



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/04.04.21.02-TDI

NOVO CATALISADOR PARA DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM MICROPROPULSORES DE SATÉLITES

Fernanda Francisca Maia

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão, orientada pelo Dr. Fernando de Souza Costa, aprovada em 19 de abril de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3BLCN6E>>

INPE
São José dos Campos
2012

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

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

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

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

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

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Coordenação de Laboratórios Associados (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)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

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

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/04.04.21.02-TDI

NOVO CATALISADOR PARA DECOMPOSIÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM MICROPROPULSORES DE SATÉLITES

Fernanda Francisca Maia

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão, orientada pelo Dr. Fernando de Souza Costa, aprovada em 19 de abril de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3BLCN6E>>

INPE
São José dos Campos
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Maia, Fernanda Francisca.
M28n Novo catalisador para decomposição de peróxido de hidrogênio em micropropulsores de satélites / Fernanda Francisca Maia. – São José dos Campos : INPE, 2012.

xxii + 97 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/04.04.21.02-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

Orientador : Dr. Fernando de Souza Costa.

1. propulsão. 2. peróxido de hidrogênio. 3. óxidos mistos. 4. otimização. I. Título.

CDU 629.7.036

Copyright © 2012 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2012 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em

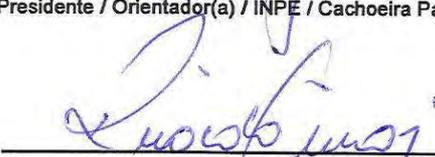
Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Combustão e Propulsão

Dr. Fernando de Souza Costa



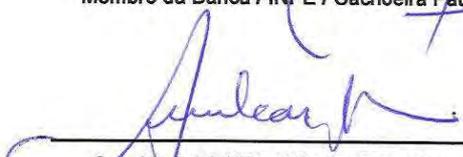
Presidente / Orientador(a) / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Ricardo Vieira



Membro da Banca / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Amílcar Porto Pimenta



Convidado(a) / ITA / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

Aluno (a): Fernanda Francisca Maia

São José dos Campos, 19 de abril de 2012

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita do que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.

Isaac Newton

A minha querida mamãe Sônia.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu agradeço a Deus pela vida e perspicácia de quisermos entender o mundo em que vivemos e conseqüentemente descobrir e desenvolver mais e mais ciência.

A minha mãe Sônia, por sempre me apoiar nos estudos.

Ao Prof. Dr. Fernando de Souza Costa e ao Dr. Ricardo Vieira pelas ideias, encorajamento ao trabalho, amizade e oportunidade de desenvolver este projeto.

Aos amigos de aula, Pedro e Tati, pela amizade; trabalho em grupo e constante esclarecimento de dúvidas.

Aos amigos da pós-graduação pela ajuda ao longo deste trabalho, conversas, brincadeiras e cafés que com certeza fizeram o desenvolvimento deste projeto muito mais alegre.

Ao Leonardo Gouvêa pela paciência com os meus caprichos na elaboração das imagens da bancada de teste, pelos desenhos técnicos do propulsor e suas peças, pelo auxílio na parte de propulsão, pelos esclarecimentos de dúvidas... Enfim por toda ajuda prestada ao longo deste projeto e principalmente pela amizade que fizemos.

Aos professores que tive a oportunidade de ter aula e que invariavelmente acrescentaram muito ao meu crescimento pessoal e intelectual.

Ao Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE pelo apoio institucional e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados diferentes catalisadores mássicos à base de óxidos mistos de cobalto e manganês por co-precipitação para decomposição de peróxido de hidrogênio em micropropulsores de satélites. Os catalisadores foram avaliados em bancada pelo teste da gota e os que apresentaram maior resistência mecânica e velocidade de reação foram testados em um propulsor com 2 N de empuxo. Os testes foram realizados nos modos contínuo e pulsado, com peróxido de hidrogênio a 90% em massa e os resultados experimentais obtidos mostraram catalisadores altamente ativos nesta reação. O catalisador que apresentou melhor desempenho foi o denominado CoMnAl(B), o qual foi capaz de decompor espontaneamente o peróxido de hidrogênio e sustentar vários ciclos térmicos sem apresentar sinais de desativação causada por impurezas e estabilizantes contidos no propelente. O propulsor de 2 N em que os testes foram realizados foi projetado de forma modular, para que tanto o comprimento quanto o diâmetro do leito catalítico pudessem ser alterados. Assim, empregando-se a metodologia de planejamento de experimentos em configuração estrela, foi possível otimizar as dimensões do leito catalítico para obter maior eficiência na geração de empuxo. De acordo com o gráfico de contorno obtido a partir desta metodologia, a maior eficiência na geração de empuxo é obtida com leitos catalíticas tendo diâmetro de 15 a 17 mm e comprimento de 29 a 33 mm.

A NEW CATALYST FOR HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION IN SATELLITE MICROTHRUSTERS

ABSTRACT

In this work mass catalysts based on mixed oxides of cobalt and manganese were synthesized by co-precipitation for decomposition of hydrogen peroxide in satellites microthrusters. The catalysts were evaluated by a drop test and those with higher mechanical strength and reaction velocity were tested in a 2 N thruster. Tests were carried out in continuous and pulse modes with hydrogen peroxide 90% in mass and the experimental results obtained showed highly active catalysts in this reaction. The catalyst with better performance was CoMnAl(B) which was capable of decomposing hydrogen peroxide spontaneously and was able to sustain many thermal cycles with no signs of deactivation caused by impurities and stabilizers contained in the propellant. The 2 N thruster used for tests was designed in modules, so that length and diameter of the catalyst bed could be changed. Thus, a methodology of experiment design with a star configuration was adopted to optimize the dimensions of the catalyst bed in order to achieve greater efficiency in the generation of thrust. According to the contour plot obtained from this methodology, the catalytic beds which provide greater efficiency in thrust generation have diameters from 15 to 17 mm and lengths from 29 to 33 mm.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1.1 – Esquema do sub-sistema de propulsão do satélite LANDSAT 3. BASTOS NETO (2005)	5
Figura 3.1 – Imagem do catalisador mássico CoMnAl(B)	19
Figura 3.2 – Imagem do procedimento de teste da gota	20
Figura 3.3 – Imagem do propulsor	21
Figura 3.4 – Esquema de uma tubeira cônica	26
Figura 3.5 – Esquema da bancada de testes	27
Figura 3.6 – Tanque de peróxido de hidrogênio	28
Figura 3.7 – Vista frontal da balança de empuxo	28
Figura 3.8 – Vista traseira da balança de empuxo	29
Figura 3.9 – Variação da vazão de propelente em função da pressão manométrica no tanque	31
Figura 3.10 – Vista em corte do propulsor	32
Figura 3.11 – Esquema de calibração da célula de carga	33
Figura 3.12 – Esquema do planejamento em estrela	35
Figura 4.1 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMn(A)	39
Figura 4.2 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMn(B)	39
Figura 4.3 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMnMg(A)	41
Figura 4.4 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMnMg(B)	42
Figura 4.5 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMnAl(A)	42
Figura 4.6 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMnAl(B)	43
Figura 4.7 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMnAg(A)	43
Figura 4.8 – Curva de empuxo (a) e perfis de temperatura (b) obtidos no primeiro tiro de 10 s com o catalisador CoMnAg(A)	45
Figura 4.9 – Curva de empuxo (a) e perfis de temperatura (b) obtidos no primeiro tiro de 10 s com o catalisador CoMn(A)	45
Figura 4.10 – Curvas de empuxo obtidas durante dois testes de 10 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)	46
Figura 4.11 – Curvas de pressão medidas durante dois testes de 10 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)	47
Figura 4.12 – Perfis de temperatura medidos durante dois testes de 10 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)	47
Figura 4.13 – Impulsos específicos obtidos em dois testes no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)	48
Figura 4.14 – Velocidades características obtidas nos dois testes no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)	49
Figura 4.15 – Imagem do propulsor em funcionamento	51
Figura 4.16 – Curva de empuxo medida durante o teste contínuo de 30 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)	51
Figura 4.17 – Curvas de pressão medida durante o teste contínuo de 30 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)	52

Figura 4.18 – Perfis de temperatura medido durante o teste contínuo de 30 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B).....	52
Figura 4.19 – Curva de empuxo medida durante o teste pulsado com intervalos de 5 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B).....	53
Figura 4.20 – Curvas de pressão medida durante o teste pulsado com intervalos de 5 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B).....	53
Figura 4.21 – Perfis de temperatura medidos durante o teste pulsado com intervalos de 5 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B).....	54
Figura 4.22 – Isoterma de adsorção do catalisador CoMnAl(B).....	56
Figura 4.23 – Imagem de todas as peças fabricadas para a otimização do propulsor com medidas em mm.	58
Figura 4.24 – Superfície de respostas e contornos para a variável de resposta estudada: empuxo (N).....	60
Figura 4.25 – Gráfico de contornos para a variável de resposta estudada: empuxo (N)	60
Figura 4.26 – Temperaturas medidas durante os testes contínuos de 10 s para otimização do leito catalítico nas dimensões D8L30 (a), D22L30 (b), D10L25 (c) e D10L35 (d).....	62
Figura 4.27 – Pressões na câmara obtidas durante os testes contínuos de 10 s para otimização do leito catalítico nas dimensões D10L25 (a), D10L35 (b),D20L25 (c) e D20L35 (d)	63
Figura 4.28 – Curva de empuxo medido durante o teste contínuo de 10 s para otimização do leito catalítico nas dimensões D15L30.....	64
Figura A.1 – Desenho técnico da flange do injetor.....	75
Figura A.2 – Desenho técnico do injetor	76
Figura A.3 – Desenho técnico da flange câmara-injetor.....	77
Figura A.4 – Desenho técnico da câmara	78
Figura A.5 – Desenho técnico do pós câmara D15L30	79
Figura A.6 – Desenho técnico da flange câmara-tubeira	80
Figura A.7 – Desenho técnico da tubeira	81
Figura A.8 – Desenho técnico do dissipador de calor	82
Figura A.9 – Desenho técnico do propulsor	83
Figura B.1 – Desenho técnico do pós câmara D15L23.....	85
Figura B.2 – Desenho técnico do pós câmara D15L37	86
Figura B.3 – Desenho técnico da unidade câmara D10	87
Figura B.4 – Desenho técnico do pós câmara D10L25.....	88
Figura B.5 – Desenho técnico do pós câmara D10L35.....	89
Figura B.6 – Desenho técnico do adaptador de câmara D8.....	90
Figura B.7 – Desenho técnico do pós câmara D8L30	91
Figura B.8 – Desenho técnico da unidade câmara D22	92
Figura B.9 – Desenho técnico da tubeira D22.....	93
Figura B.10 – Desenho técnico do pós câmara D22L30	94
Figura B.11 – Desenho técnico do adaptador de câmara D20.....	95
Figura B.12 – Desenho técnico do pós câmara D20L25	96
Figura B.13 – Desenho técnico do pós câmara D20L35	97

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 1.1 – Comparação das propriedades físicas dos monopropelentes.....	8
Tabela 3.1 – Parâmetros teóricos de desempenho do motor de peróxido de hidrogênio admitindo escoamento congelado e peróxido de hidrogênio 90%	22
Tabela 3.2 – Dados da calibração da linha	30
Tabela 3.3 – Planejamento experimental	35
Tabela 4.1 – Resultados do teste da gota	40
Tabela 4.2 – Resultados dos testes de propulsão.....	44
Tabela 4.3 – Resultados do Planejamento experimental	59

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolos Gregos

ρ	Densidade
ε	Razão de áreas da saída e garganta
γ	Razão de calores específicos

Símbolos Latinos

A	Área
c	Velocidade de exaustão
c^*	Velocidade característica
c_F	Coefficiente de empuxo
D	Diâmetro
F	Empuxo
g	Aceleração da gravidade
I_{SP}	Impulso específico
I_{VAC}	Impulso específico no vácuo
L	Comprimento
MM	Massa molar
M	Número de Mach
\dot{m}	Vazão mássica
p	Pressão
ΔP	Pressão manométrica
R	Constante ideal dos gases
T	Temperatura
u	Velocidade

Subscritos

e	Exaustão
a	Ambiente
t	Garganta
s	Saída
Inj	Injeção
C	Câmara de combustão
L	Leito catalítico
T	Tanque de propelente
AC	Área de compressão

