



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

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/03.11.13.45-RPQ

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES
MÁSSICOS À BASE DE COBALTO E MANGANÊS
PARA APLICAÇÕES AEROESPACIAIS**

Sayuri Okamoto
Luís Gustavo Ferroni Pereira
Leandro José Maschio
André Navarro de Miranda
Ricardo Vieira

URL do documento original:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3LAU8AB>>

INPE
São José dos Campos
2016

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@inpe.br

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

Presidente:

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

Membros:

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

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

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID) **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon

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/2016/03.11.13.45-RPQ

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES
MÁSSICOS À BASE DE COBALTO E MANGANÊS
PARA APLICAÇÕES AEROESPACIAIS**

Sayuri Okamoto
Luís Gustavo Ferroni Pereira
Leandro José Maschio
André Navarro de Miranda
Ricardo Vieira

URL do documento original:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3LAU8AB>>

INPE
São José dos Campos
2016



Esta obra foi licenciada sob uma Licença Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License.

RESUMO

Este relatório descreve os procedimentos de síntese de um catalisador mássico, desenvolvido no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP), para decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio e do óxido nítrico. Este catalisador tem como base óxidos bi e tri-metálicos com estrutura do tipo espinélio, contendo cobalto, manganês e alumínio. São ainda apresentadas as características intrínsecas deste material e identificadas por diversas técnicas de análises. Este catalisador obteve sucesso na decomposição espontânea do peróxido de hidrogênio concentrado e do óxido nítrico em testes realizados em propulsores de 2 N.

ABSTRACT

The present report describes a bulk catalytic material synthesis procedure developed at Combustion and Propulsion Laboratory (LCP) for hydrogen peroxide and nitrous oxide catalytic decomposition. This catalyst is based on bi and tri-metallic oxides with crystal structures as spinels, containing cobalt, manganese and aluminum. The intrinsic characteristics of catalyst are also described using several analytic technics. This catalyst was successfully employed in 2 N thrusters tests with concentrated hydrogen peroxide and nitrous oxide.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1 – Estrutura cristalina representativa de um espinélio de óxido bimetálico. ..	2
Figura 3.1 – Ilustração do sistema para a síntese do catalisador mássico à base de óxido misto de Co, Mn e Al pelo método da coprecipitação.....	9
Figura 3.2 – Imagem do processo de obtenção de extrusados cilíndricos.	11
Figura 4.1 - Curva de termogravimetria derivada (DTG) do material catalítico.....	14
Figura 4.2 - Difratoograma de Raios X do material catalítico obtido comparado com atribuições das fichas ICDD PDF-2.....	15
Figura 4.3 - Espectro em alta resolução obtida por XPS na região do Co 2p com atribuições. Raias tracejadas referentes ao Co ³⁺ e raias contínuas ao Co ²⁺	16
Figura 4.4 - Espectro em alta resolução obtida por XPS na região do Mn2p com atribuições. Raias contínuas referentes ao Mn ³⁺	17
Figura 5.1 – Curvas de empuxo obtidos para o catalisador sintetizado para os sistemas com peróxido de hidrogênio e com óxido nítrico em modo contínuo de 10 s e em modo pulsado de 5 s.....	20

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 4.1 - Espécies presentes e suas concentrações atômicas detectadas na superfície do material catalítico, obtidas por XPS em alta resolução.....	15
Tabela 4.2 - Concentração percentual dos óxidos metálicos presentes no catalisador obtidas por ICP-OES.....	17
Tabela 5.1 – Parâmetros de impulso específico e velocidade característica obtidos nos ensaios em propulsores 2 N.....	20

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

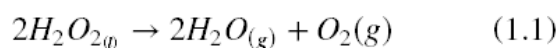
LCP	Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
N ₂ O	Óxido nitroso
Al	Alumínio
Co	Cobalto
Mn	Manganês
H ₂ O	Água
O ₂	Oxigênio
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido
TG	Termogravimetria
DRX	Difratometria de Raios X
XPS	Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X
KOH	Hidróxido de potássio
K	Potássio
C*	Velocidade característica

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1	INTRODUÇÃO 1
2	OBJETIVO 5
3	PARTE EXPERIMENTAL 7
3.1.	REAGENTES, VIDRARIA E EQUIPAMENTOS 7
3.1.1.	Reagentes 7
3.1.2.	Vidraria e equipamentos 7
3.2.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 8
3.2.1.	Preparação de soluções 8
3.2.2.	Procedimento 9
4	PROPRIEDADES INTRÍNSECAS DO MATERIAL 13
5	APLICAÇÕES 19
6	CONCLUSÃO 21
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 23

