,155
TH411CoMnAl	00-051-0041	Co ₆ Al ₂ O ₁₁	desconhecido	<i>d</i> = 2,41	<i>d</i> = 2,43
				<i>d</i> = 2,83	<i>d</i> = 2,82

Apesar de todos os materiais terem formado estruturas do tipo espinélio, somente a síntese por coprecipitação baseada no trabalho de Kovanda e colaboradores (KOVANDA et al, 2006), permitiu obter espinélio Co_3O_4 como fase predominante.

Submetendo-se estes materiais à avaliação catalítica (aparato da Figura 3.5) com uso de vazão mássica de 1,65 g/s, reator de diâmetro 12 mm e comprimento 100 mm carregado com aproximadamente 14 g do catalisador, monitorou-se o gás de saída em um espectrômetro de massas pelo sinal do $m/z = 44$ e determinou-se as temperaturas mínimas de ignição (Figura 4.2) para cada uma das amostras.

Figura 4.2 - Curvas de temperatura em função do tempo para determinação da temperatura de ignição do catalisador com menor tempo de indução.



Na curva apresentada pela Figura 4.2, foi constatado que a temperatura mínima de ignição do catalisador 4Co1Mn1Al foi de 873 K. Nesta temperatura nas condições testadas, os demais catalisadores não ignitaram. O catalisador CP(OH)411CoMnAl ignitou na temperatura de 923 K, enquanto o TH411CoMnAl não apresentou atividade na decomposição do N₂O, mesmo quando a temperatura do sistema foi elevada para 1023 K. Assim, a ordem de decomposição do N₂O neste caso, foi determinada pela temperatura de ignição de cada catalisador como sendo:



Assim, a metodologia de síntese por coprecipitação com uso de dois reagentes precipitantes, KOH e K₂CO₃ (KOVANDA et al.,2006), foi aquela que gerou materiais com melhor desempenho catalítico e portanto, sendo escolhida como a metodologia de síntese para continuar o estudo.

4.2 Estudos para escolha da composição molar dos cátions metálicos

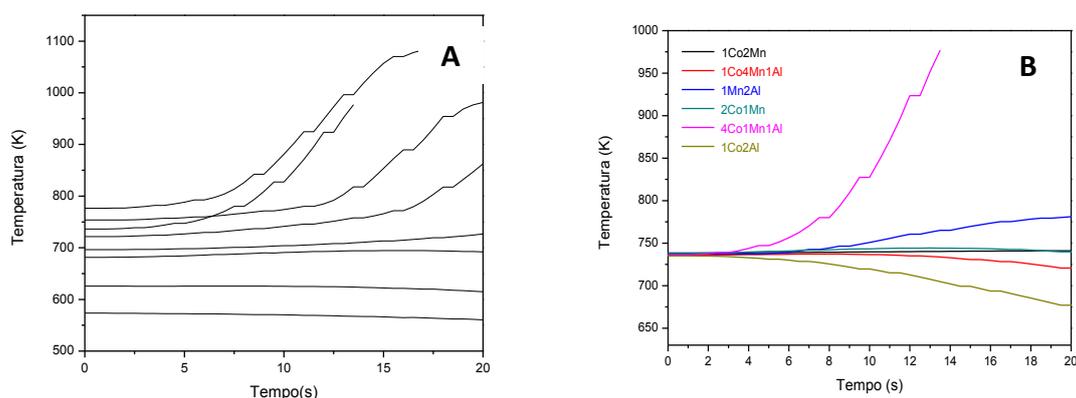
Definida a metodologia de síntese a ser empregada para obtenção dos catalisadores para decomposição do N₂O como sendo o método de coprecipitação baseado no trabalho de Kovanda et al., foram estudadas, a seguir, as diferentes razões molares dos cátions metálicos. Para tanto, foram utilizadas as razões molares de 1:2:0, 0:1:2, 1:2:0, 2:1:0, 1:4:1 e 4:1:1 dos metais Co:Mn:Al. Os materiais receberam códigos de identificação de acordo com a razão molar e seus respectivos metais como sendo: 1Co2Al, 1Mn2Al, 1Co2Mn, 2Co1Mn, 1Co4Mn1Al e 4Co1Mn1Al. Todos os materiais obtidos, a exemplo do estudo para escolha da metodologia, foram submetidos à avaliação da atividade catalítica e às demais técnicas de caracterização. Uma vez que a

metodologia de síntese adotada forma compostos de estrutura de hidrotalcitas, foram acrescentadas outras técnicas de caracterizações, como a Termogravimetria, Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X e Dessorção de N₂O a Temperatura Programada.

4.2.1 Avaliação Catalítica

Os catalisadores com diferentes razões molares, a saber: 1Co2Al, 1Mn2Al, 1Co2Mn, 2Co1Mn, 1Co4Mn1Al e 4Co1Mn1Al, foram submetidos a testes catalíticos empregando um fluxo mássico de 0,3 g/s de N₂O, um reator com leito catalítico com dimensões de 15 mm de diâmetro interno e 60 mm de comprimento, conforme aparato apresentado na Figura 3.5. As curvas de temperatura em função de tempo representadas na Figura 4.3 apresentam os resultados para estes catalisadores.

Figura 4.3 - Curvas de temperatura em função do tempo para determinação da temperatura de início de decomposição do N₂O com catalisador 4Co1Mn1Al (A) e escolha do catalisador com menor tempo de indução (B).



Primeiramente foi escolhido o material 4Co1Mn1Al para determinação da temperatura mínima para ignição da reação. A curva da Figura 4.3A obtida com material 4Co1Mn1Al, mostra que a resposta catalítica inicia a partir de 673 K. Porém, em temperaturas superiores, o tempo de indução da reação diminui, portanto, fixou-se a temperatura em 733 K para acompanhar o tempo de indução de cada um dos catalisadores sintetizados (Figura 4.3B).

Mesmo assim, somente o material 4Co1Mn1Al apresentou evolução mais significativa da temperatura a 733 K e vazão de 0,3 g/s (Figura 3.4B). Sendo, portanto, escolhido para definição dos demais parâmetros de estudos e testes. Entretanto, os demais catalisadores foram caracterizados para verificar as diferenças existentes em cada um destes materiais.

4.3 Caracterização dos catalisadores

4.3.1 Análises das áreas superficiais específicas

A Tabela 4.5 apresenta os resultados de área específica obtidos para os catalisadores com diferentes razões molares de Co, Mn e Al. Podemos verificar que, excetuando os materiais com maiores concentrações de Al (1Co2Al e 1Mn2Al), todos os outros materiais apresentaram baixos valores de área específica, característica de materiais calcinados a altas temperaturas, devido à contração dos poros.

Tabela 4.5 - Área específica dos catalisadores sintetizados com diferentes razões molares de Co:Mn:Al

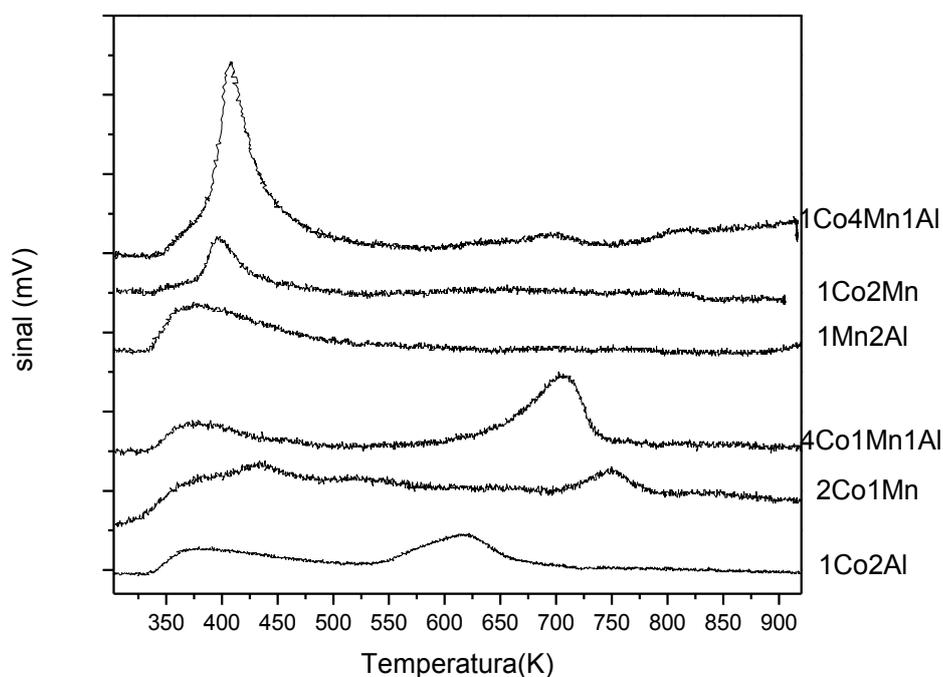
Catalisador	Área específica (m ² /g)
1Co2Al	82,54
2Co1Mn	8,37
4Co1Mn1Al	6,60
1Co4Mn1Al	7,49
1Co2Mn	2,79
1Mn2Al	58,10

4.3.2 Dessorção de N₂O a temperatura programada

Para verificar as diferenças apresentadas na avaliação catalítica foi utilizada a técnica de Dessorção de N₂O na superfície do catalisador a temperatura programada (TPD-N₂O).

As curvas são bem distintas e podem ser divididas, basicamente, em duas regiões de dessorção, uma na faixa entre 350 e 500 K e outra na faixa de 550 a 800 K. O catalisador 4Co1Mn1Al, mostrou maior intensidade de dessorção na região de 550 a 800 K, conforme apresentado na Figura 4.4.