AE Área de expansão

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 REVISÃO DA LITERATURA.....	1
1.1. Controle de atitude	2
1.2. Peróxido de hidrogênio na propulsão espacial	2
1.3. Sistemas Monopropelentes	4
1.4. Hidrazina <i>versus</i> Peróxido de Hidrogênio como Monopropelente	5
1.5. Catalisador	9
1.6. Catalisadores em propulsão	11
2 OBJETIVOS	15
2.1. Objetivos específicos.....	15
3 METODOLOGIA.....	17
3.1. Síntese de catalisadores mássicos	17
3.2. Análise Termogravimétrica	19
3.3. Preparação do monopropelente	19
3.4. Teste da Gota.....	20
3.5. Projeto do propulsor	21
3.6. Bancada de Testes.....	27
3.7. Procedimento para Teste de Propulsão	30
3.7.1. Calibração da Linha.....	30
3.7.2. Montagem do propulsor.....	32
3.7.3. Calibração da Célula de Carga.....	33
3.8. Testes de Propulsão.....	33
3.9. Caracterização do catalisador CoMnAl(B).....	34
3.10. Otimização das dimensões da câmara do propulsor.....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. Análise Termogravimétrica	37
4.2. Teste da Gota.....	40
4.3. Testes de Propulsão.....	44
4.4. Caracterização do catalisador CoMnAl(B).....	55

4.5. Otimização do Propulsor	56
5 CONCLUSÃO.....	65
6 PERSPECTIVAS	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
APÊNDICE A – DESENHOS TÉCNICOS DO PROJETO DO PROPULSOR .	75
A.1 Flange do injetor	75
A.2 Injetor.....	76
A.3 Flange Câmara-Injetor	77
A.4 Câmara	78
A.5 Pós Câmara D15L30	79
A.6 Flange Câmara-Tubeira	80
A.7 Tubeira.....	81
A.8 Dissipador de Calor	82
A.9 Propulsor.....	83
APÊNDICE B – DESENHOS TÉCNICOS DAS PEÇAS DA OTIMIZAÇÃO	85
B.1 Pós Câmara D15L23	85
B.2 Pós Câmara D15L37	86
B.3 Unidade Câmara D10	87
B.4 Pós Câmara D10L25	88
B.5 Pós Câmara D10L35	89
B.6 Adaptador de Câmara D8	90
B.7 Pós Câmara D8L30	91
B.8 Unidade Câmara D22	92
B.9 Tubeira D22	93
B.10 Pós Câmara D22L30	94
B.11 Adaptador de Câmara D20	95
B.12 Pós Câmara D20L25	96
B.13 Pós Câmara D20L35	97

1 REVISÃO DA LITERATURA

Satélites artificiais ocupam diferentes órbitas e possuem diversas aplicações, tais como: sensoriamento remoto, previsão meteorológica, previsão de safras, telecomunicações, detecção de incêndios e explosões nucleares, localização e posicionamento global. (EPIPHANIO, 2002)

A maioria dos satélites de telecomunicação ocupa uma órbita alta, cerca de 36000 km de altitude, e são chamados geoestacionários porque suas órbitas acompanham o movimento de rotação da Terra. Esse tipo de satélite na verdade não é 'estacionário' em relação à Terra no sentido restrito da palavra porque praticamente não fica por um longo tempo em um único ponto. Move-se variando a posição em relação à Terra e com movimentos vinculados a diferentes fatores. (EPIPHANIO, 2002)

O campo gravitacional terrestre é um desses fatores, visto que este não é homogêneo o satélite fica sujeito ao gradiente da força da gravitação ao longo da trajetória orbital. O deslocamento do satélite, devido ao efeito gravitacional, é de aproximadamente 1° de longitude por mês. Na prática, para compensar esse efeito, a estação de comando e de controle do satélite faz uma correção orbital a cada 4 a 6 semanas. (EPIPHANIO, 2002)

No caso de satélites em órbitas baixas o efeito do arrasto atmosférico pode ser significativo. A atração gravitacional da Lua e do Sol também pode alterar o posicionamento do satélite.

Outro fator se deve à radiação solar que exerce uma pressão sobre o satélite. O resultado desta pressão é um desvio da posição orbital do satélite em relação ao plano equatorial da Terra. A pressão da radiação solar induz um giro na órbita do satélite em 0,8° por ano. Para compensar esse feito, também é feita uma correção da órbita na frequência de 3 a 4 vezes por ano. Dessa forma, é muito importante conferir e controlar a atitude dos satélites. (EPIPHANIO, 2002)

1.1. Controle de atitude

Além de realizar o controle orbital, o sistema de controle de um veículo espacial também permite executar:

- a) Orientação para o acendimento de estágios de propulsão superior,
- b) Estabilização inicial em órbita,
- c) Alinhamento para acendimento de retro-foguetes,
- d) Controle de atitude durante as fases iniciais de re-entrada,

e para tal necessita de sensores, algoritmo e atuadores.

Os sensores definem a atitude real do veículo, o algoritmo comanda os atuadores e por fim os atuadores aplicam o torque necessário para reorientar o veículo para a atitude desejada. (PLUMLEE; STECIAK, 2004; SANSCRAINTE, 1961)

Os atuadores mais comuns são os propulsores químicos e a maior parte dos satélites em órbita atualmente utilizam sistema monopropelente de propulsão, no qual o empuxo é obtido pela decomposição catalítica do monopropelente embarcado. (PLUMLEE; STECIAK, 2004)

1.2. Peróxido de hidrogênio na propulsão espacial

A necessidade de uma forma de controle de atitude de veículos espaciais surgiu em 1953. Neste ano, a aeronave X-1¹ alcançou altitudes onde superfícies aerodinâmicas convencionais já não podiam fornecer controle de atitude suficiente. Por causa da eficiência e simplicidade relativa, pequenos propulsores usando peróxido de hidrogênio 90% como propelente, foram selecionados como meios de prover as forças de controle necessárias. (SANSCRAINTE, 1961)

Hellmuth Walter na Alemanha, em 1930, foi o pioneiro nas pesquisas de

1 – Primeiro avião a superar a velocidade do som. Avião experimental construído para a Força Aérea Americana e desenvolvida a partir do caça alemão ME163 após término da segunda guerra mundial.

propulsores usando peróxido de hidrogênio e da idéia de empregar um leito catalítico para gerar um fluxo quente de oxigênio e vapor de água que poderia ser tanto direcionado para um bocal de exaustão como usado para a ignição de um combustível. Esses primeiros motores foram usados no caça alemão ME163. (PASINI et al., 2007)

O interesse pela utilização do peróxido de hidrogênio nos anos pós-guerra, até aproximadamente 1955, foi restrito em grande parte ao Reino Unido, embora tanto os Estados Unidos quanto a antiga União Soviética tenham desenvolvido a ideia de Walter para diferentes aplicações. Os aviões experimentais X-1, mencionados anteriormente, e o X-15¹, juntamente com as naves espaciais tripuladas americanas Mercury e Gemini, usaram peróxido de hidrogênio em seus sistemas de controle. Os projetos CENTAUR, VEGA e SCOUT² tiveram dez ou mais foguetes a peróxido de hidrogênio com uma variação de empuxo entre 1 a 100 lbf. (PASINI et al., 2007; SANSCRAINTE, 1961)

Seguindo esses desenvolvimentos iniciais, uma quantidade significativa de pesquisas sobre a decomposição de peróxido de hidrogênio e sua aplicação em foguetes monopropelentes foi realizada na década de 60 nos laboratórios da NASA, mas esse esforço foi posteriormente abandonado com o advento de catalisadores eficazes para a decomposição catalítica da hidrazina. (PASINI et al., 2007)

Por outro lado, o veículo espacial russo Soyuz³, que está em atividade há mais de 40 anos, continua a contar com peróxido de hidrogênio em seu gerador de gás, para acionar a turbobomba principal e os propulsores que realizam o controle de atitude no espaço. Além disso, muito do trabalho britânico sobre peróxido de hidrogênio levou à produção de vários motores incluindo os foguetes de auxílio à decolagem Sprite e Screamer da empresa De Havilland, em 1956. (CERVONE et al., 2006)

Na última década despertou-se um novo interesse pelos propulsores a

1 – Avião experimental propulsionado por foguete fabricado para a Força Aérea dos Estados Unidos na década de 1960.

2 – Projetos que fizeram parte do Programa Nacional de veículos Espaciais dos EUA que tinha como objetivo a construção de veículos de propósito geral capaz para múltiplas missões e útil para quatro ou cinco anos

3 – Nave espacial soviética com capacidade para três astronautas.

peróxido de hidrogênio, gerado principalmente pela necessidade de propelentes menos tóxicos e perigosos. Por ser um propelente ecológico, o peróxido de hidrogênio permite uma drástica simplificação dos procedimentos de segurança e saúde necessários em sua produção, armazenamento e manuseio. (PASINI et al., 2007)

Entretanto, o desafio tecnológico significativo para o emprego de propulsores monopropelentes a peróxido de hidrogênio é o desenvolvimento de um sistema eficiente, seguro, com leito catalítico de longa duração e que proporcione um desempenho rápido e repetitivo. O catalisador deve apresentar uma elevada resistência mecânica, ser resistente ao envenenamento pelos estabilizantes e impurezas contidas no propelente, ser capaz de sustentar um grande número de ciclos térmicos imposto pelos perfis típicos de missão e não requerer (se possível) pré-aquecimento para uma operação eficaz. (CERVONE et al., 2006)

1.3. Sistemas Monopropelentes

Sistemas de propulsão a monopropelentes utilizam a energia das ligações químicas de um único propelente, decomposto com a ajuda de um catalisador ou termicamente, para produzir gases com alta temperatura, os quais são expelidos através de uma tubeira (bocal convergente/divergente), gerando empuxo.

Motores monopropelentes são constituídos, basicamente, por um tanque pressurizado, injetor, leito catalítico, tubeira e um único sistema de armazenamento e de alimentação, e por isso são leves e bastante simples, como pode ser verificado na Figura 1.1. (MAKLED; BELAL, 2009)

O leito catalítico deste tipo de sistema pode ser dividido, de maneira geral, em duas regiões. Na primeira, mais próxima do injetor, o monopropelente é vaporizado e decomposto cataliticamente. Na segunda região, próxima a tubeira, o restante do monopropelente é decomposto em grande parte termicamente. (VIEIRA et al., 2003)

O composto químico usado como monopropelente nestes sistemas deve atender a alguns requisitos como ser quimicamente e termicamente estável para armazenamento, mas ser facilmente decomposto por aquecimento ou cataliticamente. As propriedades físicas do líquido também devem ser adequadas para a aplicação. Por exemplo, propelentes criogênicos ou com alto ponto de fusão, que requerem controle de temperatura, não são apropriados para o espaço ou para aplicações táticas devido aos ambientes adversos encontrados pelo sistema.(MAKLED; BELAL, 2009)

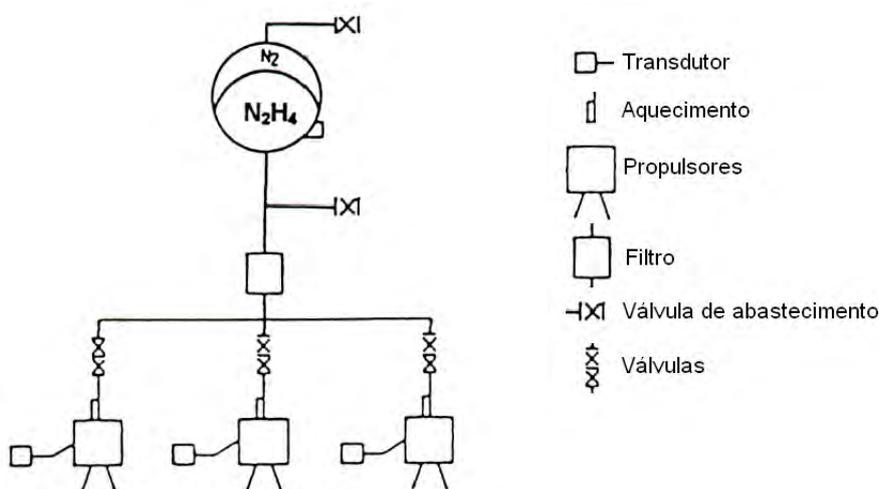


Figura 1.1 – Esquema do sub-sistema de propulsão do satélite LANDSAT 3. Fonte: Bastos Neto (2005)

Atualmente a maior parte dos satélites em órbita emprega micropropulsores a decomposição catalítica da hidrazina, que é um produto importado, extremamente caro e altamente tóxico. (BONIFACIO, 2006)