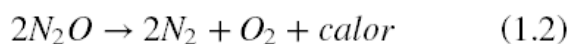
1 INTRODUÇÃO

Neste trabalho é descrito o procedimento de síntese de um material catalítico à base de óxidos dos metais cobalto (Co), manganês (Mn) e alumínio (Al); sendo este último, utilizado apenas para engendrar resistência mecânica no produto final. Este catalisador tem sido usado para decompor espontaneamente o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com concentrações entre 85 e 98%, em massa. Vale lembrar que o H_2O_2 é um dos candidatos mais promissores para emprego em sistemas propulsivos não tóxicos e de baixo custo. O produto de sua decomposição gera, unicamente, água (H_2O) e oxigênio (O_2) a altas temperaturas, não apresentando qualquer impacto ambiental conforme ilustrado na Reação 1.1.



Trata-se de uma reação do tipo óxido-redução, também conhecida como reação redox, pois envolve a transferência de elétrons, com variação do estado de oxidação do oxigênio, a qual permuta do estado (-1) do reagente para (-2) do produto.

Igualmente, o óxido nitroso (N_2O) em concentrações acima de 95% pode ser utilizado como propelente, uma vez que a sua decomposição total forma os gases nitrogênio (N_2) e oxigênio (O_2), além de gerar grande quantidade de calor, podendo atingir $1600^\circ C$ durante a reação (1.2).

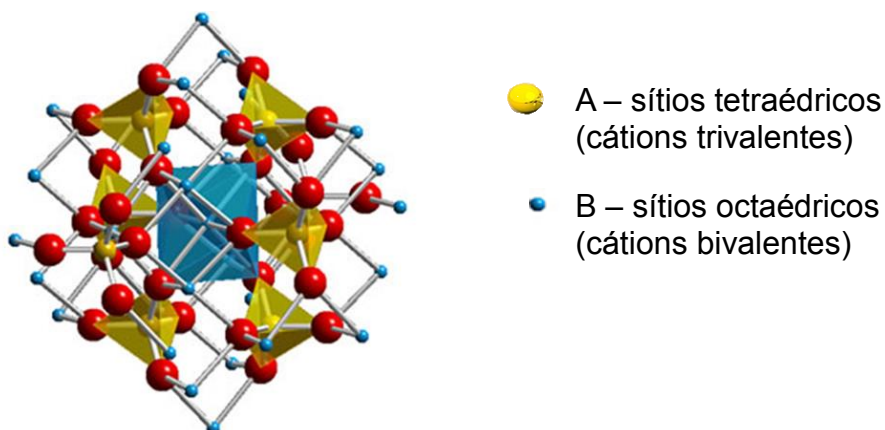


Nesta reação, também há uma variação no estado de oxidação dos produtos e dos reagentes. Sendo assim, torna-se condição *sine qua non* que o catalisador empregado em reações do tipo redox apresentem propriedades como auxiliares no processo de transferência eletrônica. Desta forma, materiais catalíticos, contendo metais de transição, tais como: manganês, cobalto, ferro,

dentre outros, que exibem mais de um estado de oxidação, são fortes candidatos para estas aplicações.

Vale lembrar que um dos materiais que apresenta capacidade de abrigar grande quantidade de cátions na sua estrutura cristalina são os espinélios. Espinélios são óxidos binários e ternários, de fórmula geral AB_2O_4 , onde A é o cátion de estado de oxidação divalente e B é o cátion de estado de oxidação trivalente. Na estrutura deste óxido, o cátion A ocupa os sítios tetraédricos, enquanto o cátion B ocupa os sítios octaédricos conforme representação da Figura 1.1.

Figura 1.1 – Estrutura cristalina representativa de um espinélio de óxido bimetálico.



Cumprе ressaltar que esta estrutura também confere aos espinélios propriedades magnéticas, semicondutoras e/ou refratárias, oferecendo uma vasta aplicabilidade para estes materiais, inclusive na catálise.