Figura 4.4 - TPD-N₂O para os materiais catalíticos de diferentes composições molares dos cátions metálicos Co, Mn, Al.



Ao observar atentamente os perfis das curvas de desorção, podemos dividi-los de acordo com os seus comportamentos em dois grupos distintos: os catalisadores com dois picos de desorção e catalisadores com apenas um pico de desorção. Analisando a composição molar destes materiais, as amostras 1Co4Mn1Al, 1Co2Mn e 1Mn2Al apresentam um único pico na região de temperatura entre 350 e 500 K, enquanto os catalisadores com picos nas duas regiões de temperatura são o 4Co1Mn1Al, 2Co1Mn e 1Co2Al. Estes resultados levam à conclusão de que o aumento da concentração de Co nas amostras faz com estas apresentem picos nas duas regiões de temperatura.

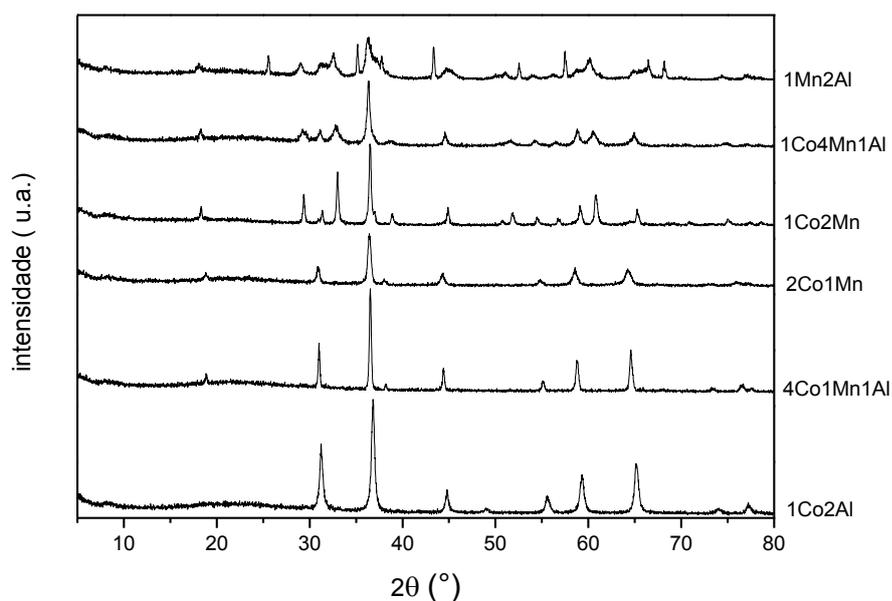
Karásková et al. (KARÁSKOVÁ; OBALOVÁ; KOVANDA, 2011) verificaram que catalisadores do tipo Co:Mn:Al, contendo íons K ou Na possuem dois tipos de

O₂ adsorvidos. Um proveniente do gás O₂ e outro da dissociação da molécula de N₂O. Em análise de TPD-O₂ realizada com auxílio de um espectrômetro de massas, os autores detectaram uma dessorção próxima a 388 K, correspondente à espécie de oxigênio fracamente ligada ao catalisador, pré-existente na sua superfície, e outra ocorrida acima de 523 K, originária do oxigênio adsorvido durante a reação de decomposição de N₂O. Com base nestes resultados foi observada a existência destes dois tipos de oxigênio nos materiais analisados. Enquanto catalisadores com maior concentração de cobalto possuem os dois tipos de oxigênio, as amostras com maior concentração de manganês possuem maior quantidade de oxigênio fracamente adsorvido. O catalisador 4Co1Mn1Al apresentou maior dessorção de oxigênio a temperatura superior a 523 K e foi o de melhor desempenho catalítico.

4.3.3 Análises por Difratometria de Raios X (DRX)

Para análise de Difratometria de Raios X, foi empregado um monocromador de grafite, devido a sinais de intensidades muito baixas e de grande interferência na linha base, decorrente do efeito da fluorescência. Para identificação das fases presentes em cada uma das amostras, foi empregado o método Hanawalt comparando-se as posições 2θ das intensidades.

Figura 4.5 - Difratogramas de Raios X obtidos para os catalisadores sintetizados, usando anodo Cu $K\alpha$ $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ e monocromador de grafite.



Segundo Kovanda et al. (KOVANDA et al., 2006), a calcinação de hidrotalcitas de Co e Mn a altas temperaturas conduz à formação de espinélios e isto pode ser confirmado pelos difratogramas apresentados na Figura 4.5. Os perfis dos difratogramas das amostras 2Co1Mn, 4Co1Mn1Al e 1Co2Al são bastante semelhantes, indicando a predominância da fase do espinélio CoCo_2O_4 em todas elas. Para as amostras com maior concentração de Mn, tem-se a predominância do espinélio $(\text{Co}, \text{Mn})(\text{Co}, \text{Mn})_2\text{O}_4$. Somente a amostra 1Mn2Al não apresentou formação de espinélios, exibindo apenas óxidos mistos na sua estrutura conforme mostra a Tabela 4.6. Segundo Chatterjee e Jung (CHATTERJEE; JUNG, 2014), a calcinação de sistemas Mn-Al-O, a temperaturas superiores a 1073 K, tende a formar uma mistura de fases de Al_2O_3 e Mn_2O_3 . Todavia, o difratograma da amostra 1Mn2Al revelou a presença não somente destas fases, como também a de Mn_3O_4 , provavelmente, devido

ao baixo tempo de calcinação empregado, insuficiente para uma oxidação completa do Mn_3O_4 a Mn_2O_3 .

Tabela 4.6 - Fases cristalinas encontradas nas amostras de catalisadores segundo método Hanawalt e fichas ICDD - PDF-2.

amostra	Fases detectadas	Ficha PDF-2 da JCPDS nº
1Co2Al	$CoCo_2O_4$	01-080-1544
	$CoAl_2O_4$	01-070-0753
	$Co_6Al_2O_{11}$	00-051-0041
4Co1Mn1Al	$CoCo_2O_4$	01-080-1544
	$MnAl_2O_4$	01-076-0072
	$CoAl_2O_4$	01-082-2252
2Co1Mn	$CoCo_2O_4$	01-080-1544
	$MnCo_2O_4$	00-001-1130
1Co2Mn	$(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$	00-018-0408
	$CoMn_2O_4$	01-077-0471
1Co4Mn1Al	$(Co,Mn)(Co,Mn)_2O_4$	00-018-0408
	$CoCo_2O_4$	01-078-1969
	Mn_3O_4	01-080-0382
1Mn2Al	Al_2O_3	00-005-0712
	Mn_3O_4	00-001-1127
	Mn_2O_3	00-006-0540

Outro parâmetro analisado foi o da rede cristalina. Calculando os parâmetros de rede das amostras, com base no pico de intensidade relativa 100% do difratograma. Comparando com as da ficha JCPDF da fase predominante, verifica-se que estes se encontram bem próximos aos valores encontrados na ficha (Tabela 4.7).

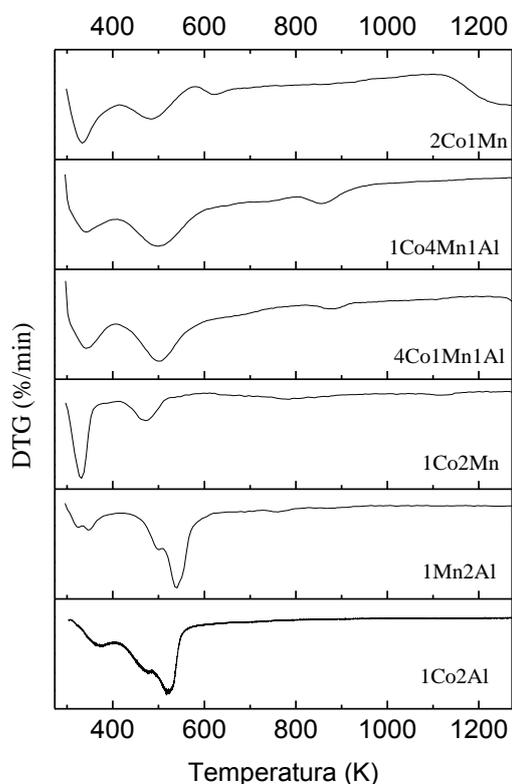
Tabela 4.7 - Parâmetros de rede calculados das amostras de catalisadores e comparação com as fichas ICDD-PDF-2 da fase predominante.

amostra	Ficha JCPDS da fase predominante	Sistema cristalino	Parâmetros de rede			
			Experimental (Å)		Ficha JCPDS (Å)	
			<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>
4Co1Mn1Al	01-080-1543	CoCo ₂ O ₄ - cúbico	8,16	---	8,14	---
1Co2Al			8,09	---		
2Co1Mn			8,17	---		
1Co2Mn			8,17	---		
1Co4Mn1Al	00-018-0408	(Co,Mn)(Co,Mn) ₂ O ₄ - tetraédrico	8,11	9,28	8,09	9,27
1Mn2Al	00-001-1127	Mn ₃ O ₄ - tetraédrico	5,79	8,53	5,75	9,42

4.3.4 Análises Termogravimétricas

As análises Termogravimétricas foram efetuadas visando elucidar os eventos térmicos ocorridos durante a etapa de calcinação dos materiais. Estas análises foram realizadas empregando uma taxa de aquecimento de 5 K/min, em atmosfera de ar sintético. A Figura 4.6 apresenta as curvas de termogravimetria derivada (DTG) para as amostras preparadas.