1.4. Hidrazina *versus* Peróxido de Hidrogênio como Monopropelente

O peróxido de hidrogênio tem sido considerado, por muito tempo, um propelente instável, difícil de manusear e quase impossível de armazenar por longos períodos, como requerido em muitas aplicações na área aeroespacial. Porém, esse quadro não é totalmente verdadeiro, ou pelo menos não adequadamente atualizado. Conforme demonstrado por Ventura em 2005, o peróxido de hidrogênio a 98% de concentração, em massa, pode ser

armazenado por períodos maiores que dezessete anos, significando que este produto é tão armazenável quanto a hidrazina por longos períodos de tempo. (BONIFACIO, 2006; VENTURA, 2005)

Outro fator que afeta fortemente a escolha do propelente é o nível de toxicidade. Dessa forma, as vantagens relacionadas à utilização do peróxido de hidrogênio tornam-se ainda mais evidentes. O peróxido de hidrogênio e a hidrazina possuem limites de exposição individual (*Personal Exposure Limits - PEL*), mas os limites são estabelecidos por diferentes razões. No caso da hidrazina o limite é para prevenir a sua absorção pelo corpo. Este limite é estabelecido porque a hidrazina é um agente mutagênico e cancerígeno, portanto tóxico e de absorção corporal indesejada. Já o peróxido de hidrogênio não é cancerígeno ou agente mutagênico e o valor de exposição individual estabelecido é de 1 ppm ou 1,4 mg/m³ para oito horas trabalhadas por dia, apenas para prevenir irritações nas vias aéreas. A seguir são apresentados os limites de exposição, inalação e ingestão do peróxido de hidrogênio e hidrazina para fins de comparação. (BONIFACIO, 2006; WERNIMONT, 2006a)

Peróxido de Hidrogênio (98%):

O limite de exposição admissível estabelecido pela Administração de Saúde e Segurança Ocupacional dos EUA, *Occupational Safety and Health Administration - OSHA*, é de 1 ppm para 8h de trabalho diário.

A dose letal mediana - LD50 testada em camundongos é de 805 mg/kg para ingestão de H₂O₂ 70%.

A concentração letal mediana - LC50 testada em camundongos é de 170 ppm para inalação de H₂O₂ 50% por um período de 4h.

Hidrazina (100%):

O limite de exposição admissível estabelecido pela Administração de Saúde e Segurança Ocupacional dos EUA, *Occupational Safety and Health Administration - OSHA* é de 0,1 ppm para 8h de trabalho diário.

A dose letal mediana - LD50 testada em camundongos é de 60 mg/kg

A concentração letal mediana - LC50 testada em camundongos é de 570 ppm para inalação por 4h.

Conhecendo o nível de toxicidade dos propelentes, pode-se reduzir custos no projeto de um sistema apenas substituindo um propelente tóxico por um não tóxico e portanto, muito menos prejudicial. Menores serão os procedimentos e equipamentos de segurança para o armazenamento e manuseio. (BONIFACIO, 2006; WERNIMONT, 2006a)

Com relação aos custos associados aos propelentes, verifica-se em uma rápida pesquisa de mercado que a hidrazina é substancialmente mais cara do que qualquer outro propelente. A hidrazina anidra custa o equivalente a US\$1010,00/kg na Indústria Química Sigma Aldrich, e a hidrazina monohidratada custa US\$206,00/kg enquanto o peróxido de hidrogênio 70% de concentração pode ser comprado na mesma empresa por US\$90,00/kg. Em grandes quantidades esses valores ficam ainda mais discrepantes.

Quanto às propriedades físicas e de desempenho como monopropelente, apresentadas na Tabela 1.1, pode-se notar que o peróxido de hidrogênio tem uma pressão de vapor de aproximadamente 10% da pressão de vapor da água (4,27 kPa) a temperatura ambiente, em contraste com a da hidrazina que apresenta 60%. Como resultado da maior presença de vapor de hidrazina existirá risco de explosão ou ainda de inflamabilidade se o local de armazenamento for aberto. (MAKLED; BELAL, 2009; WERNIMONT, 2006b)

Quanto ao desempenho, a hidrazina apresenta o melhor impulso específico, porém uma menor densidade e um menor valor do produto densidade \times impulso específico (*density specific impulse*), também chamado parâmetro ρI_{SP} , comparado ao peróxido de hidrogênio a 90% de concentração. O aumento no desempenho do parâmetro ρI_{SP} é importante para sistemas com significativas perdas de arrasto aerodinâmico e de volume restrito, como é

frequentemente o caso de satélites pequenos. (BONIFACIO, 2006; LIDE, 2009; WERNIMONT, 2006a)

Tabela 1.1 – Comparação das propriedades físicas dos monopropelentes

Propriedades	H ₂ O ₂ (90%)	N ₂ H ₄
Massa Molar (<i>g / mol</i>)	34,01	32,05
Pressão de Vapor (<i>kPa</i>)	0,37	2,57
Densidade (<i>kg / m³</i>)	1395,70	1003,6
Entalpia de formação (<i>kJ / mol</i>)	-187,78	95,173
Propriedades físicas	Líquido incolor, queima a pele e inflamável	Líquido incolor, tóxico e inflamável

Desempenho Teórico (calculado pelo CEA NASA para $P_c = 5 \text{ bar}$ e $\varepsilon = 1,45$)

Impulso específico (<i>s</i>)	106	140
Massa Molar dos produtos (<i>g / mol</i>)	21,556	10,684
<i>Density Specific Impulse</i> (<i>kg.s / m³</i>)	148x10 ³	140x10 ³

Vale lembrar ainda que o peróxido de hidrogênio é considerado um propelente ambientalmente amigável (*environmentally friendly*), ou seja, sua reação de decomposição em contato com um catalisador gera como produtos gasosos aquecidos apenas vapor de água e oxigênio, como ilustrado a seguir:



Assim, por ser um propelente não-tóxico, não inflamável, barato, limpo e facilmente disponível, o peróxido de hidrogênio torna-se uma alternativa viável

para sistemas de micropropulsão de satélites. (PLUMLEE; STECIAK, 2004; WERNIMONT, 2006b)

Porém, para o bom funcionamento do micropropulsor, além da escolha do monopropelente adequado, a reação de decomposição deve ocorrer o mais rápido possível e um importante fator que determina a velocidade de reação são as propriedades físicas do catalisador. (AN; LEE, 2010; VIEIRA et al, 2003)

1.5. Catalisador

Catalisador é toda substância que, adicionada a um meio reacional, acelera a reação pela mudança do seu mecanismo, sem ser consumida e sem alterar a constante de equilíbrio da reação. (SOARES NETO, 2011)

Quando o catalisador e os reagentes estão na mesma fase, por exemplo: todos em fase gasosa ou todos em fase líquida, a catálise é chamada homogênea. Nesse tipo de catálise, a velocidade da reação é função da concentração do catalisador. (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2007)

Já a catálise heterogênea ocorre quando o catalisador e os reagentes formam um sistema polifásico, no qual o catalisador constitui uma fase e os reagentes constituem uma ou mais fases distintas. Nesse caso o catalisador e os reagentes estão limitados por superfícies de separação. Por esta razão a capacidade do catalisador de adsorver os reagentes em sua superfície tem acentuada importância, do que decorre o emprego de catalisadores com alta superfície específica para aumentar a área de contato. (AMARAL, 1995)

Na catálise heterogênea, também chamada de catálise de superfície, os reagentes ligam-se quimicamente à superfície do catalisador. Portanto, a velocidade da reação é acelerada por dois motivos: pela elevada concentração dos reagentes na superfície do catalisador e pela forma ativada com que os reagentes se encontram. (AMARAL, 1995)

Os reagentes ligam-se à superfície do catalisador pelos sítios ativos, que são os átomos ou grupo de átomos que participam efetivamente da reação. No caso dos catalisadores sólidos, apenas átomos ou grupo de átomos superficiais, acessíveis às moléculas dos reagentes, constituem-se em sítios ativos. (SOARES NETO, 2011)

Normalmente o material ativo de um catalisador sólido são metais ou óxidos metálicos, porém devido à baixa área específica dos metais é necessário, em alguns casos, dispersá-los sobre um material com alta área superficial e assim aumentar a área de contato entre o reagente e os sítios ativos. (AN; LEE, 2010; VIEIRA et al, 2003)

Dessa forma, um catalisador metálico é dito mássico quando é constituído exclusivamente pelo metal, normalmente em pó. Neste tipo de catalisador têm-se: átomos de metal não expostos e átomos de metal expostos ou sítios ativos (externos). (SOARES NETO, 2011)

Já o catalisador metálico suportado é constituído por um metal depositado sobre a superfície de um suporte, geralmente um óxido. Neste tipo de catalisador uma grande fração dos átomos metálicos, normalmente, permanece exposta, constituindo-se em sítios ativos para a reação. A fração de átomos expostos da fase ativa (metal) pode ser drasticamente diminuída durante tratamentos térmicos, quer seja pela oclusão de poros devida à mudança de fase da estrutura cristalina do suporte (fase inativa), quer seja pelo fenômeno de sinterização do metal (formação de grandes partículas do metal), causada pela mobilidade da fase metálica na superfície do suporte devido ao emprego de temperaturas altas. (SOARES NETO, 2011)

Pode-se dizer assim que um suporte catalítico eficiente para fins propulsivos deve ter uma elevada microporosidade, proporcionando uma maior superfície de contato e uma certa macroporosidade, permitindo um rápido escoamento dos produtos formados. Também é desejada uma alta resistência mecânica e uma forte aderência entre o metal e o suporte, evitando assim a perda da fase

ativa durante a reação. Esse material deve ainda apresentar condutividade térmica suficiente para evitar a formação de pontos superaquecidos na superfície do catalisador e, conseqüentemente, a sinterização da fase metálica. (AN; LEE, 2010; VIEIRA et al, 2005).

1.6. Catalisadores em propulsão

Os leitos catalíticos para decomposição do peróxido de hidrogênio a 98%, em massa, desenvolvidos na década de 50 e 60, foram baseados no uso de telas fabricadas, principalmente, de prata ou ligas com platina, paládio, etc. No entanto, nenhum destes materiais forneceu um desempenho adequado. (PASINI et al., 2007)

As telas de prata, usadas ainda atualmente, apresentam problemas de estabilidade em longo prazo, pois o emprego de soluções mais concentradas de peróxido de hidrogênio conduz ao aumento da temperatura adiabática de decomposição do monopropelente (632°C para 85%; 756°C para 90%; 953°C para 98%), inviabilizando assim a aplicação dessas telas de prata pura ou folheada como catalisador, pois o ponto de fusão da prata (962°C) é muito próximo à temperatura da reação de decomposição do H₂O₂. (KARPENSTEIN, 2002)

Há ainda, o problema da formação do óxido de prata, o qual é menos ativo do que a prata metálica na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, embora seja sabido que o grau de pureza do H₂O₂, ou seja, a quantidade de estabilizantes presentes no monopropelente também tem elevada influência na estabilidade do sistema catalítico. Outros inconvenientes são relacionados à baixa superfície específica e alta densidade apresentado por esses sistemas catalíticos, que elevam a ineficiência e o peso do subsistema propulsivo. (LEE; LEE, 2009)

Com o intuito de encontrar um catalisador mais eficiente para decomposição do peróxido de hidrogênio, Tian e colaboradores estudaram o comportamento do irídio suportado em alumina para esta reação em um propulsor

monopropelente. Os autores observaram uma desativação deste poderoso sistema catalítico em função do tempo, devido também à oxidação do metal e a adsorção de espécies utilizadas como estabilizantes do peróxido de hidrogênio na superfície do catalisador, da mesma forma que ocorriam com as telas de prata. (TIAN et al., 2001)

Beutien e colaboradores observaram a cordierita como suporte catalítico do permanganato de sódio na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio 98%. As principais características deste material como suporte catalítico são suas elevadas resistências mecânica, e térmica, quando expostos a decomposição de peróxido de hidrogênio. No entanto, cordierita apresenta área superficial muito menor do que a dos catalisadores suportados em alumina, e baixa transferência de calor e de massa, devido ao grande número de canais presente em sua estrutura. (BEUTIEN et al, 2002; AN; LEE, 2010)

Alguns autores têm proposto o emprego dos óxidos de manganês na decomposição do peróxido de hidrogênio uma vez que estudos experimentais mostraram que os catalisadores baseados nesses óxidos suportados em alumina na forma de *pellets* apresentam uma atividade maior do que às obtidas com a prata. Contudo ainda não foram publicados resultados de testes em condições reais de uso destes materiais em propulsores. (DO et al, 2009; HASAN et al, 1999).