Catalisador é uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo. A classificação dos catalisadores, geralmente, é feita de acordo com o seu estado físico. Se o catalisador estiver no mesmo estado físico dos reagentes, o processo é denominado de catálise homogênea, porém se o estado físico dos reagentes for diferente ao do catalisador é conhecido como catálise heterogênea. Usualmente, os catalisadores heterogêneos são sólidos, enquanto os reagentes e produtos

reacionais são líquidos ou gasosos. Este fato o torna mais suscetível ao emprego em processos industriais e ambientais, dentre outras possíveis aplicações (KIEBOOM et al., 1999).

Os catalisadores heterogêneos podem ser divididos, basicamente, como catalisadores suportados ou mássicos. O catalisador suportado é constituído por um suporte óxido, geralmente, inerte na reação, sobre o qual é dispersada uma substância ativa à reação. Já o catalisador mássico tem toda sua massa constituída por substâncias ativas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989). A preparação de catalisadores heterogêneos inclui, normalmente, diversas operações e etapas, cujas condições operacionais fornecem materiais que diferem em suas propriedades físico-químicas, na sua morfologia e na sua textura. Assim, na continuação deste trabalho, será descrito de forma detalhada o procedimento para obtenção e resultados de caracterização do catalisador mássico à base de óxidos mistos, contendo Co:Mn:Al na proporção molar 4:1:1, respectivamente, a partir do método da coprecipitação.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo descrever de forma detalhada as operações de síntese de um catalisador mássico, com estrutura cristalina do tipo espinélio, contendo os metais Co:Mn:Al na proporção molar 4:1:1, respectivamente, pelo método da coprecipitação. Além disso, serão também apresentadas algumas técnicas de análise tais como: Termogravimetria (TG), Adsorção de N₂, Resistência a Compressão Axial, Difractometria de Raios X (DRX), Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Induzido (ICP-OES) e Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X (XPS), empregadas na caracterização do catalisador.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES, VIDRARIA E EQUIPAMENTOS

3.1.1. Reagentes

Nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO₃)₂.6H₂O] ACS pureza ≥ 98,0%, marca Sigma-Aldrich;

Nitrato de manganês tetra hidratado [Mn(NO₃)₂.4H₂O] P.A. pureza ≥ 97,0%, marca Sigma-Aldrich;

Nitrato de alumínio nonahidratado [Al(NO₃)₃.9H₂O] ACS pureza ≥ 98,0%, marca Sigma-Aldrich;

Hidróxido de potássio (KOH) ACS-ISO pureza de 85%, em *pellets*, marca Carlo-Erba;

Carbonato de potássio (K₂CO₃) ACS pureza ≥ 99,0%, marca Sigma-Aldrich.

3.1.2. Vidraria e equipamentos

Béqueres em borossilicato com capacidades para 600 mL;

Reator em borossilicato com capacidade para 2 L;

Proveta graduada com capacidade para 1 L;

Funil de Buchner de porcelana com capacidade para 950 mL;

Kitassato em borossilicato com capacidade para 2 L;

Vidro relógio com 15 cm de diâmetro;

Espátulas;

Peneira Granulométrica em aço inox com granulometria de 150 µm;

Extrusora em aço inoxidável, tipo pistão, com bico injetor de saída no formato cilíndrico com 3 mm de diâmetro;

Balança semi-analítica de precisão duas casas decimais, marca Shimadzu modelo BL3200H;

Bombas peristálticas marca Cole-Parmer, modelo Masterflex 77200-60;

Agitador mecânico da marca IKA, modelo EUROSTAR 200 P4 Control;

PHmetro da marca Hanna modelo pH21;

Compressor/Aspirador da marca Fanem modelo 089-CAL;

Estufa Nova Ética modelo 400/ND;

Forno marca Cobel.

3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1. Preparação de soluções

a) Solução mistura de Co, Mn e Al

Preparar uma solução mistura de nitratos de cobalto, manganês e alumínio, com concentração de 1 mol/L, seguindo os seguintes passos:

Em um béquer de 600 mL, pesar: 74,24 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 16,17 g de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 23,80g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Dissolver estes sais em 375 mL de água destilada.

b) Solução de hidróxido de potássio

Para preparar a solução de hidróxido de potássio 3 mol/L, pesa-se aproximadamente 118,60 g de KOH e dissolve-se o produto em 600 mL de água destilada.