Figura 4.6 - Curvas de DTG das principais amostras preparadas.



A análise das curvas DTG revela basicamente a ocorrência de três eventos térmicos comuns a todas as amostras. Estes eventos são característicos da calcinação de hidrotalcitas (hidróxidos lamelares) e, conseqüente, formação de óxidos mistos. Inicialmente, em torno de 338 K, foi observada uma perda de massa acentuada, devido à eliminação da umidade presente nas amostras. Entre 473 e 523 K ocorre igualmente outra perda de massa considerável, esta referente à liberação de água da camada interlamelar e liberação de CO₂, proveniente do carbonato usado na síntese, acompanhada por um colapso do espaçamento basal da hidrotalcita. Já entre 623 e 873 K observa-se uma ligeira perda de massa, resultante da decomposição completa da estrutura de lamelas e da transformação da fase em óxido (LAMONIER et al., 2007; STANIMIROVA;

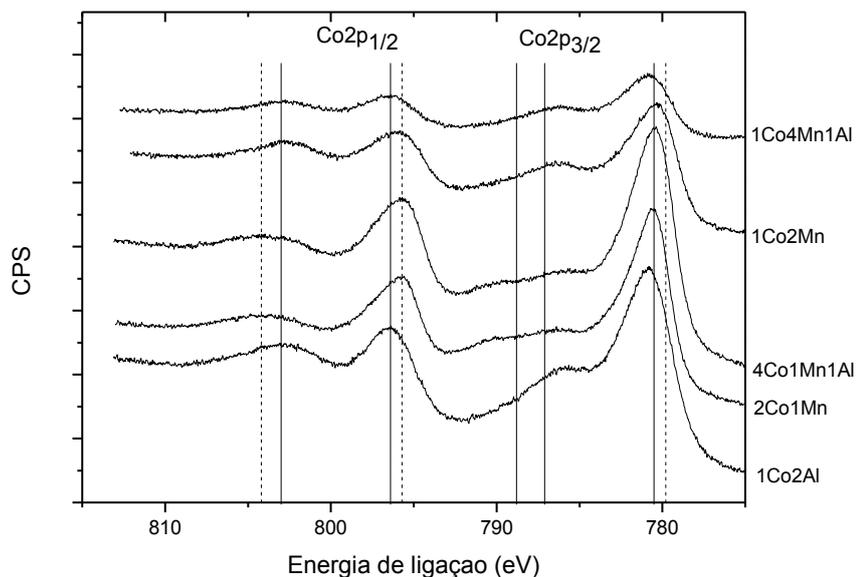
VERGILOV; V., 1999). Segundo Kanan e Swamy (KANNAN; SWAMY, 1999) um acréscimo no teor de alumínio nos materiais contendo cobalto, resulta em um aumento na interação eletrostática entre as lamelas e as camadas interlamelares, incrementando a estabilidade térmica do material. Este fenômeno é facilmente observado quando comparado o catalisador 1Co2Al com os demais materiais contendo Co.

4.3.5 Análises por Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

4.3.5.a Cobalto

A análise do espectro na região do Co2p (Figura 4.7) foi realizada pelo método de comparação das energias de ligação das fichas apresentadas por Pettito e Langell (PETITTO; LANGELL, 2004). Suas raias principais e seus satélites indicam que as únicas amostras que apresentam intensidades referentes ao óxido não estequiométrico Co_3O_4 (raias linhas pontilhadas) foram: 2Co1Mn e a 4Co1Mn1Al. Isto indica que a espécie de Co mais presente em todas as amostras, pela região do $2p_{3/2}$, foi o CoO (raias de linha cheia) e sugere que o aumento do teor de Co nestes óxidos provoca a oxidação de CoO para Co_3O_4 fazendo com que a concentração atômica de Co^{2+} permaneça próxima de 4,5%.

Figura 4.7- Espectro XPS em alta resolução na região do Co2p. As raias de linhas cheias representam a energia de ligação de CoO e as raias pontilhadas, Co₃O₄.



A presença de Co³⁺ pode ser confirmada aplicando a metodologia sugerida por Khassin et al. (KHASSIN et al., 2001), por comparação do ΔE das energias de ligação do pico 2p_{3/2} e 2p_{1/2}. Segundo esta classificação, se ΔE estiver entre 15,5 e 16,0 eV evidencia a presença do Co²⁺ e entre 15,0 e 15,2 eV a do Co³⁺. Nas amostras de catalisadores de diferentes razões molares estudadas neste trabalho, esta comparação é apresentada na Tabela 4.8. Verifica-se que, por esta metodologia, os valores estão de acordo com os apresentados na Tabela 4.9. Os valores da Tabela 4.9 são as concentrações atômicas das espécies de Co presentes em cada uma das amostras, determinadas pelos espectros de XPS de alta resolução com deconvoluções dos picos.

Tabela 4.8 - Comparação entre as energias de ligação na região do Co2p e seus respectivos ΔE .

amostra	Co2p _{3/2} (eV)	Co2p _{1/2} (eV)	ΔE (eV)	espécie
CoO ¹	780,5	787,1	15,9	Co ²⁺
Co ₃ O ₄ ²	779,7	794,7	15,0	Co ³⁺
1Co4Mn1Al	780,86	796,4	15,5	Co ²⁺
4Co1Mn1Al	780,51	786,48	15,2	Co ³⁺
2Co1Mn	780,56	795,66	15,1	Co ³⁺
1Co2Mn	780,24	795,81	15,6	Co ²⁺
1Co2Al	780,79	796,32	15,5	Co ²⁺

Fonte: ¹ Valores referentes ao artigo de Petitto e Langell (2004)

² Valores das energias de ligação de Zhang et al. (2015)

Pode-se observar que, apesar do pico principal 2p_{3/2} representar o Co²⁺, as amostras que contém Co₃O₄ apresentam menores teores de CoO do que aquelas que não exibem espécies de Co nos dois níveis de oxidação.

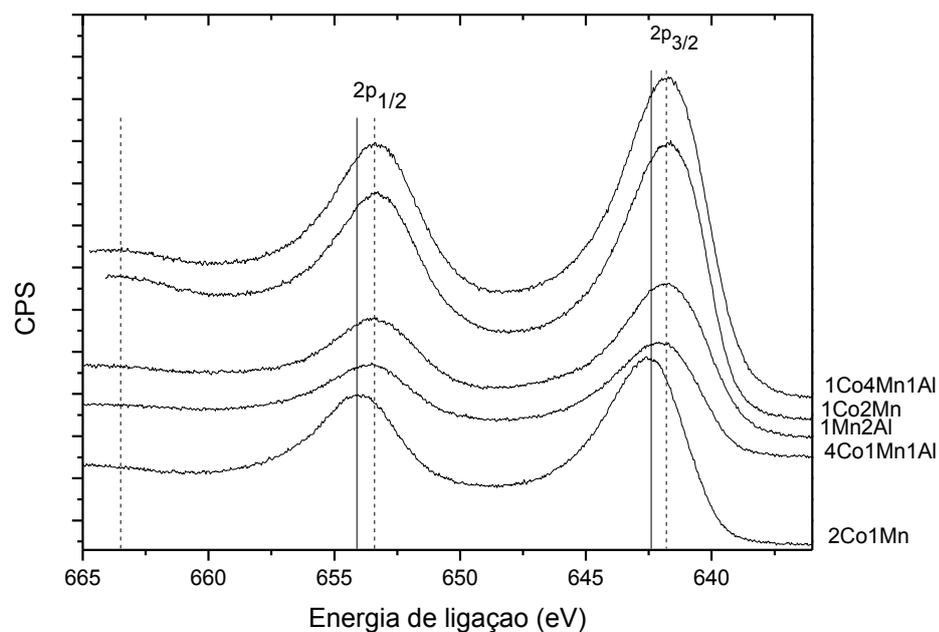
Tabela 4.9 - Concentração atômica e a relação Co³⁺/Co²⁺ das espécies presentes nas amostras medida por XPS

Amostra	Espécies	Concentração (%)	Relação Co ³⁺ /Co ²⁺
4Co1Mn1Al	Co ₃ O ₄	9,39	2,32
	CoO	4,05	
1Co4Mn1Al	Co ₃ O ₄	-	-
	CoO	4,25	
1Co2Al	Co ₃ O ₄	-	-
	CoO	8,45	
2Co1Mn	Co ₃ O ₄	11,04	2,49
	CoO	4,44	
1Co2Mn	Co ₃ O ₄	-	-
	CoO	8,12	

4.3.5.b Manganês

O espectro observado na região do Mn2p (Figura 4.8) e as energias de ligação para os picos principais, linha pontilhada para Mn₂O₃ e linha cheia para MnO₂ (STRANICK, 1999a, 1999b), assim como a inexistência do satélite de *shake-up* indica a presença do Mn₂O₃ (linha pontilhada). Aparentemente, todas as amostras possuem tendência de apresentar deslocamento do pico 2p_{3/2} para regiões de energia de ligação mais altas. Isto indica que o excesso de cobalto presente na amostra, sem a presença do alumínio, facilita a variação do estado de oxidação do Mn³⁺ para Mn⁴⁺, principalmente a amostra 2Co1Mn, apesar da análise quantitativa apresentada na Tabela 4.10 identificar apenas a presença de Mn na forma de Mn₂O₃.