Um problema observado relacionado à fase MnO_2 é o aquecimento em condições controladas (decomposição ao ar) gera, inicialmente, a fase Mn_2O_3 ($\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_5\text{O}_8 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$), perdendo, por conseqüência, consideravelmente sua atividade catalítica. Por outro lado, temperaturas mais elevadas levam a formação da fase Mn_3O_4 , tão ativa quanto o MnO_2 na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. O mesmo foi observado com os óxidos intermediários Mn_5O_8 . Estes resultados têm sido atribuídos aos estados de oxidação mistos do Mn_5O_8 ($\text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{O}_8$) e do Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$). Átomos de manganês com diferentes estados de oxidação, presentes na mesma estrutura,

trocam elétrons, proporcionando o ambiente de mobilidade eletrônica necessário para a atividade de oxi-redução. (HASAN et al, 1999).

É devido a esta mobilidade eletrônica que os óxidos mistos com estrutura do tipo espinélio ou perovskita são, comumente, empregados como catalisadores para reações de oxi-redução em geral, e em particular, na decomposição do peróxido de hidrogênio, no entanto estes materiais ainda não foram estudados para aplicações em propulsão espacial. (HASAN et al, 1999).

Os óxidos mistos com estrutura do tipo espinélio são óxidos duplos ternários cuja fórmula química é AB_2O_4 , onde "A" representa o cátion metálico divalente como Mg, Fe, Zn, Mn, Ni, Co, V e Cu, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e "B" representa um cátion metálico trivalente como Al, Fe e Cr, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica. Os óxidos do tipo perovskita também são duplos ternários e possuem a fórmula geral AB_2O_3 , onde na forma mais geral "A" é um cátion de um elemento terra rara com estado de oxidação +3 e "B" um metal de transição no mesmo estado de valência. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, do tipo cúbica frequentemente distorcidas. (LIMA, 2007; TONIOLO, 2010)

Catalisadores a base de óxidos mistos contendo cátions de metais de transição, são frequentemente utilizados como catalisadores mássicos e podem ser facilmente obtidos pela decomposição térmica controlada de hidróxidos duplos lamelares, também conhecidos como hidrotalcitas, compostos semelhantes às argilas aniônicas. A composição química dos compostos tipo hidrotalcitas pode ser representada pela fórmula geral $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} são cátions de metais divalentes e trivalentes, respectivamente; A^{n-} é o ânion de compensação n-valente e x é igual à razão molar $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$, geralmente tem valor 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. (VACCARI, 1998)

Recentemente, alguns autores têm proposto o emprego da platina suportada em alumina como catalisador para decomposição do H_2O_2 em micropropulsores. Apesar de a fase ativa ser cara, o maior problema encontrado neste sistema catalítico foi relativo à resistência mecânica do suporte. Foi observada quebra de grãos do catalisador durante os ensaios no micropropulsor, causando perda da fase ativa ejetada pela tubeira, gerando assim vazios no leito catalítico que, normalmente, aceleram o processo de quebras e produzem instabilidade no funcionamento do motor. (AN; KWON, 2009; TORRE et al, 2009)

Como pode ser observado, a maioria dos autores tem empregado catalisadores suportados na reação de decomposição de peróxido de hidrogênio em propulsão espacial. E para tal, o suporte catalítico precisa apresentar elevada resistência térmica e mecânica, grande estabilidade química e alta área superficial específica. Todavia, a etapa de impregnação é crucial para uma boa ancoragem da fase ativa no suporte. A baixa interação precursor/suporte pode engendrar em uma fraca ancoragem da fase ativa no suporte, podendo esta ser parcialmente arrastada durante os primeiros ensaios no propulsor. (HASAN et al, 1999).

Por se tratar de uma reação com condições drásticas de pressão e temperatura, podendo estas atingir 20 bar e 800°C em alguns milissegundos, teme-se pela integridade do catalisador nestas condições. Sendo assim, acredita-se que um catalisador mássico seria menos susceptível à movimentação de espécies em sua superfície, tornando-o mais estável durante sua aplicação.

Enfim, diversas sugestões têm sido feitas e testadas ao longo do tempo, na tentativa de descobrir técnicas alternativas para decompor o peróxido de hidrogênio concentrado. É a necessidade recorrente a fim de explorar plenamente o maior desempenho oferecido pelo peróxido de hidrogênio concentrado e a alternativa mais viável na substituição da hidrazina como monopropelente. (PASINI et al, 2007)

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é sintetizar e testar diferentes catalisadores mássicos a base de óxidos mistos para decomposição espontânea do peróxido de hidrogênio concentrado em micropropulsores de satélites.

2.1. Objetivos específicos

A fim de atingir o objetivo principal estabelecido serão cumpridos os seguintes objetivos específicos:

- Concentrar peróxido de hidrogênio comercial até 90% em massa para realização de testes dos catalisadores;
- Preparar e caracterizar catalisadores para decomposição espontânea a frio do peróxido de hidrogênio concentrado;
- Testar os catalisadores preparados na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em testes de bancada (teste da gota);
- Projetar e fabricar um propulsor modular de 2 N de empuxo nominal para avaliação dos catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio;
- Avaliar os catalisadores que apresentaram o melhor desempenho em testes com o propulsor, monitorando níveis de empuxo, tempo de ignição, pressão e temperatura de câmara;
- Otimizar as dimensões do micropropulsor para a geração de empuxo máximo.

3 METODOLOGIA

A etapa inicial do projeto consistiu no desenvolvimento de um novo catalisador para decomposição do peróxido de hidrogênio concentrado. Para tal, foram sintetizados vários catalisadores mássicos à base de óxidos mistos buscando aumentar o desempenho de sistemas micropropulsores que utilizam peróxido de hidrogênio como monopropelente.

Em seguida, foi projetado e fabricado um propulsor modular de 2 N de empuxo nominal, com o qual foi possível avaliar os catalisadores desenvolvidos na decomposição do peróxido de hidrogênio, monitorando empuxo, tempo de ignição, pressão e temperatura de câmara. A otimização das dimensões geométricas da câmara do micropropulsor desenvolvido foi realizada de forma a maximizar o empuxo e minimizar os custos, utilizando apenas a quantidade mínima de catalisador, necessária para gerar o empuxo desejado.

3.1. Síntese de catalisadores mássicos

Diversos catalisadores mássicos à base de óxidos de cobalto e manganês foram preparados por co-precipitação em solução aquosa, com o objetivo de serem obtidos óxidos do tipo espinélio. Os catalisadores foram preparados variando um terceiro metal e também a metodologia de síntese.

Os cátions de cobalto e manganês foram selecionados porque podem atingir diferentes estados de oxidação e serem, portanto, os componentes mais adequados para catalisadores à base de óxidos mistos usados em reações de oxirredução. (KOVANDA et al, 2006)

Uma maior concentração de cobalto também foi utilizada para sintetizar os compostos, uma vez que estudos desenvolvidos por Kannan e Swamy mostraram que uma elevação no teor de cobalto resulta em um aumento na atividade catalítica. O estudo foi realizado com hidróxidos duplos lamelares, hidrotalcitas, de cobalto e alumínio na reação de decomposição do óxido nitroso. (KANNAN; SWAMY, 1999)

As duas formas de síntese que foram utilizadas foram baseadas em dados da literatura de trabalhos já desenvolvidos na área por Hai Zhaoa em 2008 (Método A) e também de Kovanda e colaboradores em 2006 (Método B) conforme segue abaixo:

Método A:

Uma solução 1 mol/L dos íons metálicos Co, Mn, X, onde X = Al, Ag, Mn ou Mg foi preparada na proporção 4:1:1 utilizando-se sais de nitrato da Sigma-Aldrich. Aproximadamente 125 mL desta solução foram adicionados gota a gota em 50 mL de água destilada, a 70°C e sob agitação. O pH da solução foi mantido em 8 a partir da adição lenta de uma solução 1 mol/L de carbonato de sódio. Após o término da adição, o meio reacional permaneceu sob agitação durante uma hora, em seguida lavado várias vezes com água destilada e filtrado a vácuo. Posteriormente o material foi secado à temperatura de 60°C por doze horas. O material foi, então, triturado a uma granulometria de 100 µm. Este pó foi umedecido, extrudado, secado novamente nas mesmas condições anteriores e por fim calcinado a alta temperatura.

Método B:

Uma solução 1 mol/L dos íons metálicos Co, Mn, X, onde X = Al, Ag, ou Mg foi preparada na proporção 4:1:1 utilizando-se sais de nitrato da Sigma-Aldrich. Cerca de 125 mL desta solução foram adicionados gota a gota em 50 mL de uma solução 0,5 mol/L de carbonato de sódio, a temperatura ambiente e sob agitação. O pH da solução foi mantido em 10 a partir da adição lenta de uma solução 3mol/L de hidróxido de sódio. Após o término da adição, o meio reacional permaneceu sob agitação durante duas horas, em seguida o material foi lavado várias vezes com água destilada e filtrado a vácuo. Na sequência, os procedimentos de secagem, extrusão e calcinação foram realizados nas mesmas condições do método A. Uma imagem do produto final pode ser vista na Figura 3.1.



Figura 3.1 – Imagem do catalisador mássico CoMnAl(B)

3.2. Análise Termogravimétrica

Foram realizadas análises termogravimétricas nos materiais preparados para determinação da temperatura de calcinação. Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada. Assim a temperatura de calcinação foi determinada no ponto onde mais nenhuma mudança da massa é observada. As análises foram realizadas no Laboratório Químico do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão sob responsabilidade do Dr. José A. J. Rodrigues.

3.3. Preparação do monopropelente

O peróxido de hidrogênio a 60% de concentração, comercialmente fornecido pela Peróxidos do Brasil Ltda, foi concentrado a 90% através de um sistema de concentração por secagem, fabricado pela empresa Exotic Thermo Engineering, instalado no prédio de ensaios do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE em Cachoeira Paulista.

O concentrador utiliza um processo de concentração através da secagem do peróxido de hidrogênio por um fluxo à contra corrente de ar seco e quente. A

vantagem desse processo de concentração é que a fase vapor, contendo o peróxido de hidrogênio, é diluída pelo ar e evita que o teor de peróxido de hidrogênio na fase vapor possa chegar à zona de explosão que é de 26% molar em H₂O₂. À temperatura de 98°C, mantida pelo sistema, a concentração não ultrapassa 4% em mols. No entanto, no caso de uma detonação da fase vapor a unidade suporta muito bem a pressão momentânea que é da ordem de 25 bar. Portanto, não há risco de explosão no aparelho.

O peróxido de hidrogênio a 60% foi concentrado em duas etapas para obtenção de concentração final na ordem de 90%. Na primeira etapa a concentração final obtida foi de 84%, enquanto que na segunda a concentração atingiu 91% em massa, posteriormente ajustada para 90% com adição de água destilada. Cabe ressaltar que a umidade relativa do ar e a velocidade de alimentação do peróxido de hidrogênio interferem diretamente na concentração final do produto.

3.4. Teste da Gota

O teste da gota consistiu em gotejar peróxido de hidrogênio 90% sobre alguns grãos do catalisador e observar o desenvolvimento da reação de decomposição, bem como a aparência do material após o teste, conforme ilustrado na Figura 3.2. Os itens analisados, empiricamente, neste teste foram: a velocidade de reação, o tempo de indução, a constatação de re-hidratação do material e resistência mecânica do catalisador após teste.



Figura 3.2 – Imagem do procedimento de teste da gota

3.5. Projeto do propulsor

Para determinação dos parâmetros experimentais de desempenho de catalisadores na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, foi projetado e fabricado um micropropulsor, em módulos, com empuxo teórico de 2 N. Os módulos nos quais o micropropulsor foi projetado consistiram em três partes: injeção, câmara e tubeira, como ilustrado na Figura 3.3, unidas através de flanges com seis orifícios cada para fixação com parafusos do tipo M6 em aço inox e vedados com anéis de vedação de cobre.

Os componentes do propulsor (dissipador de calor, sistema de injeção, câmara e tubeira) foram construídos em aço inoxidável 316. A dimensão aproximada do propulsor é ilustrado na Figura 3.3 e os desenhos técnicos do projeto podem ser vistos no Apêndice A.

Primeiramente, para projetar as dimensões de um propulsor é necessário calcular os parâmetros teóricos de desempenho e, para tal, algumas definições são feitas, como a pressão na câmara e a razão de expansão da tubeira.