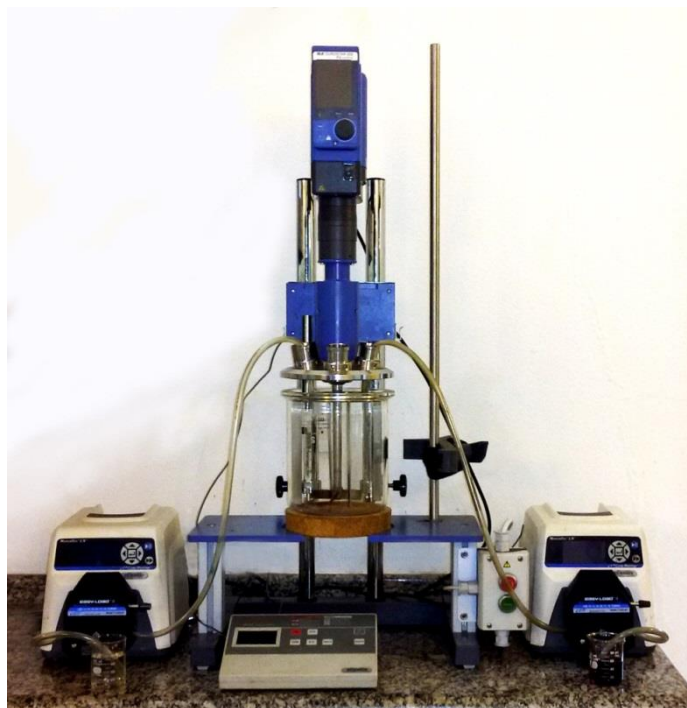
c) Solução de carbonato de potássio

A preparação da solução do carbonato de potássio 0,5 mol/L é realizada pesando-se cerca de 10,40 g de K_2CO_3 , em seguida solubilizando o sal em 150 mL de água destilada.

3.2.2. Procedimento

Transferir a solução de carbonato de potássio para o reator reacional e montar o sistema reacional conforme representado na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Ilustração do sistema para a síntese do catalisador mássico à base de óxido misto de Co, Mn e Al pelo método da coprecipitação.



A reação ocorre a temperatura ambiente e sob agitação mecânica constante de 500 rpm. Uma bomba peristáltica é usada para adicionar lentamente a solução

de nitratos de Co, Mn e Al no reator contendo a solução de K_2CO_3 . A vazão desta bomba deve ser ajustada em 5 mL/min. A outra bomba peristáltica adiciona no reator, simultaneamente, a solução de KOH, a uma vazão inicial também de 5 mL/min, sendo esta ajustada durante a reação, de forma a manter sempre o pH da mistura reacional constante em 10.

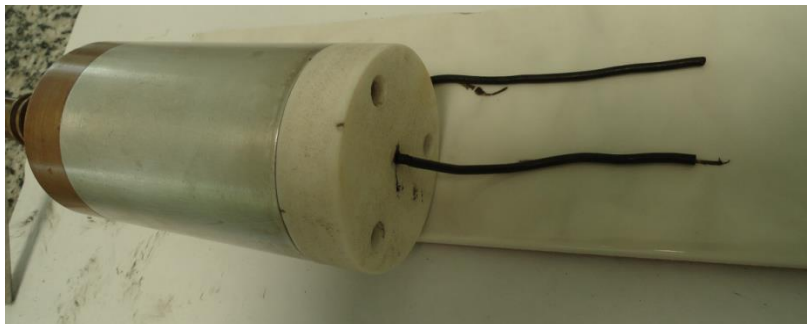
O término da reação é determinado pelo consumo total da solução de nitratos. O precipitado formado permanece em envelhecimento na água-mãe, dentro do reator, por um período de 24 horas, em repouso.

Em seguida, filtra-se o precipitado a vácuo, lavando o sólido retido no filtro com, aproximadamente, 1 L de água deionizada. Esta operação de lavagem é repetida quantas vezes forem necessárias até que a água de lavagem apresente pH neutro.

O sólido filtrado é transferido para um vidro relógio e, em seguida, secado em estufa a $120^\circ C$ por 12 h. O produto é triturado em um moinho com pistilo e almofariz. Em seguida o material é classificado a uma granulometria inferior a 0,150 mm.

Finalmente, o pó é transferido para um almofariz de porcelana, onde é umedecido com água deionizada por maceração, até a formação de uma pasta com consistência e fluidez suficiente para ser extrudada. Então, esta pasta é colocada na extrusora para a formação de uma massa, similar a macarrão, com seção cilíndrica de 3 mm de diâmetro, conforme Figura 3.2. O produto final é secado em estufa a $120^\circ C$ por 24 h.