Figura 4.8- Espectro XPS em alta resolução na região do Mn2p. As raias cheias representam a energia de ligação de MnO₂ e as raias pontilhada representam as energias de ligação de Mn₂O₃.



Conforme os valores apresentados na Tabela 4.10, pode-se observar que a amostra 1Co4Mn1Al, apesar de conter a mesma razão molar (4:2, Mn:metais) da sua correspondente 1Co2Mn, possui um teor maior de Mn. Ainda, na amostra 1Co2Mn, apesar da maior quantidade de Mn, este apresenta teor semelhante àquele encontrado na amostra 2Co1Mn, indicando assim uma possível migração do Mn na superfície da amostra em relação ao Co, fazendo com que a sua concentração não varie muito. Quando comparado ao alumínio, no entanto, não ocorre o mesmo efeito, uma vez que a concentração deste está bem abaixo em relação às demais amostras.

Tabela 4.10 - Concentração atômica das espécies de Mn presentes nas amostras medida por XPS

Amostra	Espécies	Concentração (%)
4Co1Mn1Al	Mn ³⁺	8,50
1Co4Mn1Al	Mn ³⁺	19,49
1Mn2Al	Mn ³⁺	7,06
2Co1Mn	Mn ³⁺	17,29
1Co2Mn	Mn ³⁺	17,76

Alguns autores enfatizam o fato de que a existência do par redox Co²⁺/Co³⁺ e Mn³⁺/Mn⁴⁺ no catalisador auxiliam na atividade catalítica (Zasada et al., 2009; Raj et al., 1982). Assim, a existência destes pares seria algo desejável na obtenção dos catalisadores. Observa-se, no entanto que, nenhum dos materiais catalíticos obtidos apresentam o par Mn³⁺/Mn⁴⁺ e somente o 4Co1Mn1Al e 2Co1Mn apresentam o par redox Co²⁺/Co³⁺. Zhang et al. (ZHANG et al., 2015), observaram que o catalisador CaCoO_x sintetizado por eles não apresentou redutibilidade de Co³⁺ para Co²⁺, ou seja, não possui o par Co²⁺/Co³⁺. No entanto, a adição de Ca na estrutura do Co₃O₄ promoveu incremento na atividade catalítica deste catalisador. Assim, somente a

presença do par redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, pode não ser suficiente para ser considerado como fator determinante para incrementar a atividade catalítica do material estudado, e sim, um conjunto de fatores que propiciam condições adequadas para aumentar o desempenho catalítico do material.

4.3.5.c Alumínio

Os espectros referentes ao Al2p são apresentados na Figura 4.9, onde pode ser observado que os picos principais estão localizados na região próxima a 74 eV. A Tabela 4.11 mostra a relação entre os metais presentes na amostra e a energia de ligação do Al. Pode ser observada uma tendência ao enfraquecimento da ligação do Al pelo aumento da concentração de Co no material. Já a relação Mn/Co evidencia uma migração do Mn para superfície do catalisador, sugerindo a não formação de espinélio na superfície a partir das condições empregadas na preparação dos óxidos.

Figura 4.9 - Espectro XPS em alta resolução na região do Al2p.

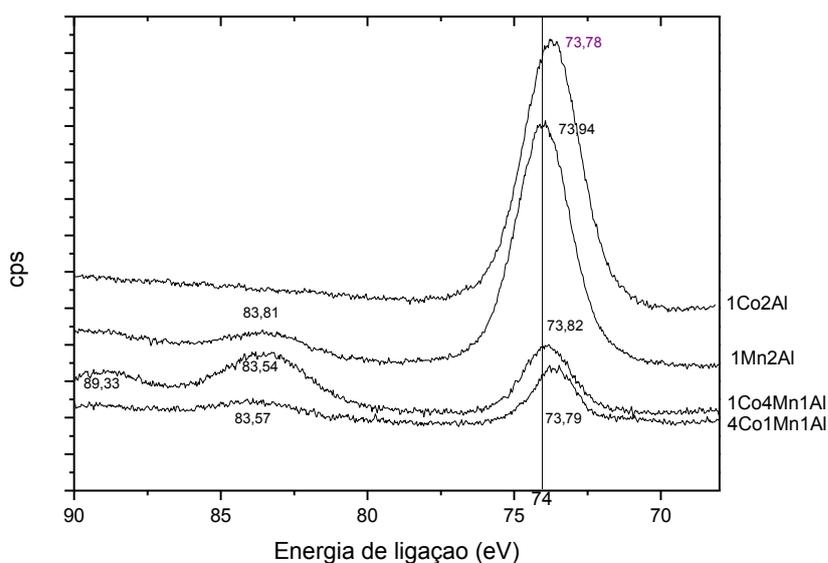


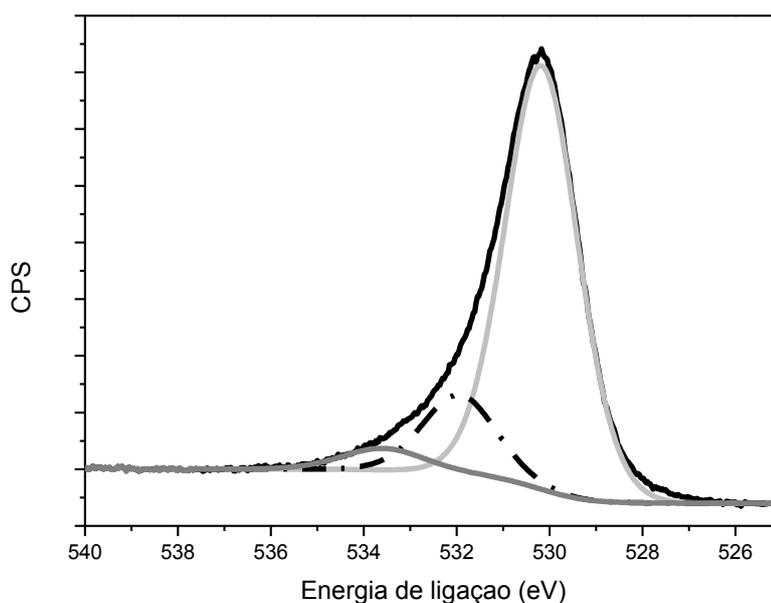
Tabela 4.11 - Energia de ligação (EL), concentração atômica das espécies de Alumínio e razão molar superficial dos catalisadores.

Catalisador	EL (eV)	Conc. Al (%)	Razão Mn/Co	Razão Mn/Al	Razão Co/Al
4Co1Mn1Al	73,65	8,09	0,60	1,0	1,66
1Co4Mn1Al	73,87	8,85	4,59	2,20	0,48
1Mn2Al	74,00	26,21	-	0,27	-
1Co2Al	73,72	26,55	-	-	0,32

4.3.5.d Oxigênio

A Figura 4.10 apresenta a deconvolução na região do O1s para análise das espécies de oxigênio presentes nas amostras.

Figura 4.10 - Espectro de XPS em alta resolução da amostra 4Co1Mn1Al na região do O1s.



Na deconvolução, o primeiro pico da curva, em cinza claro, cujo máximo sempre se localiza na região próxima de 530 eV, representa o oxigênio presente na rede cristalina do material. O segundo pico da curva, em linha pontilhada e de menor intensidade, situada na região de energia entre 531,36 e 531,94 eV, é atribuída a espécie O⁻ presente na superfície do material. Nesbitt et al. (NESBITT; BANERJEE, 1998), analisando os compostos à base de Mn, verificaram que o espectro de O1s apresenta uma cauda distinta, bem prolongada, na região de energia próxima a 532,3 eV e de baixa intensidade. Esta deconvolução seria característica da molécula de H₂O adsorvida na superfície. Pelas quantificações do espectro na região de O1s apresentadas pelo XPS (Tabela 4.12) temos nas amostras dos catalisadores, a presença dos 3 (três) tipos de oxigênio representados pelas siglas O1 para oxigênio da rede cristalina, O2 para O⁻ presente na superfície e O3 para oxigênio da molécula de água.

Tabela 4.12 - Concentração atômica (%) do O presente nas amostras

Identificação da amostra	Espécie presente	Energia de ligação (eV)	Intensidade	Intensidade relativa ao pico principal (%)	Concentração atômica (%)
4Co1Mn1Al	O1	530,18	91173,9	principal	41,57
	O2	531,94	33094,4	36,3	7,76
	O3	533,59	23679	26,0	2,37
1Co4Mn1Al	O1	530,02	107249,1	principal	44,91
	O2	531,48	42869,5	40,0	11,58
	O3	532,99	25270,5	23,6	2,03
1Mn2Al	O1	530,39	111570,7	principal	41,23
	O2	531,85	51553,4	46,3	14,25
	O3	534,12	22071,2	19,8	1,34
1Co2Al	O1	530,02	142690,2	principal	49,49
	O2	532,56	33184,8	23,2	5,08
2Co1Mn	O1	530,14	85549,6	principal	44,34
	O2	531,62	28014,2	32,7	7,77
	O3	533,21	21583,7	25,2	2,94
1Co2Mn	O1	529,84	99797,5	principal	37,28
	O2	531,36	37975,1	38,0	7,70
	O3	532,81	28949,9	29,0	4,49

Todas as amostras apresentaram oxigênio estrutural em torno de 40%, a maior variação está entre o oxigênio presente na superfície com maior quantidade no material 1Mn2Al (14,25%) e menor quantidade no catalisador 1Co2Al (5,08%). O único material catalítico que não apresentou água na superfície foi o 1Co2Al.