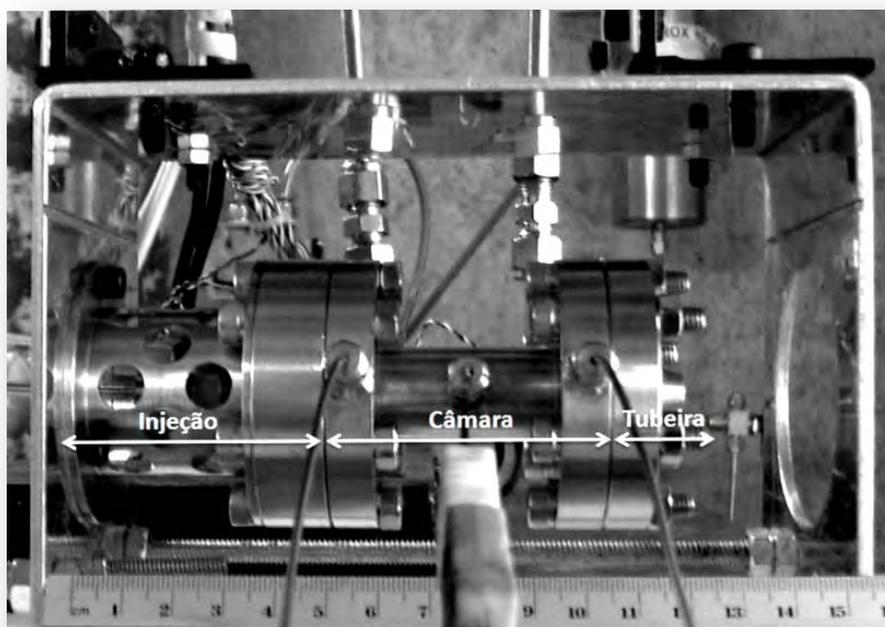


Figura 3.3 – Imagem do propulsor

Para este projeto, a pressão na câmara foi especificada em 5 bar, para redução de tamanho e da massa do sistema propulsivo, mas permitindo atingir o empuxo estabelecido de 2 N. A razão de expansão da tubeira foi definida como 1,45 para que ela esteja adaptada (pressão de saída igual à pressão ambiente de 0,95 bar) na altitude de 600m onde são realizados os testes do propulsor.

Assim, usando o programa CEA NASA 2004, o desempenho teórico do motor usando peróxido de hidrogênio 90% foi calculado e os resultados são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros teóricos de desempenho do motor de peróxido de hidrogênio admitindo escoamento congelado e peróxido de hidrogênio 90%

Parâmetros	Câmara	Saída
p (MPa)	5,0000	0,9489
T (K)	1029,36	715,18
M (kg / kg – mol)	22,105	22,105
γ	1,2647	1,2966
A_e / A_t	-	1,4500
c^* (m / s)	-	940,0
c_F	-	1,1064
I_{VAC} (s)	-	132,4
I_{SP} (s)	-	106,1

Este programa fornece rotinas para o cálculo dos vários parâmetros de desempenho que são baseados nas seguintes suposições: equação da continuidade, energia e quantidade de movimento na forma unidimensional; velocidade nula na câmara de combustão, combustão completa, combustão adiabática, expansão isentrópica, mistura homogênea, lei dos gases ideais, e retardo de temperatura e velocidade nula entre espécies condensadas e gasosas. Para o cálculo da performance do propulsor admitindo escoamento congelado, considera-se que a composição ao longo da tubeira se mantenha

igual à composição de equilíbrio químico alcançada na câmara do propulsor. Para a performance com escoamento em equilíbrio, considera-se que ao longo da tubeira do propulsor atinja o equilíbrio instantaneamente durante a expansão dos produtos da combustão.

Uma breve descrição de como pode ser calculado o desempenho teórico do propulsor é apresentada a seguir.

A temperatura e a composição dos produtos na câmara de combustão podem ser determinadas pela aplicação das leis de conservação de massa e energia, e pela minimização da energia livre de Gibbs da mistura reativa. Para este cálculo podem ser usados diversos softwares com ferramentas para cálculos de equilíbrio químico, como o próprio CEA NASA ou o Gaseq. (GORDON, McBRIDE, 1976; MORLEY, 2005).

Uma vez conhecida a temperatura de combustão e a composição de equilíbrio, pode-se determinar a razão de calores específicos e a massa molar dos gases de exaustão. Com esses dados calculados e considerando gases perfeitos é possível obter a velocidade característica do propelente por meio da equação:

$$c^* = \sqrt{\frac{RT_c}{\gamma} \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}}} \quad (3.1)$$

onde T_c = temperatura da câmara de combustão

γ = razão de calores específicos dos gases de exaustão

R = constante do gás ($R = R_0 / M$)

Este parâmetro é importante determinar, pois indica a qualidade do propelente e a qualidade do projeto da câmara. A sua comparação com o valor experimental, equação 3.2, permite verificar se houve uma combustão eficiente ou uma decomposição catalítica completa.

$$c^* = \frac{P_c A_t}{\dot{m}} \quad (3.2)$$

Em seguida, considerando escoamento isentrópico unidimensional através da tubeira pode-se calcular o coeficiente de empuxo, parâmetro de desempenho referente ao projeto da tubeira:

$$c_F = \gamma \sqrt{\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \frac{2}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{P_e}{P_c}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]} + \left(\frac{P_e - P_a}{P_c}\right) \frac{A_e}{A_t} \quad (3.3)$$

onde P_a = pressão ambiente

A_e / A_t = razão de expansão da tubeira

Para uma tubeira adaptada, isto é, com $P_e = P_a$ obtém-se empuxo máximo, e a razão de expansão pode ser calculada pela expressão:

$$\varepsilon = \frac{A_e}{A_t} = \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \left(\frac{P_c}{P_a}\right)^{\frac{1}{\gamma}} \left[\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \left(1 - \left(\frac{P_a}{P_c}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

Neste caso, com tubeira adaptada, o coeficiente de empuxo simplifica para:

$$c_F = \gamma \sqrt{\left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \frac{2}{\gamma-1} \left[1 - \left(\frac{P_a}{P_c}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]} \quad (3.5)$$

O impulso específico, I_{SP} , é um parâmetro de desempenho do propulsor completo (câmara e tubeira), dada por:

$$I_{SP} = \frac{F}{\dot{m}g_0} \quad (3.6)$$

onde F = empuxo (N)

$g_0 = 9,8065 \text{ m/s}^2$, aceleração da gravidade padrão ao nível do mar

\dot{m} = vazão mássica de combustível (kg/s)

A partir dos parâmetros de desempenho teórico listados na Tabela 3.1 foram então calculadas as dimensões do motor como é descrito a seguir.

Área da garganta:

$$A_t = \frac{F}{c_F P_C} \quad (3.7)$$

$$A_t = \frac{2}{1,1064.5 \times 10^5} = 3,6 \times 10^{-6} m^2 = 3,6 mm^2$$

Diâmetro da garganta:

$$A_t = \pi \left(\frac{D_t}{2} \right)^2 \quad (3.8)$$

$$D_t = \sqrt{\frac{3,6.4}{\pi}} = 2,1 mm, \text{ que foi aproximado como } 2 mm.$$

Diâmetro da saída:

$$\frac{A_e}{A_t} = \varepsilon \quad (3.9)$$

sabendo que ε foi calculado como 1,45, obtém-se:

$$\frac{\pi \left(\frac{D_e}{2} \right)^2}{\pi \left(\frac{D_t}{2} \right)^2} = 1,45 \rightarrow \frac{D_e}{D_t} = \sqrt{1,45} \rightarrow D_e = 2,4 mm$$

As dimensões de referência da câmara foram definidas como sendo $D_C = 15 mm$ e $L_C = 30 mm$, para que o tempo de residência do peróxido de hidrogênio na câmara e a quantidade de catalisador no leito catalítico fossem suficientes para promover uma decomposição catalítica completa do propelente. (AN; LEE, 2010; SU-LIM; CHOONG-WON, 2009)

Comprimento da área de contração e expansão da tubeira:

Os cálculos foram efetuados para uma tubeira cônica conforme o esquema mostrado na Figura 3.4, através das equações 3.10 e 3.11. Para o cálculo do comprimento da área de compressão foi necessário descontar 2 mm do diâmetro da câmara, D_C , visto que na região pós-câmara foi colocado um

cilindro de 1 mm de espessura para possíveis variações do comprimento do leito catalítico. Por esta razão, a equação 3.10 se encontra corrigida. O valor do ângulo de convergência, θ_c , foi definido de tal forma que o comprimento da área de compressão, L_{AC} , fosse maior que 10 mm, que é a espessura do flange no qual a tubeira foi colocada.

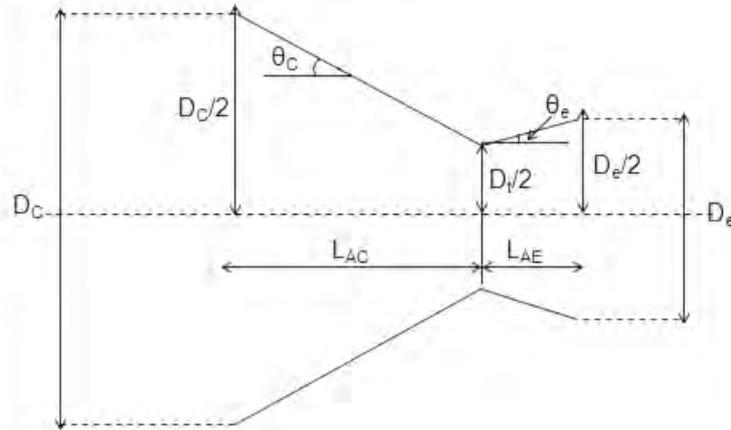


Figura 3.4 – Esquema de uma tubeira cônica

$$L_{AC} = \frac{\frac{D_C}{2} - \frac{D_t}{2}}{\tan \theta_c} \quad (3.10)$$

onde $D_C = D_c - 2$ em milímetros e $\theta_c = 20^\circ$.

$L_{AC} = 15,1 \text{ mm}$, que foi aproximado para 15 mm.

$$L_{AE} = \frac{\frac{D_e}{2} - \frac{D_t}{2}}{\tan \theta_e} \quad (3.11)$$

onde $\theta_e = 4^\circ$.

$L_{AE} = 2,9 \text{ mm}$, que foi arredondado para 3 mm.

Os desenhos técnicos do projeto podem ser conferidos no Apêndice A deste trabalho.

3.6. Bancada de Testes

A Figura 3.5 apresenta uma maquete computacional da bancada de testes, montada em um dos bunkers do prédio de Ensaio do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do INPE, em Cachoeira Paulista, que foi utilizada para testes do propulsor e avaliação do catalisador.