Figura 3.2 – Imagem do processo de obtenção de extrusados cilíndricos.

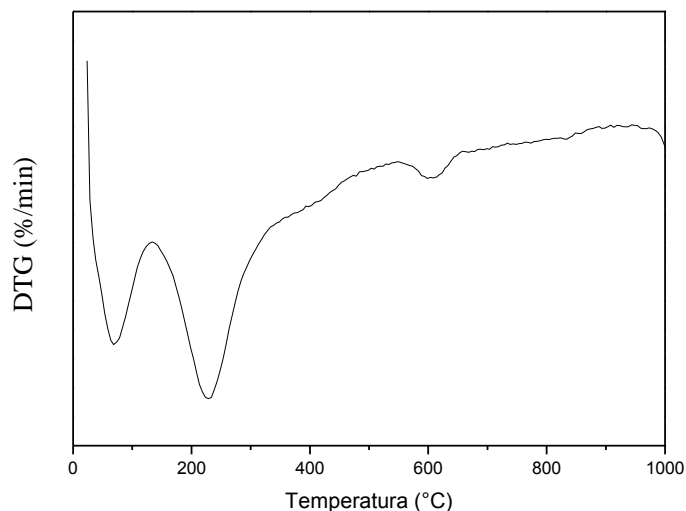


Os extrudados secos são cortados em *pellets* na forma de cilindros equiláteros, medindo 3 mm de diâmetro e comprimento, e calcinados ao ar, em ambiente estático, a 900°C por 1 h.

4 PROPRIEDADES INTRÍNSECAS DO MATERIAL

O procedimento operacional, descrito no item 3.2.2, para obtenção do material, conduz à formação de hidróxidos dos metais constituintes, como produto da reação. Após a calcinação, os hidróxidos são transformados em óxidos dos metais de transição empregados na síntese. Sendo assim, primeiramente foi efetuada uma análise termogravimétrica do produto lavado e secado na estufa. Para tal análise foi empregada uma taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura final de 1000°C, em atmosfera de ar sintético. A curva da derivada apresentada na Figura 4.1 mostra dois sinais bem pronunciados, um em 70°C e outro em 230°C, bem como uma ligeira perda em 600°C. Segundo STANIMIROVA et al.,1999, compostos denominados hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares que após aquecimento a temperaturas moderadas geram óxidos mistos de metais de transição de cargas divalentes e trivalentes, com elevada área superficial e boa estabilidade térmica. Ainda, segundo estes autores, durante o aquecimento destes materiais, ocorrem dois eventos característicos. Primeiro, a liberação de água da camada interlamelar entre 200 e 250°C, acompanhada pelo colapso do espaçamento basal da hidrotalcita. Segundo, a decomposição completa da estrutura de lamelas e a transformação das hidrotalcitas em óxidos, ocorrendo entre 350 e 600°C. Na curva da derivada de termogravimetria obtida, foi verificada a eliminação da umidade adsorvida na amostra a 70°C, enquanto os fenômenos observados a 230°C e a 600°C referem-se às transformações da hidrotalcita em óxidos mistos de cobalto, manganês e alumínio conforme explicado.

Figura 4.1 - Curva de termogravimetria derivada (DTG) do material catalítico.



Devido ao tratamento térmico a 900°C que o material foi submetido, foi obtido um baixo valor de área superficial específica (6,6 m²/g). Todavia, esta alta temperatura, aliada a presença de óxido de alumínio na estrutura do material conferiam uma elevada resistência mecânica a compressão radial. As aproximações matemáticas utilizadas pelo método BET para determinação da área específica, impossibilita a determinação de macroporosidade no catalisador. No entanto, pelo baixo valor da área específica apresentado evidencia a ausência de uma quantidade expressiva de microporos nesta amostra.

A análise de Difratomia de Raios X deste material identificou uma mistura de fases cristalinas na sua composição, constituída, basicamente, por 3 (três) fases de óxidos do tipo espinélios, a saber: CoCo₂O₄, MnAl₂O₄ e CoAl₂O₄. Estas fases foram determinadas pelo método Hanawalt por comparação com as fichas ICDD-PDF-2 de números 01-080-1543 (azul), 01-076-0072 (preto) e 01-082-2252 (vermelho), respectivamente, representadas pelas raias coloridas,

correspondentes a cada uma destas fichas, confrontadas com os picos obtidos para o produto sintetizado (Figura 4.2).