4.3.6 Análise comparativa dos resultados de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e por Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Vários autores (BATTA; SOLYMOSI; SZABO,1962; OBALOVÁ et al., 2011; KARÀSKOVA et al., 2011), induzem que a presença de íons de potássio na superfície do catalisador promove um incremento na atividade catalítica do material. Em vista disto, o KOH e o K₂CO₃ foram selecionados como agentes precipitantes nas sínteses utilizadas. No entanto, esta metodologia de inserção dos íons K sofre alterações na concentração deste íon durante o processo de síntese, devido à operações como separação e lavagem do precipitado formado. Assim, existem vários fatores que podem influenciar na concentração dos íons K na estrutura ou na superfície do material.

Vale lembrar que a análise por ICP quantifica os íons existentes no *bulk* do material, enquanto a análise por XPS determina o teor dos íons na superfície do catalisador. Os resultados da concentração dos íons obtidos por estas técnicas de análises estão na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Número de mols de cada um dos íons presentes nas amostras na matriz (ICP) e na superfície (XPS).

Catalisador	Número de mols							
	ICP				XPS			
	Co	Mn	Al	K	Co	Mn	Al	K
1Co2Al	1	0	1,398	0,476	1	0	3,14	0,08
2Co1Mn	2,456	1	0	0,105	1	1,12	0	0,23
4Co1Mn1Al	6,426	1,557	1	0,284	1,66	1	1	0,08
1Co4Mn1Al	1,464	5,846	1	0,264	1	4,58	2,08	0,46
1Co2Mn	1	2,046	0	0,094	1	2,19	0	0,04
1Mn2Al	0	2,821	1	0,630	0	1	3,71	-

Claramente pode ser observado que as composições destes íons no *bulk* dos catalisadores diferem da existente na superfície dos mesmos. Pode ser observado que o teor de íons K e Co na superfície do material é menor do que o encontrado no *bulk* dos materiais. Isto evidencia a divergência obtida nos resultados da determinação da estrutura por Difractometria de Raios X (DRX) quando confrontado com os resultados obtidos por XPS. Enquanto a DRX mostra estrutura tipo espinélio para os catalisadores sintetizados, o XPS nos apresenta uma mistura de óxidos apenas. Isto porque, o XPS permite analisar a uma profundidade de 3 a 10 nm, enquanto o DRX tem uma penetração de alguns micrometros de profundidade. Além disso, a migração de íons Co para o *bulk* comparado com os demais cátions, e da migração do Mn para superfície quando da ausência de Al, implicaria na variação observada.

Em relação à presença do íon K na superfície do catalisador, Obalová et al. (OBALOVÁ et al., 2011) verificaram que o aumento na atividade catalítica ocorre gradativamente até o teor de 1,8% de íons K na superfície. Os autores observaram também que a elevação de teores de K acima deste valor provoca uma diminuição na atividade catalítica do material.

Nas amostras estudadas, foram detectadas: 0,69% de concentração de íons K na 4Co1Mn1Al; 1,97% na 1Co4Mn1Al; 0,67% na 1Co2Al; 3,54% na 2Co1Mn e

somente 0,36% na amostra 1Co2Mn constatando que nenhum dos materiais possuem o teor de K sugerido por Obalová et al. (OBALOVÁ et al., 2011).

4.4 Otimização do leito catalítico

Sabe-se que o empuxo gerado pelo micropropulsor para o propelente N_2O depende fortemente do seu grau de decomposição como define Zakirov (Zakirov, 2001). Assim, a definição de uma geometria otimizada do leito catalítico é um dos fatores importantes para obter um tempo de residência adequado, a fim de determinar um projeto para fabricação do propulsor. O leito catalítico para decomposição do N_2O não deve ser muito grande, para não dispersar o calor gerado e nem muito pequeno que não permita a decomposição completa do N_2O . Com uso do catalisador 4Co1Mn1Al e dos módulos de reatores apresentados na Figura 3.13 no sistema representado na Figura 3.11, monitorou-se a temperatura de início da decomposição de N_2O e o máximo de temperatura atingida em cada um dos módulos testados.

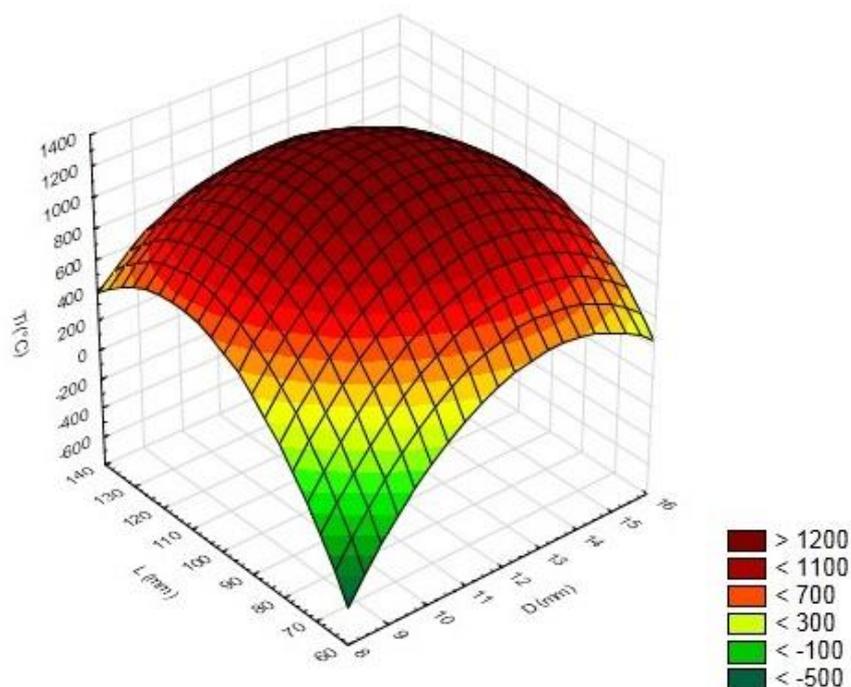
Devido à limitações impostas para preservar o sistema de reatores e o termopar tipo S utilizados, os testes foram abortados quando a temperatura do sistema atingisse cerca de 1473 K.

Testes preliminares mostraram que com o emprego de uma vazão mássica de 1,65 g/s foi necessário o aumento da temperatura inicial do reator para 873 K para ignição da reação. A Tabela 4.14 apresenta os dados das dimensões do reator catalítico e temperatura obtidos com uso do planejamento do experimento tipo estrela. A partir destes dados, foi possível gerar um conjunto de dados usados para obter curvas de evolução de temperatura de cada configuração. Fixando o instante de medida em $t=135$ s, obteve-se a curva de contorno representado na Figura 4.11, gerada pelo software Statistica, cuja resposta está indicada no eixo z em função das variáveis mostradas nos eixos x e y.

Tabela 4.14 - Tabela de planejamento de experimentos para otimização do leito catalítico para propulsor de 2 N para monopropelente óxido nitroso

experimento	x	y	D (mm)	L (mm)	T em 135s(K)
1	$-\sqrt{2}$	0	12	70	668,8
2	-1	-1	10	80	1510,7
3	-1	1	14	80	1541,6
4	0	$-\sqrt{2}$	9	100	828,4
5	0	0	12	100	1525,1
6	0	0	12	100	1598,4
7	0	0	12	100	1549,7
8	0	$\sqrt{2}$	15	100	1312,3
9	1	-1	10	120	1501,3
10	1	1	14	120	1255,9
11	$\sqrt{2}$	0	12	130	1399,2

Figura 4.11 - Gráfico de contornos mostrando a variação da temperatura obtida em t=135s em função das dimensões do leito catalítico.



Analisando o gráfico apresentado na Figura 4.11, pode-se observar a inclinação máxima nas condições otimizadas para a melhor geometria do leito catalítico. Sendo assim, os melhores resultados podem ser obtidos empregando diâmetros internos em torno de 12 mm e comprimento em torno de 105 mm para obtenção do menor tempo de indução. Assim, a equação do modelo empírico obtido pela regressão dos dados experimentais foi:

$$T(^{\circ}C) = -11203,8948 + 11084136D + 108,8830L - 37,7415D^2 - 1,725DL - 0,4174L^2 \quad (4.1)$$

Foi ainda calculada a estimativa da variância das observações (s^2) em 0,005 e desvio padrão (s) de 0,07. Pela primeira derivada da Equação (4.1) obtêm-se também os valores exatos de D em 12,28 mm e L em 105,02 mm. Assim, para fabricação do propulsor de 2 N, os valores foram arredondados para 12 mm de diâmetro e 105 mm de comprimento.

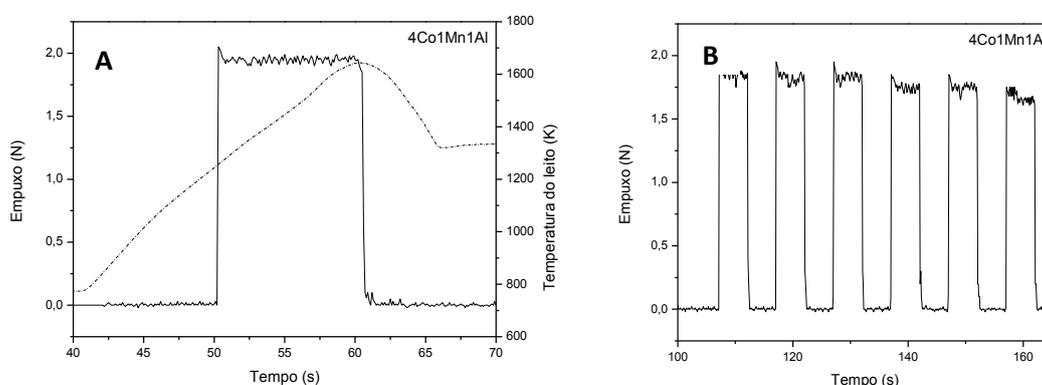
4.5 Testes em micropropulsores de 2 N

Os ensaios realizados em micropropulsores de 2 N, empregando o catalisador 4Co1Mn1Al teve seus resultados comparados com os do catalisador 5% Rh₂O₃/Al₂O₃, similar àquele empregado por Zakirov (ZAKIROV et al., 2000) para estudo comparativo do desempenho dos catalisadores.