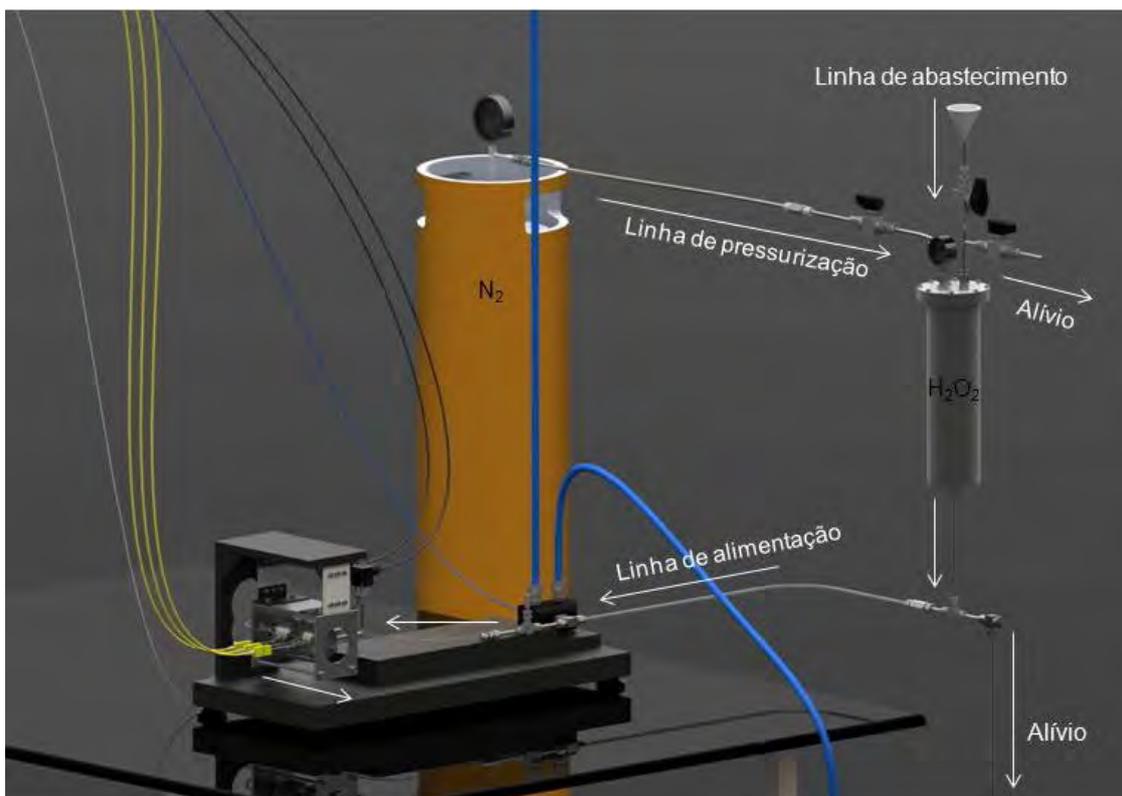


Figura 3.5 – Esquema da bancada de testes

A bancada é constituída, basicamente, de:

- um tanque de peróxido de hidrogênio concentrado de 2 L de capacidade em aço inoxidável, vedado com anel de alumínio, equipado com válvulas para abastecimento, alimentação para o motor, alívio de pressão e escape do propelente, além de um medidor de pressão, conforme indicado na Figura 3.6. Este tanque de propelente é pressurizado com nitrogênio gasoso comercial através de um cilindro ligado diretamente à linha e com um regulador de alta pressão;



Figura 3.6 – Tanque de peróxido de hidrogênio



Figura 3.7 – Vista frontal da balança de empuxo

- uma balança de empuxo, conforme mostrado nas Figuras 3.7 e 3.8, composta por um suporte externo em aço, um suporte para o propulsor de alumínio, lâminas flexíveis de Armalon¹ e uma célula de carga de

¹ – Material flexível composto de tecido de fibra de vidro impregnado com teflon.

300 g, acoplada a um amplificador de sinal e apoiada na seção de injeção;

- sensores de temperatura do tipo K e de pressão, transdutores, com um range de medição de 0 a 10 bar posicionados na entrada e saída da câmara, além de um sensor de temperatura posicionado no meio do leito catalítico como é ilustrado na Figura 3.7;
- uma eletro-válvula ligada ao software LabView para controle da abertura e fechamento do sistema de injeção.

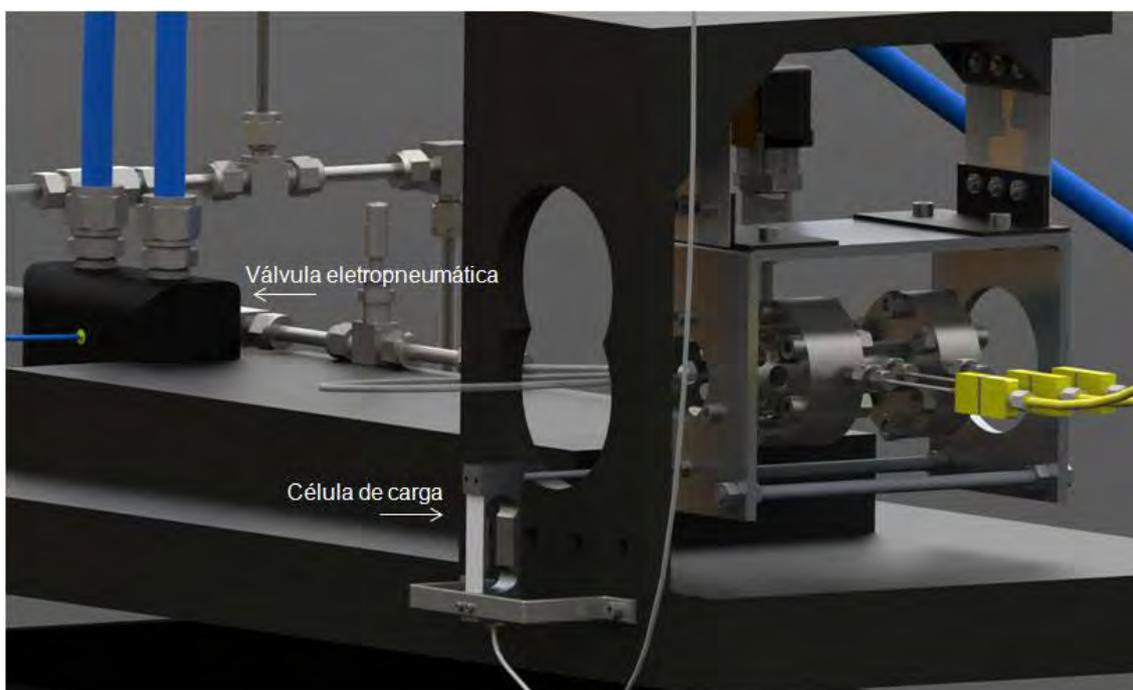


Figura 3.8 – Vista traseira da balança de empuxo

- um sistema de aquisição de dados operando com o software LabView, que recebe os sinais obtidos da célula de carga, termopares e transdutores de pressão.

A célula de carga mede a variação ôhmica sofrida em um sensor denominado extensômetro elétrico de resistência ou *strain gages* quando este é submetido a deformações, neste caso provocadas pelo propulsor através da exaustão dos

gases pela tubeira. Os sinais emitidos por esta variação são obtidos pelo sistema de aquisição de dados e enviados a um computador que opera com o software LabView.

3.7. Procedimento para Teste de Propulsão

3.7.1. Calibração da Linha

Após a montagem da linha, foi efetuado um estudo da vazão mássico de propelente como função da diferença de pressão na linha, entre o tanque e a saída do injetor, a pressão ambiente. Este estudo foi necessário, devido à linha não possuir um sistema ativo de controle e medição de vazão. A Tabela 3.2 mostra como foram determinados os parâmetros para o teste e a Figura 3.9 mostra os resultados obtidos.

Tabela 3.2 – Dados da calibração da linha

Pressão Manométrica (<i>bar</i>)	Tempo (<i>s</i>)	Volume H₂O₂ 90% (<i>mL</i>)	Vazão (<i>mL/s</i>)	Densidade* (<i>g/mL</i>)	Vazão Mássica (<i>g/s</i>)
1	10	10	1,0	1,38674	1,4
2	10	14	1,4	1,38674	1,9
3	10	18	1,8	1,38674	2,5
4	10	22	2,2	1,38674	3,1
5	10	26	2,6	1,38674	3,6
6	10	30	3	1,38674	4,2
8	10	36	3,6	1,38674	5,0
9	10	40	4,0	1,38674	5,5

* Densidade do peróxido de hidrogênio 90% à 25°C (GOUVÉA, 2008)

Sabendo que a vazão mássica de propelente necessária para gerar 2 N de empuxo é dada por:

$$\dot{m} = \frac{F}{I_{sp}} \quad (3.12)$$

obtém-se $\dot{m} = 2 / 1040 = 1,9 \text{ g / s}$, que foi então arredondado para 2 g/s.

Com esse valor foi possível estimar a pressão requerida no tanque de peróxido de hidrogênio para se obter a vazão mássica desejada, conforme é descrito a seguir.

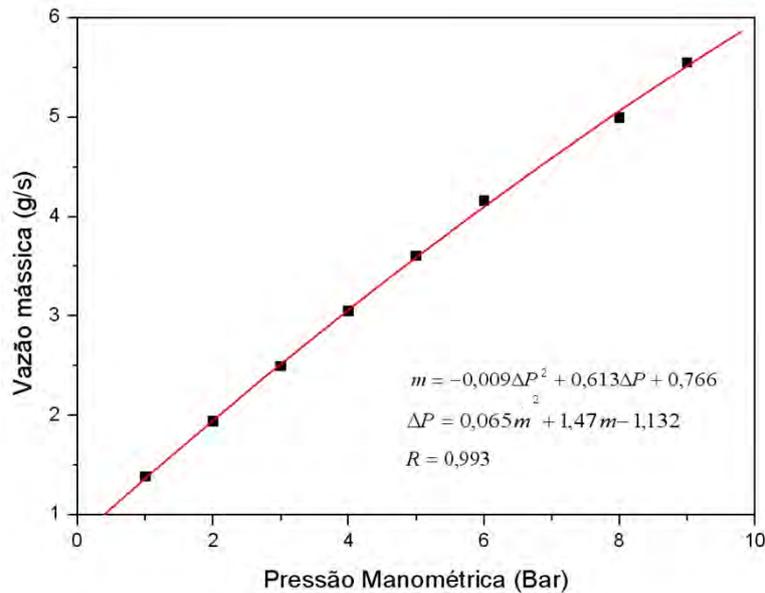


Figura 3.9 – Variação da vazão de propelente em função da pressão manométrica no tanque

Através da função $\Delta P = 0,065\dot{m}^2 + 1,47\dot{m} - 1,132$ da Figura 3.9 foi determinada a pressão no tanque de propelente para se obter uma pressão na câmara de 5 bar durante os testes:

$$P_T = 0,065\dot{m}^2 + 1,47\dot{m} - 1,132 + 5 \quad (3.13)$$

Para uma vazão mássica de 2 g/s, calcula-se $P_T = 7,068 \text{ bar}$, que foi arredondado para 7,0 bar.

3.7.2. Montagem do propulsor

O propulsor é composto por três módulos: injeção, câmara e tubeira. Estes módulos que são unidos através de flanges com seis parafusos do tipo M6 e vedados com anéis de cobre. A Figura 3.10 apresenta os módulos e componentes do propulsor.

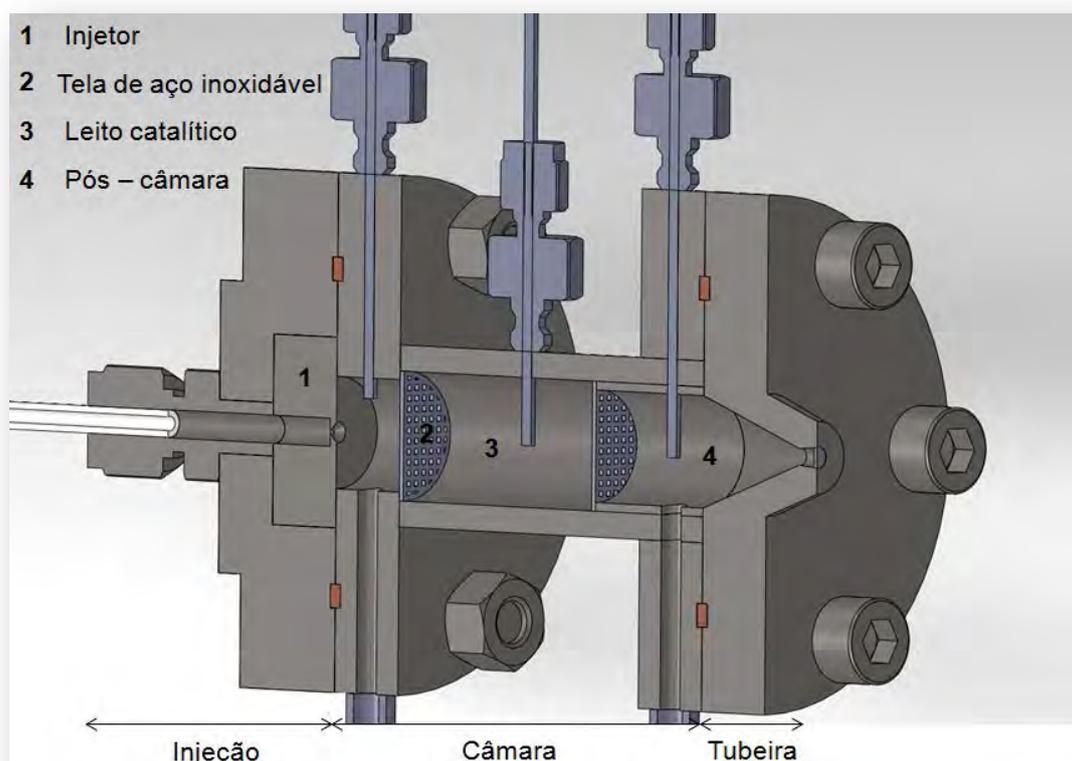


Figura 3.10 – Vista em corte do propulsor

O módulo de injeção é composto por um flange, uma conexão da linha para o injetor e o próprio injetor. Para montagem do propulsor foi fixado à este módulo um dissipador de calor e a câmara. Em seguida foi realizada a montagem e carregamento da câmara, onde primeiramente foi colocado uma tela de aço inoxidável com abertura de 500 μ m cortada especificamente na medida do diâmetro determinado do leito catalítico, posteriormente foi adicionado o catalisador, outra tela de aço inoxidável para fechamento do leito catalítico que foi fixado com um cilindro denominado pós câmara. Por fim, foi afixada a

tubeira à câmara. Com o propulsor carregado, este foi então colocado na balança de empuxo e conectado os termopares e transdutores de pressão.