Apesar da composição mássica do catalisador ser a descrita pelo Difratoograma de Raios X, as análises por Espectrometria Fotoeletrônica de Raios X (XPS) revelam que na superfície deste material tem também outras espécies presentes, conforme indicado na Tabela 4.1.

Figura 4.2 - Difratoograma de Raios X do material catalítico obtido comparado com atribuições das fichas ICDD PDF-2.

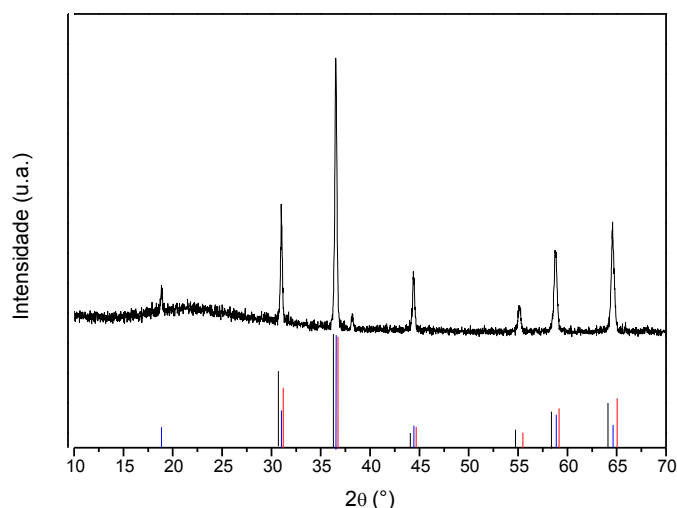
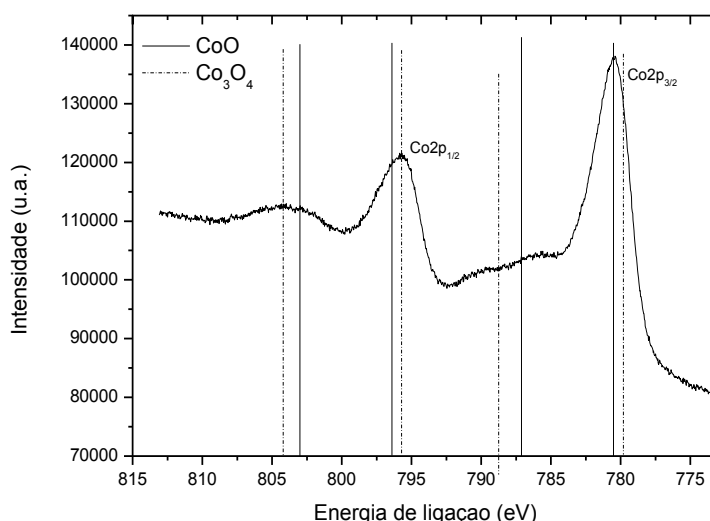


Tabela 4.1 - Espécies presentes e suas concentrações atômicas detectadas na superfície do material catalítico, obtidas por XPS em alta resolução.

Espécies presentes	Concentração atômica (%)
CoCo ₂ O ₄	9,39
CoO	4,05
Mn ₂ O ₃	8,50
Al	8,09
K	0,69
O	51,70
C	17,59

Sendo assim, fica patente que o *bulk* do material catalítico é formado, essencialmente, por espinélios de cobalto, cobalto-alumínio e manganês-alumínio. Todavia, na superfície deste material foi ainda detectada a presença de óxidos de cobalto nos dois estados de oxidação (Co^{2+} e Co^{3+}) e de óxidos de manganês no estado de oxidação (Mn^{3+}). A curva obtida no XPS em alta resolução, na região referente à energia de ligação do $\text{Co}2p$ (Figura 4.3), mostra claramente os seus dois picos, representando $\text{Co} 2p_{1/2}$ e $\text{Co} 2p_{3/2}$. Cada um destes correspondendo a um estado de oxidação do cobalto. Isto comprova a existência do par redox $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ na superfície deste material catalítico.

Figura 4.3 - Espectro em alta resolução obtida por XPS na região do $\text{Co} 2p$ com atribuições. Raias tracejadas referentes ao Co^{3+} e raias contínuas ao Co^{2+} .