Os ensaios foram efetuados em uma bancada de testes para propulsores existente no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE, carregando o micropropulsor com 14 g do catalisador 4Co1Mn1Al. O propulsor foi envolto com uma resistência elétrica para pré-aquecer o sistema a 873 K a qual foi desligada logo após o primeiro tiro. Os testes foram compostos por um tiro contínuo de 10 segundos e de uma série de tiros pulsados de 5 segundos em intervalos de 5 segundos. A Figura 4.12 apresenta as curvas de empuxo obtidas com o catalisador 4Co1Mn1Al. Pode-se observar que o empuxo chegou muito próximo (~1,95 N) ao valor teórico de 2 N. O fato deste não ter

atingido o valor teórico deve-se, provavelmente, às perdas térmicas, uma vez que a temperatura alcançada nos testes foi em torno de 1643 K (Figura 4.12A), pouco inferior à temperatura adiabática da reação (~1873 K). Os testes pulsados (Figura 4.12B) foram bastante reprodutivos. Depois que o leito catalítico atinge a temperatura de indução da reação, esta passa a ser espontânea, pois 5 segundos não são suficientes para esfriar o propulsor. Foi também constatada uma pequena desativação do catalisador durante os testes, devido, possivelmente, à contração do material e consecutiva perda de superfície ativa, bem como a mudanças de fases ocorridas durante os testes devido à exposição a altas temperaturas, as quais formam fases menos ativas nesta reação. Vale ressaltar que a instabilidade mostrada no gráfico da Figura 4.12B é causada pela balança de empuxo.

Figura 4.12 - Curvas de empuxo do catalisador 4Co1Mn1Al testado em modo contínuo (A) e pulsado (B).



Conhecendo a área da garganta do propulsor ($3,6 \text{ mm}^2$), o empuxo medido (1,95 s) e a vazão mássica de propelente medida (1,65 g/s), estimou-se o impulso específico teórico em 123,5 s e a velocidade característica de exaustão teórica em 1096,9 m/s, enquanto os valores experimentais foram da ordem de

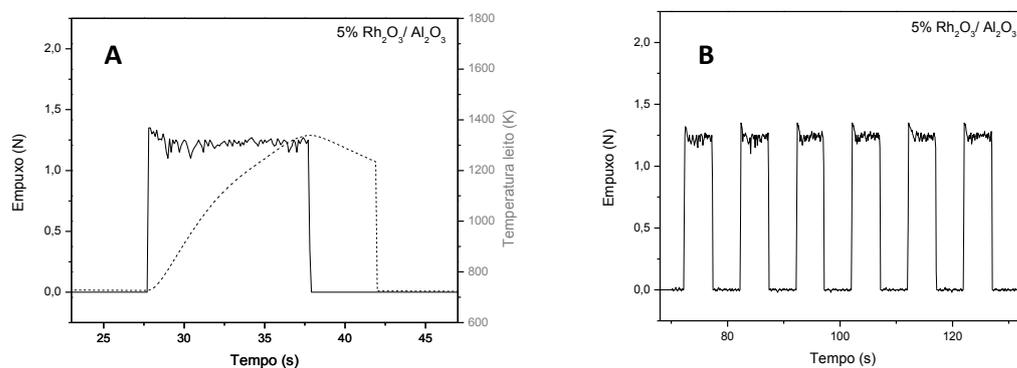
120,5 s e 1069,6 m/s. É sabido que valor da velocidade característica experimental deve estar entre 92 a 99,5% do valor teórico (SUTTON, 2001, p.64). Assim, foi obtida uma eficiência da velocidade característica em torno de 97,5%, evidenciando que a decomposição catalítica foi completa. Contudo, este sistema ainda esbarra nas altas temperaturas atingidas pela reação. Apesar da escolha de óxidos mássicos como catalisador para este sistema propulsivo, foi observado que mesmo estes materiais sofrem a ação da temperatura na sua estrutura. Constatações práticas desta degradação foram as variações da densidade e da área superficial do material após os testes. O catalisador inicial apresentou uma densidade de 5,12 g/cm³ e uma superfície específica de 6,6 m²/g. Após o teste o mesmo material apresentou uma densidade 5,22 g/cm³ e uma superfície específica menor que 1 m²/g, identificando, assim, uma sinterização do material e justificando a progressiva desativação do sistema catalítico durante os testes. Foi detectada, também, uma perda de massa de 6% após os testes, que acaba criando caminhos preferenciais do N₂O no leito catalítico. Em análises de ICP-OES do catalisador 4Co1Mn1Al antes e após o uso no propulsor, verificou-se que, embora a porcentagem de Mn₂O₃ permaneça constante em 14,9% ocorre diminuição na porcentagem de Co₃O₄ de 62,7% para 43,8%. Já a análise por XPS demonstra alteração na relação par redox Co³⁺/Co²⁺ de 2,32 para 2,05. Ainda em XPS, verificou-se que há aumento da porcentagem de Mn₂O₃ na superfície do material de 8,5% para 10,3% evidenciando perda do Co da superfície do material.

É importante ressaltar que se óxidos mássicos não suportaram as altas temperaturas atingidas pelo sistema, tão pouco catalisadores suportados tradicionais as suportariam. Provavelmente ocorreriam uma sinterização e uma evaporação da fase metálica depositada na superfície neste tipo de catalisadores. Além disso, poderia ocorrer ainda uma densificação do suporte catalítico, por também se tratar de óxido mássico, com consecutiva perda da área específica do material. Mesmo assim, foi decidido realizar testes adicionais com o catalisador tradicionalmente empregado nesta reação, apenas

para efeito de comparação com os resultados dos catalisadores ora desenvolvidos. Sendo assim, foram também realizadas no mesmo propulsor, as mesmas sequencias de testes, porém, desta vez, empregando o sistema catalítico 5% Rh₂O₃/Al₂O₃ (HENNERMANN, 2015).

A Figura 4.13 exibe as curvas de empuxo obtidas com o sistema catalítico 5% Rh₂O₃/Al₂O₃. Pode-se observar que o empuxo não chegou ao valor teórico de 2 N, mantendo um valor experimental em torno de 1,2 N no decorrer dos testes. Também foram observados sinais de desativação do catalisador em função do tempo. A temperatura do sistema, atingida durante os testes (~ 1339 K), foi muito inferior à temperatura adiabática da reação (~ 1873 K).

Figura 4.13 - Curvas de empuxo do catalisador 5% Rh₂O₃/Al₂O₃ testado em modo contínuo (A) e pulsado (B).



Mais uma vez, conhecendo a área da garganta do propulsor (3,6 mm²), o empuxo medido (1,2 N) e a vazão mássica de propelente medida (1,65 g/s), estimou-se que o valor experimental da velocidade característica foi da ordem de 685 m/s e o impulso específico em 77,22 s. Foi obtida, então, uma eficiência da velocidade característica em torno de 62,5%, valor este bem abaixo daquele obtido com o catalisador mássico (97,5%), evidenciando uma menor eficiência

do sistema catalítico tradicional. Cumpre ainda ressaltar que o propulsor foi carregado com 7 g do catalisador $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, devido a menor densidade deste sistema catalítico. Inicialmente, este catalisador apresentou uma densidade de $3,20 \text{ g/cm}^3$ e uma superfície específica de $185 \text{ m}^2/\text{g}$. Após o teste o mesmo material apresentou uma densidade $3,35 \text{ g/cm}^3$ e uma superfície específica de $130 \text{ m}^2/\text{g}$, apresentando também uma densificação deste poderoso sistema catalítico. Foi detectada, igualmente, uma perda de massa de 6% após os testes. Em análise por ICP foi constatada perda da fase ativa (Rh_2O_3) de 4,7% para 2,3%. Certamente, todos estes fatos corroboram para a desativação progressiva deste sistema catalítico.