3.7.3. Calibração da Célula de Carga

Uma vez preparada a bancada para teste, ou seja, tanque de propelente pressurizado, linha calibrada, propulsor carregado, montado e fixo na balança de empuxo foi feita a calibração da célula de carga.

O sistema de calibração é composto por um rolamento suspenso, que transfere a força do peso vertical para tração na linha e, conseqüentemente, produz uma força de compressão do motor na célula de carga, conforme é ilustrado na Figura 3.11 abaixo. Esta forma de calibração leva em consideração a influência de outras possíveis forças atuantes, tais como as produzidas pelos cabos dos sistemas de aquisição e pela mangueira de injeção.

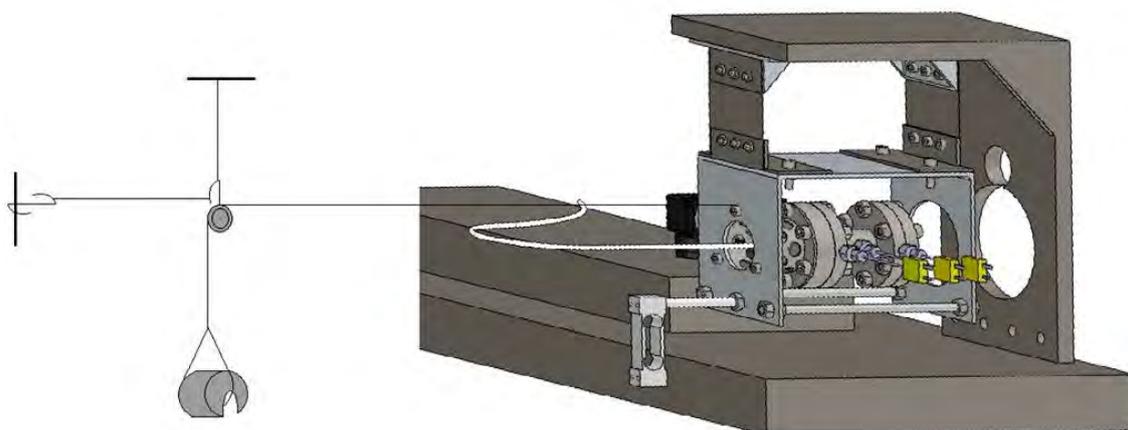


Figura 3.11 – Esquema de calibração da célula de carga

3.8. Testes de Propulsão

Os catalisadores que apresentaram melhor desempenho no teste da gota foram testados no propulsor em dois tiros contínuos de 10 segundos cada, um tiro de 30 segundos e um teste pulsado com 12 tiros de 5 segundos em intervalos de 5 segundos. Os resultados obtidos podem ser observados no item 4.3 da seção seguinte.

3.9. Caracterização do catalisador CoMnAl(B)

O catalisador que apresentou melhor desempenho nos testes de propulsor teve determinada a sua área específica por fisissorção de nitrogênio. Esta técnica consiste na determinação da quantidade de adsorbato necessária para formar uma camada monomolecular (monocamada) sobre a superfície a ser medida, empregando o modelo de BET (Brunauer, Emmet e Teller)

3.10. Otimização das dimensões da câmara do propulsor

Foi empregada a metodologia de planejamento de experimentos denominada planejamento em estrela, para a otimização da geometria do leito catalítico visando uma maior eficiência na geração do empuxo do motor. A Figura 3.12 mostra um esquema do planejamento em estrela estabelecido.

O método do planejamento em estrela consiste em selecionar um número fixo de níveis e, então, executar experimentos com todas as possíveis combinações destes. Foi realizado um planejamento fatorial 2^2 em relação a um estado padrão, nível 0 ou ponto central, para cada variável. Assim, o número de experimentos realizados para investigar todas as combinações possíveis foi 11, conforme mostrado na Tabela 3.3. (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1995)

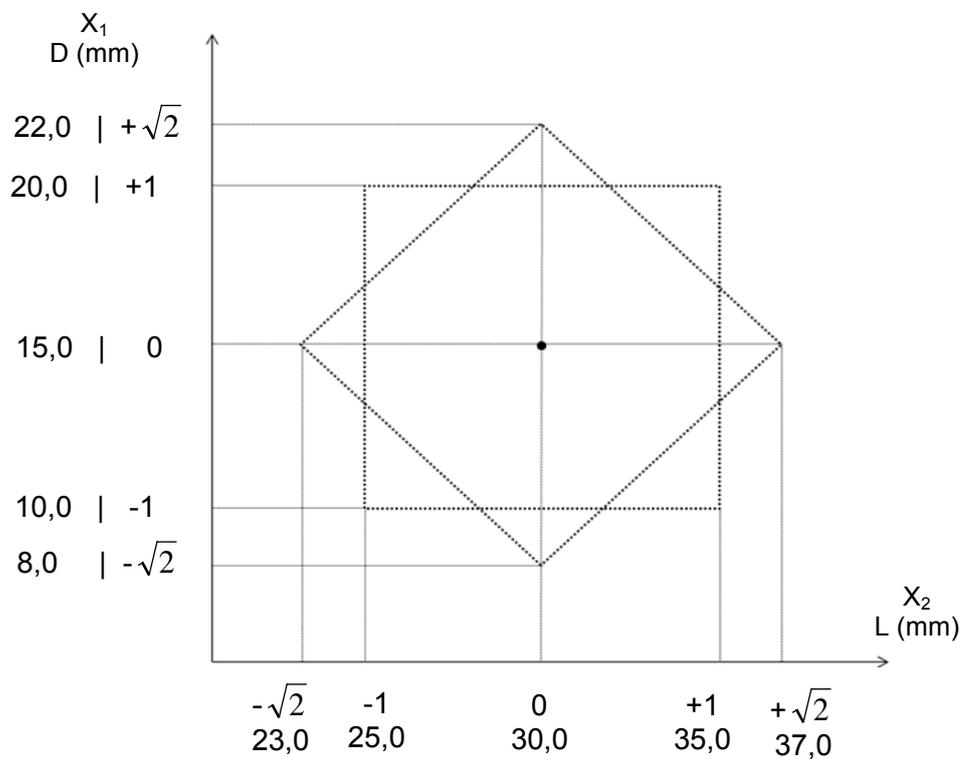


Figura 3.12 – Esquema do planejamento em estrela

Tabela 3.3 – Planejamento experimental

Teste	Variável 1	Variável 2	L (mm)	D (mm)
1	-1,00	-1,00	25	10
2	1,00	-1,00	35	10
3	-1,00	1,00	25	20
4	1,00	1,00	35	20
5	-1,41	0,00	23	15
6	1,41	0,00	37	15
7	0,00	-1,41	30	8
8	0,00	1,41	30	22
9	0,00	0,00	30	15
10	0,00	0,00	30	15
11	0,00	0,00	30	15

Uma modelagem do processo foi então efetuada através do método de superfície de resposta, ajustando-se modelos quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de um planejamento fatorial. Dessa forma, foi possível calcular os efeitos principais e de interação das variáveis de interesse (fatores) sobre as respostas e obter uma superfície de resposta na forma gráfica.

Através dessa modelagem, pode-se estimar a sensibilidade da resposta a essas variáveis, além de determinar os níveis nos quais a resposta é ótima. Os fatores de interesse a serem estudados foram o diâmetro e o comprimento do leito catalítico. A resposta de interesse para este sistema foi o empuxo.

Para variar as dimensões do leito catalítico foi montado um propulsor com módulos, permitindo variar a câmara, utilizando em alguns casos cilindros de diferentes comprimentos e espessuras, e a tubeira. Os desenhos técnicos podem ser vistos no Apêndice B.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Termogravimétrica

Durante a calcinação de hidrotalcitas, hidróxidos lamelares que formam espinélios por decomposição térmica controlada, 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 150-200°C, acompanhada por um colapso do espaçamento basal da hidrotalcita e (ii) a decomposição completa da estrutura de lamelas a 350-600°C. A mistura estruturalmente desordenada de óxidos produzida após a calcinação a altas temperaturas cristaliza em duas novas fases, um processo em que a cinética depende intensamente dos íons metálicos constituintes. Por exemplo, a hidrotalcita de Al e Mg produz uma fase periclásio (MgO) acima de 400°C e um espinélio $MgAl_2O_4$ acima de 900°C. (STANIMIROVA, 1999)

Estudos termogravimétricos realizados por Kannan e Swamy em hidrotalcitas de cobalto e alumínio, para decomposição do óxido nítrico, mostraram uma perda de massa a 200°C, a qual foi atribuída à remoção da água da região interlamelar, gerando assim uma considerável superfície específica. Uma segunda perda de massa foi observada entre 250-300°C, esta foi associada à remoção da água de formação das placas de burcita e à liberação de CO_2 , proveniente do carbonato, destruindo a estrutura lamelar e consequente transformação da fase hidrotalcita em espinélio. (KANNAN; SWAMY, 1999)

Bernal e colaboradores sintetizaram óxidos mistos de cobalto e ferro pelo método de co-precipitação em pH constante (~9,5). Eles observaram que uma razão molar cobalto/ferro de 1/2 tende a gerar uma fase do tipo espinélio, predominantemente com cobalto divalente, quando calcinada a alta temperatura. Amostras com razões maiores apresentam diferentes quantidades de Co_3O_4 e CoO , os quais são formadas entre 800 e 900°C. (BERNAL; CASERO; RIVES, 2004)

As curvas de termogravimetria dos materiais sintetizados, ilustrados no próximo subitem, mostraram que estes compostos apresentam um rearranjo na estrutura em temperaturas acima de 800°C. Sendo assim, decidiu-se por tratamentos térmicos a estas temperaturas para evitar a re-hidratação dos óxidos durante a reação.

Na maioria dos termogramas foram observadas as perdas de massas características de compostos do tipo hidrotalcitas, no entanto as fases devem ser determinadas por Difração de Raios X pela metodologia do pó para comprovação.

Quanto ao método de síntese, os gráficos de TG mostraram que o método de síntese A, baseado em trabalhos desenvolvidos por Hai Zhaoa e que consistiu em aquecer o meio reacional por 1h e manter o pH da reação em 8, gerou catalisadores que apresentaram interações intermoleculares mais fracas que os sintetizados pelo método B, baseado nos estudos de Kovanda e colaboradores onde o meio reacional foi mantido sob agitação por 2h a temperatura ambiente e ph em 10. As Figuras 4.1 e 4.2 referentes aos catalisadores CoMn(A) e CoMn(B) respectivamente ilustram esse resultado claramente, embora o mesmo possa ser observado nos TG dos outros compostos estudados.