Já a análise efetuada na região da ligação 2p do manganês apresenta dois picos atribuídos a um único estado de oxidação do manganês, ou seja, a espécie Mn^{3+} . Isto significa que não há formação do par redox desta espécie nesta amostra.

A análise por ICP-OES identificou os teores de cada elemento presente na amostra, apesar de não fazer a diferenciação por estado de oxidação. Foi observado que a proporção dos óxidos de cobalto, manganês e alumínio, está

dentro daquela calculada, ou seja: 4,2:1:1,1 para Co:Mn:Al, respectivamente. Foi detectada também uma grande quantidade de K na amostra, o qual não foi totalmente removido na lavagem do precipitado durante a síntese. Contudo Obalová et al., 2011 observaram que teores até 1,8% de K podem incrementar a atividade catalítica do material. Porém, teores superiores não influenciam no desempenho do catalisador.

Figura 4.4 - Espectro em alta resolução obtida por XPS na região do Mn2p com atribuições. Raias contínuas referentes ao Mn³⁺.

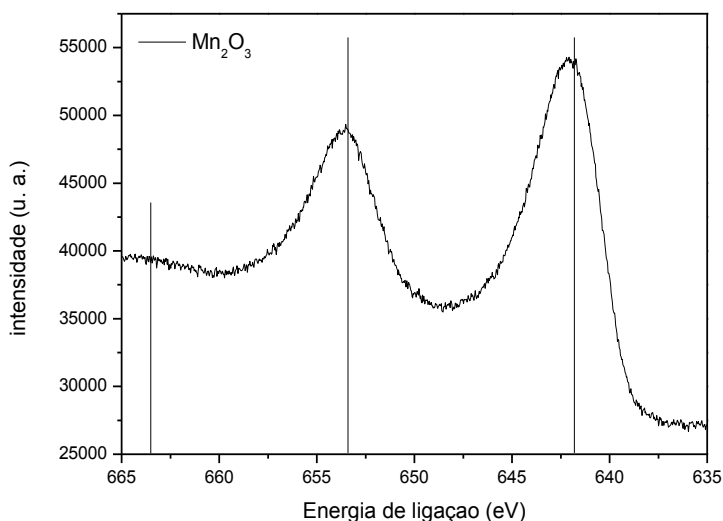


Tabela 4.2 - Concentração percentual dos óxidos metálicos presentes no catalisador obtidas por ICP-OES.

elemento	Porcentagem do óxido do elemento
K	16,2
Co	62,7
Mn	14,9
Al	6,2

5 APLICAÇÕES

Este material foi testado com eficiência na decomposição do peróxido de hidrogênio e do óxido nítrico em propulsores de desempenho teórico 2 N, otimizados para cada um destes propelentes.

Para o peróxido de hidrogênio, o leito catalítico que apresentou o melhor desempenho foi aquele cujas dimensões foram de 30 mm de comprimento e 15 mm de diâmetro interno. Foi estabelecida uma pressão de câmara de combustão de 5 bar e uma vazão mássica de 2 g/s. Os testes foram iniciados a temperatura ambiente. Enquanto que, para óxido nítrico, estes parâmetros foram de 105 mm de comprimento e 12 mm de diâmetro interno, pressão de câmara de 5 bar e vazão mássica de 1,65 g/s. Neste caso, a temperatura inicial de teste foi de 600°C.

Em ambos os testes foram efetuados ensaios contínuos de 10 s e, posteriormente, ensaios pulsados de 5 s em intervalos de 5 s, conforme ilustrado na Figura 5.1.

A partir destes ensaios foi possível calcular os valores de impulso específico e de velocidade característica (C^*). Segundo Sutton, 2001, se o valor experimental de C^* atingir 92 e 99,5% do valor teórico pode-se inferir que a decomposição do propelente tenha sido completa.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.1 observa-se que a decomposição do peróxido de hidrogênio foi quase completa. No entanto, o valor de 83% de eficiência da velocidade característica evidencia um resultado bastante satisfatório, levando em consideração as perdas térmicas do sistema. Já quanto ao óxido nítrico, a eficiência foi de 97,5%, mostrando que esta decomposição foi completa.

Figura 5.1 – Curvas de empuxo obtidas em um propulsor de 2 N, com catalisador mássico contendo Co-Mn-Al, na decomposição do H₂O₂ e do N₂O, com testes contínuos de 10 s e pulsado de 5 s.