5. CONCLUSÃO

De todos os estudos realizados neste trabalho podemos obter as seguintes conclusões:

- Em relação à propriedade dos catalisadores:
 - a. Dentre as metodologias de sínteses estudadas, a técnica da coprecipitação, empregando o KOH como agente precipitante, foi aquela que apresentou precursores moldáveis com água destilada e, conseqüentemente, oferecendo uma resistência mecânica satisfatória para serem utilizados em propulsores. As demais metodologias de síntese não permitiram obter materiais conformáveis, devido à formação de óxidos antes da etapa de moldagem (sol-gel e sol-combustão) e à formação de microcristais em formato de agulhas, reduzindo a plasticidade do material e dificultando a moldagem (tratamento hidrotérmico);
 - b. Apesar de serem empregadas diferentes metodologias de síntese, os produtos apresentaram superfícies específicas similares, uma vez que todos os materiais foram submetidos ao mesmo tratamento térmico a 1173 K;
 - c. Os Difractogramas de Raios X mostraram que cada uma das metodologias de sínteses forneceram materiais com as fases predominantes distintas, sendo a técnica de síntese por coprecipitação, baseada no trabalho de Kovanda et al.(KOVANDA et al., 2006), a única que gerou o espinélio CoCo_2O_3 , provavelmente, por ter formado hidrotalcitas como intermediário reacional;
 - d. Variando a razão molar dos cátions metálicos Co:Mn:Al, o catalisador que apresentou menor tempo de indução na decomposição do N_2O foi o 4Co1Mn1Al, devido à existência do par redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ conforme observado pela análise no XPS. Isto também pode ser confirmado pela

análise da dessorção de oxigênio na região acima de 523 K, constatado na análise de TPD-N₂O;

- e. Todas as razões molares de Co:Mn:Al estudadas permitiram obtenção de materiais com estruturas do tipo espinélio. Porém, somente o material 1Mn2Al não apresentou este tipo de estrutura, porque a calcinação de sistemas Mn-Al-O, a temperaturas superiores a 1073 K, tende a formar uma mistura de fases de Al₂O₃ e Mn₂O₃. No entanto, além destas fases foi detectado traços de Mn₃O₄, provavelmente, devido ao baixo tempo de calcinação empregado, insuficiente para uma oxidação completa do Mn₃O₄ a Mn₂O₃;
 - f. Comparando as análises de ICP-OES e XPS foi detectada uma variação no teor dos cátions Co, Mn, Al e K entre o *bulk* e a superfície dos materiais preparados. Isto ocorreu devido à tendência do Mn migrar do *bulk* para a superfície dos materiais, principalmente quando o material exhibe maiores teores de Al. Já o Co apresentou tendência contrária, ou seja, na competição com os outros cátions, o Co tende a se estabilizar no *bulk*;
- Em relação ao projeto, fabricação e testes dos micropropulsores de 2 N:
 - a. A melhor configuração do leito catalítico para confecção de propulsores de 2 N, obtida a partir do método de planejamento de experimentos tipo estrela, trabalhando em uma vazão de 1,65 g/s de N₂O e uma temperatura inicial de reação a 873 K, foi de 12 mm de diâmetro e 105 mm de comprimento, possibilitando a carga do propulsor com aproximadamente 14 g de catalisador;
 - b. O catalisador 4Co1Mn1Al apresentou velocidade característica de 97,5%, indicando assim uma taxa de decomposição quase completa do N₂O. Este valor foi bem superior àquele apresentado pelo catalisador tradicional (5% Rh₂O₃/Al₂O₃), em torno de 62,5%, isto devido, possivelmente, a maior presença de sítios ativos na superfície externa dos grãos do catalisador mássico do que no catalisador suportado;

- c. A temperatura da reação empregando o catalisador 4Co1Mn1Al (1643 K) foi muito superior a da decomposição com o catalisador 5%Rh₂O₃/Al₂O₃ (1339 K), apesar das mesmas perdas térmicas, evidenciando assim uma maior eficiência do catalisador mássico;
 - d. Após o teste no micropropulsor, o catalisador 4Co1Mn1Al apresentou modificação na sua textura, devido à alta temperatura que o material foi submetido (1643 K) durante os ensaios. Isto foi constatado pela redução da superfície específica e do volume ocupado pelo catalisador no leito catalítico. Contudo, o material não sofreu perdas significativas na sua atividade catalítica, evidenciado pela reutilização do material em sucessivos testes posteriores;
 - e. Foi observada uma leve desativação do catalisador 4Co1Mn1Al em função do tempo, devido à pequena sinterização do material durante os testes e consecutiva perda da superfície ativa. Já o catalisador tradicional sofreu uma acentuada perda de atividade no primeiro teste, devida, muito provavelmente, a perda da fase ativa por sublimação do metal.
- Enfim, pode-se inferir que apesar do melhor desempenho apresentado pelo catalisador mássico (4Co1Mn1Al) do que o do convencional (5% Rh₂O₃/Al₂O₃) na decomposição do N₂O, este material ainda necessita de grande quantidade de calor para a indução da reação, inviabilizando assim, o seu emprego em sistemas propulsivos de controle de órbita e atitude de satélites. Por outro lado, devido às altas temperaturas atingidas e a grande quantidade de oxigênio produzida por este sistema, sugere-se fortemente a aplicação deste catalisador para decomposição de N₂O em propulsores híbridos, onde a energia para ignição do sistema seria introduzida uma única vez no propulsor, a saber, no lançamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU-ZIED, B. M. Nitrous Oxide Decomposition over Alkali-Promoted Magnesium Cobaltite Catalysts. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 1, p. 264–272, jan. 2011.
- ADAMSKI, A. et al. Cooper ionic pairs as possible active sites in N₂O decomposition on CuO_x/CeO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 191, p. 129-133, 2012.
- AHMED, K. A. M. et al. Urchin-like cobalt incorporated manganese oxide OMS-2 hollow spheres : Synthesis , characterization and catalytic degradation of RhB dye Transmittance (%). **Solid State Sciences**, v. 15, p. 66–72, 2013.
- AMPHLETT, C. B. The Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide in a Large Excess of Oxygen. **Transactions of the Faraday Society**, v. 50, n. 0, p. 273–278, 1954.
- AMROUSSE, R.; KATSUMI, T. Substituted ferrite M_xFe_{1-x}Fe₂O₄ (M=Mn, Zn) catalysts for N₂O catalytic decomposition processes. **Catalysis Communications**, v. 26, p. 194–198, set. 2012.
- BAKER, A.; Gibbon, D.M. **Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide**. Surrey: [s.n.]. Disponível em:
<<http://oai.dtic.mil/oai/oai?verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA423918>>. Acesso em: 17 de jun. de 2012.
- BARRÈRE, M. et al. **Rocket Propulsion**. Paris: Elsevier Inc., 1960.
- BATTA, I.; SOLYMOSI, F.; SZABO, Z. G. Decomposition of Nitrous Oxide on Some Doped Cupric Oxide Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 1, p. 103–112, 1962.
- CAI, G. et al. Design and performance characterization of a sub-Newton N₂O monopropellant thruster. **Aerospace Science and Technology**, v. 23, n. 1, p. 439–451, dez. 2012.
- CASALINO, L.; PASTRONE, D.; TORINO, P. Optimal Design of Hybrid Rockets with Self-Pressurizing Oxidizer. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 42., 9 - 12 July 2006, Sacramento, California **Proceedings**...Sacramento, California: AIAA, 2006
- CHATTERJEE, S.; JUNG, I.-H. Critical evaluation and thermodynamic modeling of the Al–Mn–O (Al₂O₃–MnO–Mn₂O₃) system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 6, p. 1611–1621, jun. 2014.

CIMINO, A et al. Decomposition of nitrous oxide upon nickel oxide-magnesium oxide solid solutions **Journal of Catalysis**, v. 5, n. 2, p. 271–278, abr. 1966.

CIMINO, A. et al. Catalytic Activity of Nickel Ions in Magnesium Oxide for the Decomposition of Nitrous Oxide. **Journal of Catalysis**, v. 14, p. 49–54, 1969.

CIMINO, A.; PEPE, F. Activity of Cobalt Ions Dispersed in Magnesium Oxide Oxide for the Decomposition of Nitrous Oxide Earlier papers from this laboratory have reported the catalytic activity of systems made by dispersing nickel (1-S)) chromium This paper reports a study of the c. **Journal of Catalysis**, v. 25, p. 362–377, 1972.

CREMER, E.; MARSCHALL, E. Heterogener Zerfall von N₂O an Katalysatoren mit variabler Aktivität . **Monatshefte für Chemie**, v. 82, n. 5, p. 840–846, 1951.

DELL, B. Y. R. M.; STONE, F. S.; TILEY, P. F. The Decomposition of Nitrous Oxide on Cuprous Oxide and other Oxide Catalysts. **Transactions of the Faraday Society**, v. 49, p. 201, 1953.

DEL RIO, L.; MARBÁN, G. Stainless Steel Wire mesh-supported potassium-doped Cobalt Oxide Catalysts for the Catalytic Decomposition of Nitrous Oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 126, p. 39–46, 2012.

DZIEMBAJ, R. et al. Nanostructured Co-Ce-O Systems for Catalytic Decomposition of N₂O. **Catalysis Today**, v. 191, p. 121-124, 2012.

GAIDEI, T. P. Nitrous Oxide: Properties, Producing, Grounds of Manipulations, and Fields of Application. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 87, n. 9, p. 109–128, 2009.

GAIDEI, T. P. et al. The Influence of the Nature and Features of Carrier on Activity and Efficiency of Catalyst in Reaction on Nitrous Oxide Decomposition. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 83, n. 6, p. 1130–1138, 2010.

GENEVIÈVE, B. et al. Performance Modeling of a Paraffin Wax / Nitrous Oxide Hybrid Rocket Motor. In AIAA AEROSPACE SCIENCES MEETING INCLUDING THE NEW HORIZONS FORUM AND AEROSPACE EXPOSITION, 49., 4 - 7 January 2011, Orlando, Florida. **Proceedings...**Orlando, Florida: AIAA, 2011

GRIEB, D. J. Design and Analysis of a Reusable N₂O-Cooled Aerospoke Nozzle for Labscale Hybrid Rocket Motor Testing. In AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 47., 2011, San Diego. **Proceedings...**San Diego, California: AIAA/ASME/SAE/ASEE, 2011.

HENNERMANN, L. **Estudo teórico-experimental de um propulsor monopropelente a óxido nitroso usando catalisador de ródio suportado** 2015. 149p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Combustão e Propulsão) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), Cachoeira Paulista, 2015. Disponível em: <mctm21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mctm21b/2015/01.21.13.17/doc/publicacao.pdf>. Acesso em: 20 de out. de 2015.

HERDY, R. **Nitrous Oxide/Hydrocarbon Fuel Advanced Chemical Propulsion: DARPA Contract Overview**. Huntsville: [s.n.]. Disponível em: <tfaws.nasa.gov/.../TFAWS06-1026_Paper_Herdy.pdf...>. Acesso em: 26 de ago. de 2013.

HUMBLE, R. W.; HENRY, G. N.; LARSON, W. J. **Space Propulsion Analysis and Design**. second edited. Colorado Springs: Primis Custom, 1995.

IMAMURA, K.; MATSUSHIMA, T. N₂ desorption in the isothermal decomposition of N₂O on Rh (110) at low temperatures. **Catalysis Letters**, v. 97, n. September, p. 197–202, 2004.

KANNAN, S.; SWAMY, C. S. Catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined cobalt aluminum hydrotalcites. **Catalysis Today**, v. 53, n. 4, p. 725–737, 1999.

KAPPENSTEIN, C. et al. Catalytic decomposition of energetic compounds - Influence of catalyst shape and ceramic substrate. In AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 42., 2006, Sacramento. **Proceedings...** Sacramento, California: AIAA/ASME/SAE/ASEE, 2006.

KAPTEIJN, F.; RODRIGUES-MIRASOL, J.; MOULIJN, J. A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 9, p. 25-64, 1996.

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

KARÁSKOVÁ, K.; OBALOVÁ, L.; KOVANDA, F. N₂O catalytic decomposition and temperature programmed desorption tests on alkali metals promoted Co–Mn–Al mixed oxide. **Catalysis Today**, v. 176, n. 1, p. 208–211, 2011.

KEENAN, A. G.; IYENGAR, R. D. The Decomposition of Nitrous Oxide on Chromia-Alumina Catalysts. **The Decomposition of Nitous Oxide on Chromia-Alumina Catalysts**, v. 5, p. 301–306, 1966.

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

KHOSROUSHAHI, Y. B.; SALEM, A. A view on organic binder effects on technical properties of ceramic Raschig rings. **Cerámica y Vidrio**, v. 49, n. 5, p. 335–342, 2010.

KOVANDA, F. et al. Mixed oxides obtained from Co and Mn containing layered double hydroxides: Preparation, characterization, and catalytic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 3, p. 812–823, mar. 2006.

KRAMLICH, J. C.; LINAK, W. P. Pergamon Nitrous Oxide Behavior in the Atmosphere, and in Combustion and Industrial Systems. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 20, p. 149–202, 1994.

KUMAR, S. et al. Metal Exchanged ZSM-5 Zeolite Based Catalysts for Direct Decomposition of N₂O. **Catalysis Letters**, v. 132, n. 1-2, p. 248–252, 28 jul. 2009.

LAMONIER, J.-F. et al. Catalytic Removal of Toluene in Air over Co–Mn–Al Nano-oxides Synthesized by Hydrotalcite Route. **Catalysis Letters**, v. 118, n. 3-4, p. 165–172, 2007.

LEITE, G. C. P. **Exchange-Spring em Nanocompósitos Ferri / Ferromagnéticos**. 2011. 118f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá, 2011. Disponível em: <fisica.ufmt.br/mestrado/index.php?option=com_docman...gid...> . Acesso em: 12 mar. de 2013.

LIU, S. et al. Effect of Zirconium in La(Ba)Zr_xCo_{1-x}O_{3-δ} Perovskite Catalysts for N₂O Decomposition. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 4-6, p. 907–913, abr. 2012.

MAKLED, A.; BELAL, H. Modeling of Hydrazine Decomposition for Monopropellant Thrusters. In: **AEROSPACE SCIENCE & AVIATION TECHNOLOGY**, 13., 2009, Cairo, Egypt. **Proceedings...Cairo, Egypt: Military Technical College, Kobry Elkobbah, 2009.**

MIRZAEI, A. A.; FAIZI, M.; HABIBPOUR, R. Effect of preparation conditions on the catalytic performance of cobalt manganese oxide catalysts for conversion of synthesis gas to light olefins. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 98–107, jun. 2006.

NESBITT, H. W.; BANERJEE, D. Interpretation of XPS Mn (2p) spectra and constraints on the of Mn oxyhydroxides mechanism of MnO, precipitation. **American Mineralogist**, v. 83, n. 1994, p. 305–315, 1998.

OBALOVÁ, L. et al. Catalytic decomposition of nitrous oxide over catalysts prepared from Co/Mg-Mn/Al hydrotalcite-like compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 60, n. 3-4, p. 289–297, out. 2005.

OBALOVÁ, L. et al. Electronic nature of potassium promotion effect in Co–Mn–Al mixed oxide on the catalytic decomposition of N₂O. **Catalysis Communications**, v. 12, p. 1055–1058, jul. 2011.

OHNISHI, C. et al. Preparation of Co₃O₄ Catalysts for Direct Decomposition of Nitrous Oxide under Industrial Conditions. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 162, p. 737–744, 2006.

PEREIRA, L. G. F. **Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio**. 2014. 81p. Dissertação (Mestre Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo (USP-Lorena), Lorena, 2014. Disponível em: <www.teses.usp.br/teses/.../97/.../EMD14004_C.pdf>. Acesso em: 17 de jul. de 2014.

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

RAJ, S. LOU; SRINIVASAN, V. Decomposition of Nitrous Oxide on Rare Earth Manganites. **Journal of Catalysis**, v. 65, p. 121–126, 1980.

RAJ, S. L.; VISWANATHAN, B.; SRINIVASAN, V. The Activity of Mn³⁺ and Mn⁴⁺ in Lanthanum Strontium Manganite for de Decomposition of Nitrous Oxide. **Journal of Catalysis**, v. 75, p. 185–187, 1982.

RUSSO, N. et al. N₂O Catalytic Decomposition over Various Spinel-type Oxides **Catalysis Today**, v. 119, p.228-232, 2007.

SALES, L. L. DE M. **Síntese e caracterização de óxidos de cério e cobalto obtidos por gel-combustão e Pechini aplicados às reações de oxidação de n-hexano**. 2008. 91p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2008. Disponível em: <<ftp://ftp.ufrn.br/pub/biblioteca/ext/bdtd/LucianoLMS.pdf>>. Acesso em: 09 de abr. de 2013.

SCHERSON, Y. et al. A Monopropellant Gas Generator Based on N₂O Decomposition for “Green” Propulsion and Power Generation. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 45., 2009, Denver. **Proceedings**...Denver: AIAA/ASME/SAE/ASEE, 2009.

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

STRANICK, M. A. Mn₂O₃ by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 6, n. 1, p. 39, jan. 1999a.

STRANICK, M. A. MnO₂ by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 6, n. 1, p. 31, jan. 1999b.

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

UETSUKA, H. et al. Isotopic study of nitrous oxide decomposition on an oxidized Rh catalyst : mechanism of oxygen desorption. **Catalysis Letters**, v. 66, p. 87–90, 2000.

VACCARI, A. Preparation and Catalytic Properties of Cationic and Anionic Clays. **Catalysis Today**, v. 41, p. 53-71, 1998.

VALENTIAN, D. et al. Green Propellants Perspectives for Future Missions. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 44., 2008, Hartford. **Proceedings**...Hartford: AIAA/ASME/SAE/ASEE, 2008.

YAKOVLEV, A. L.; ZHIDOMIROV, G. M.; SANTEN, R. A. VAN. N₂O decomposition catalysed by transition metal ions. **Catalysis Letters**, v. 75, n. 1-2, p. 45–48, 2001.

YUZAKI, K. et al. Catalytic decomposition of N₂O over supported rhodium catalysts : high activities of Rh/USY and Rh/Al₂O₃ and the effect of Rh precursors. **Catalysis Letters**, v. 47, n. 3, p. 173–175, 1997.

ZAKIROV, V. et al. Surrey Research on Nitrous Oxide Catalytic Decomposition for Space Applications. In: AIAA/USU CONFERENCE ON SMALL SATELLITES, 14., 2000, Logan, UT. **Proceedings**...Logan, UT: AIAA/USU, 2000.

ZAKIROV, V. A. **Investigation into Nitrous Oxide Propulsion Option for Small Satellite Applications**. [s.l.] University of Surrey, 2001.

ZAKIROV, V.; SWEETING, M.; LAWRENCE, T. An Update on Surrey Nitrous Oxide Catalytic Decomposition Research. In: AIAA/USU CONFERENCE ON SMALL SATELLITES, 15., 2001, Logan, Utah. **Proceedings**...Logan, Utah, AIAA/USU, 2001.

ZAKIROV, V.; Li, L.; Ke, G. N₂O Propulsion Research at Tsinghua:2003. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GREEN PROPELLANTS FOR SPACE PROPULSION, 2., 2004, Cagliari, Sardinia. **Proceedings**...Cagliari, Sardinia: ESA, 2004.

ZASADA, F. et al. Potassium Promotion of Cobalt Spinel Catalyst for N₂O Decomposition — Accounted by Work Function Measurements and DFT Modelling. **Catalysis Letters**, v. 127, p. 126–131, 2009.

ZHANG, Q. et al. Enhancement of N₂O catalytic decomposition over Ca modified Co₃O₄ catalyst. **RSC Adv.**, v. 5, n. 63, p. 51263–51270, 2015.