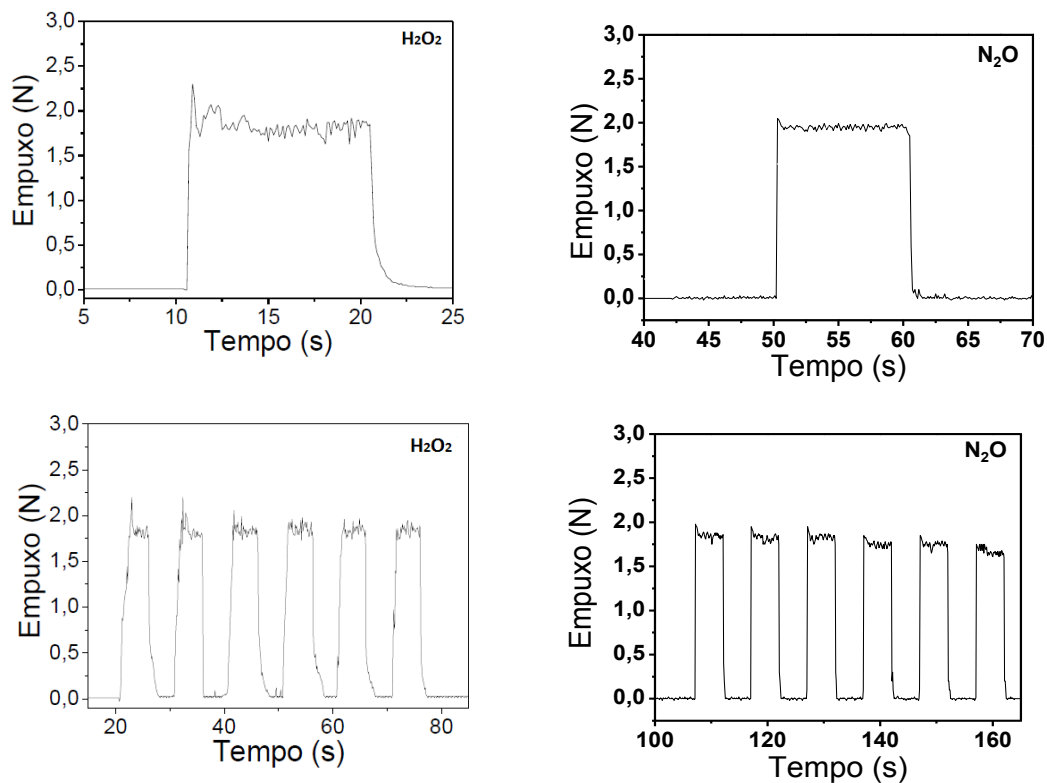


Tabela 5.1 – Parâmetros de impulso específico e velocidade característica obtidos nos ensaios em propulsores 2 N.

	H ₂ O ₂	N ₂ O
Impulso específico teórico (s)	106,0	123,5
Impulso específico obtido (s)	93,4	120,5
C* teórico (m/s)	940,0	1096,9
C* calculado (m/s)	783,6	1069,6
Eficiência da C* (%)	83,0	97,5

6 CONCLUSÃO

Catalisadores mássicos à base de óxidos mistos, contendo Co, Mn e Al foram sintetizados com sucesso pelo método da coprecipitação em solução aquosa, visando à obtenção de um catalisador eficaz na decomposição do H_2O_2 e do N_2O para fins aeroespaciais.

A análise da superfície específica evidenciou a obtenção de materiais que, devido à ausência de uma quantidade expressiva de microporos, apresentaram áreas específicas relativamente baixas.

A análise termogravimétrica dos materiais apontou a ocorrência de três eventos térmicos característicos da calcinação de hidrotalcitas e, conseqüente, formação de óxidos mistos.

A análise de XPS visou correlacionar o estado de oxidação dos cátions presentes nos materiais com a atividade catalítica dos mesmos. Concluiu-se que a presença do par redox do tipo $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ que desempenha um importante papel na transferência de elétrons, proporcionando a mobilidade necessária para o incremento da atividade de superfície redox.

A análise de DRX identificou que a maioria dos óxidos constituintes se apresenta na fase do tipo espinélio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogênea**. Porto: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

KIEBOOM, A.P.G. et al. **History of Catalysis, in: Catalysis: an integrated approach**. Second, revised and enlarged edition. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1999.v.123 p. 3-28.

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.

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.

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.

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.

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