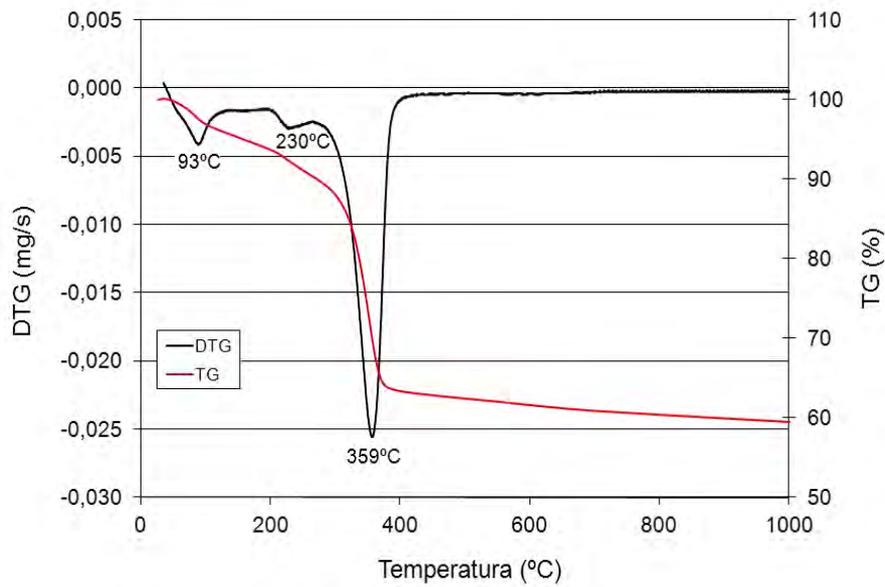


Figura 4.1 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMn(A)

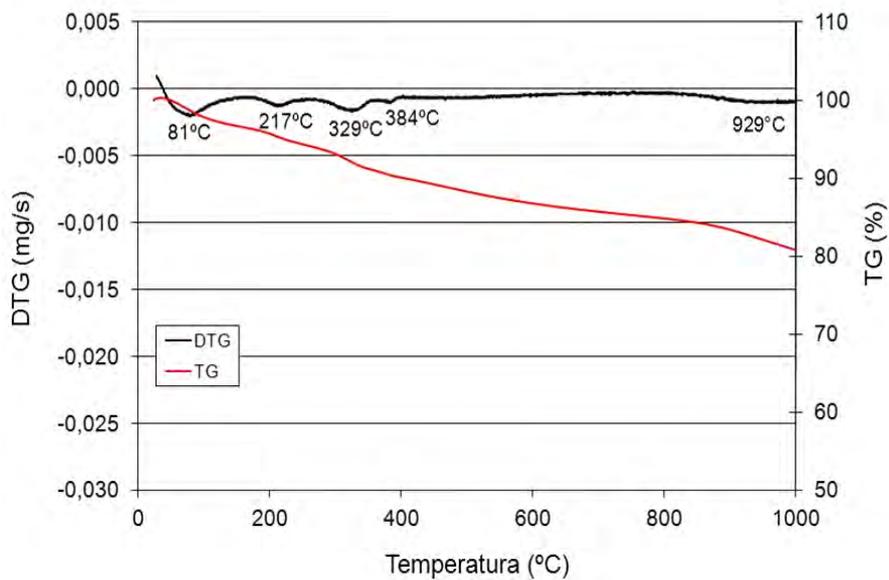


Figura 4.2 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMn(B)

Em temperaturas mais altas a precipitação é mais rápida, no entanto a síntese de compostos inorgânicos é mais eficiente quando é realizada de forma lenta e gradual. O método de co-precipitação também apresenta dificuldade no controle de pH, para causar a precipitação dos sólidos, bem como requer a

remoção de ânions, que podem permanecer nos sólidos como impurezas, alterando sua composição.

Embora a obtenção da fase desejada só ocorra durante a calcinação através de reações no estado sólido, o método de síntese escolhido tem grande influência nas características estruturais, morfológicas e, conseqüentemente, nas propriedades do material final.

4.2. Teste da Gota

Os catalisadores mássicos sintetizados, conforme descrito no item 3.4, foram testados, empiricamente, no teste da gota, em bancada, levando em consideração a velocidade de reação, o tempo de indução, a capacidade indesejada de hidratação e a resistência mecânica do catalisador após os testes. A tabela 4.1 apresenta o resultado obtido.

Tabela 4.1 – Resultados do teste da gota

Material	V _{reação}	Indução	Hidratação	Resistência
CoMn(A)	Muito rápida	Muito rápida	Não	Fraca
CoMnAl(A)	Rápida	Rápida	Não	Fraca
CoMnAg(A)	Lenta	Lenta	Não	Alta
CoMnMg(A)	Moderada	Moderada	Não	Péssima
CoMn(B)	Moderada	Moderada	Não	Fraca
CoMnAl(B)	Lenta	Moderada	Não	Média
CoMnMg(B)	Muito rápida	Muito rápida	Não	Fraca

O objetivo em evitar a re-hidratação dos óxidos durante a reação pelo tratamento térmico a temperaturas acima de 800°C foi atingido, uma vez que, visualmente, nenhum dos materiais testados apresentou sinais de re-hidratação após os ensaios. Contudo, temperaturas elevadas de calcinação reduzem a superfície específica do catalisador.

Em relação à resistência mecânica dos óxidos preparados, pode-se observar que após o teste houve formação de pó, devido à presença de macroporos no sistema e sobrepressão gerada nestes poros pela rápida decomposição do propelente, resultando em fratura dos grãos. Não deve ser ainda descartada a hidratação parcial de alguns óxidos, fragilizando a estrutura e reduzindo a resistência mecânica. Isto será comprovado posteriormente, após análises de difração de raios X.

A presença de magnésio nos óxidos mistos aparentemente reduziu a resistência mecânica. Foi ainda observado nos termogramas desses materiais contendo magnésio, Figuras 4.3 e 4.4, que estes apresentam mudanças de fase em temperaturas mais baixas que os demais. Isso pode ser justificado pelo fato de que quando o hidróxido de magnésio começa a se decompor, a estrutura tem uma significativa contração volumétrica, gerando porosidade na estrutura e tornando-se altamente reativo devido à elevada área superficial.

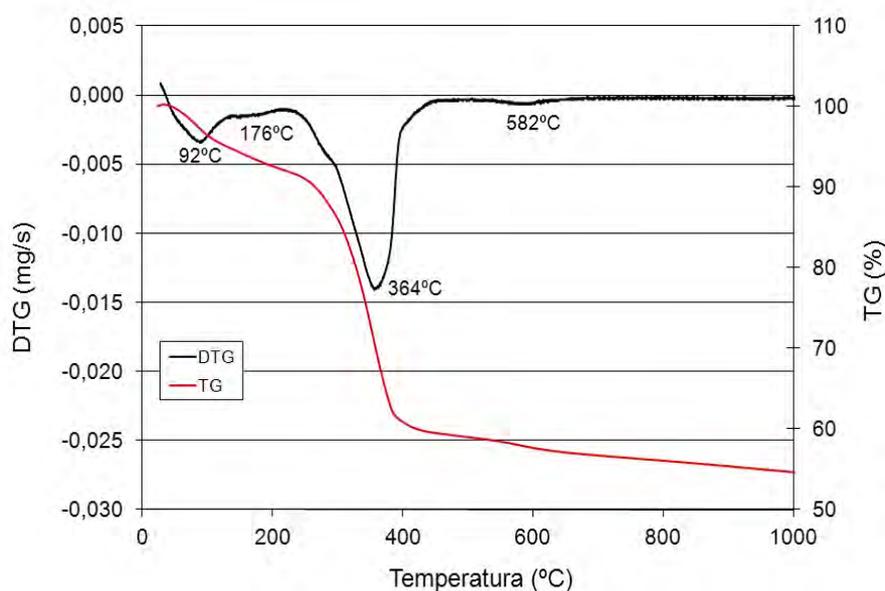


Figura 4.3 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMnMg(A)

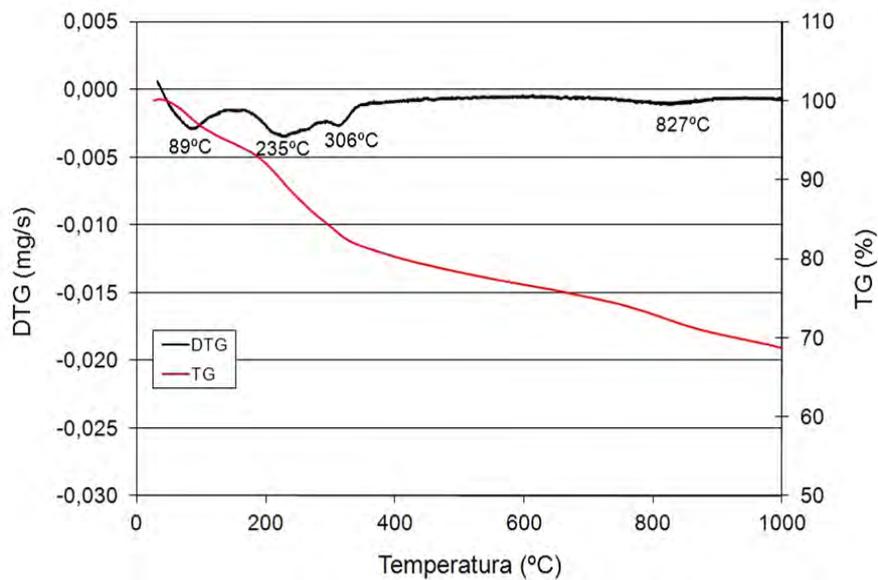


Figura 4.4 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMnMg(B)

Óxidos mistos que contêm magnésio e alumínio também apresentaram uma rehidratação para a fase inicial hidrotalcita muito rápida. Entretanto, a adição de alumínio aos óxidos mistos incrementa a resistência mecânica do produto final, devido a formação de γ -alumina em temperaturas em torno de 400 a 500°C. Os termogramas dos materiais CoMnAl podem ser observados a seguir.

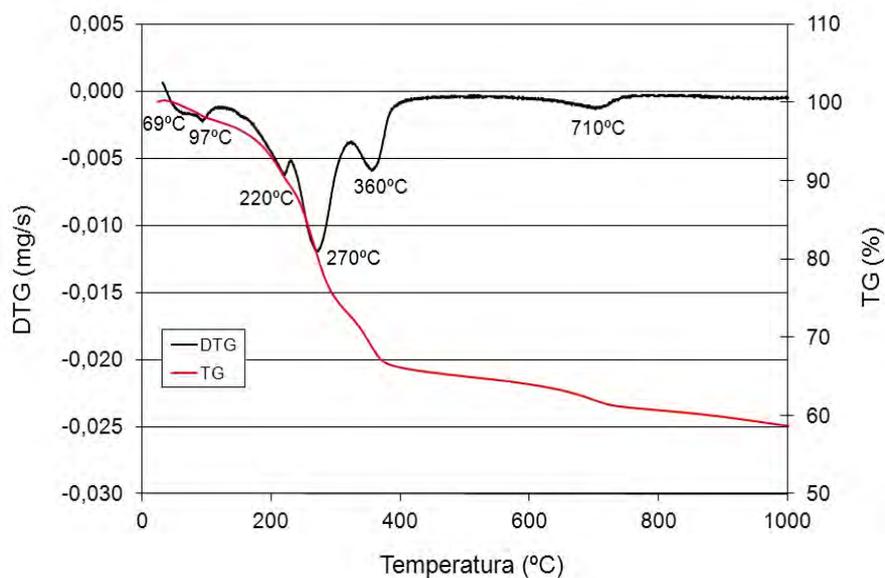


Figura 4.5 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMnAl(A)

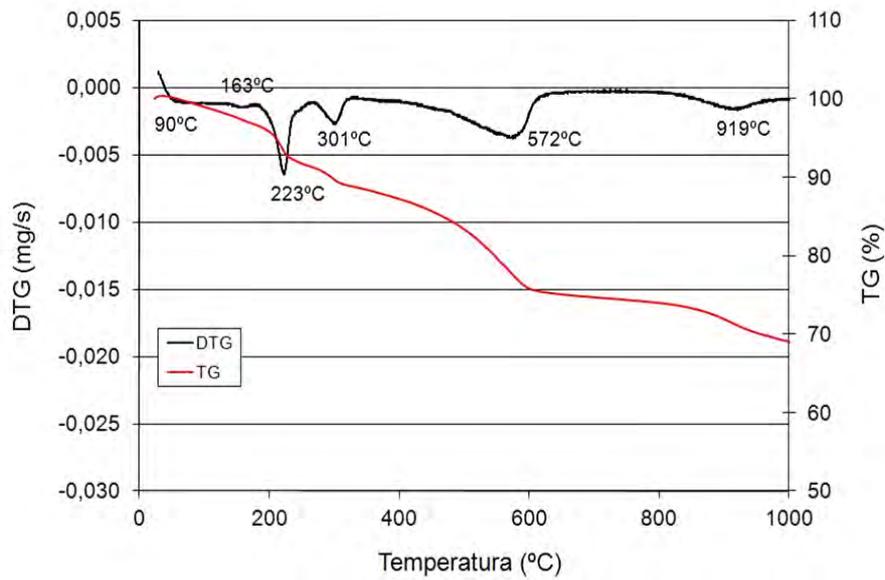


Figura 4.6 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMnAl(B)

Já a adição de prata nos óxidos mistos sintetizados pode ter formado, após os tratamentos térmicos, óxido de prata altamente estáveis e poucos ativos na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, fazendo com que os óxidos preparados com este metal fossem pouco ativos nesta reação. O termograma deste material pode ser observado na Figuras 4.7

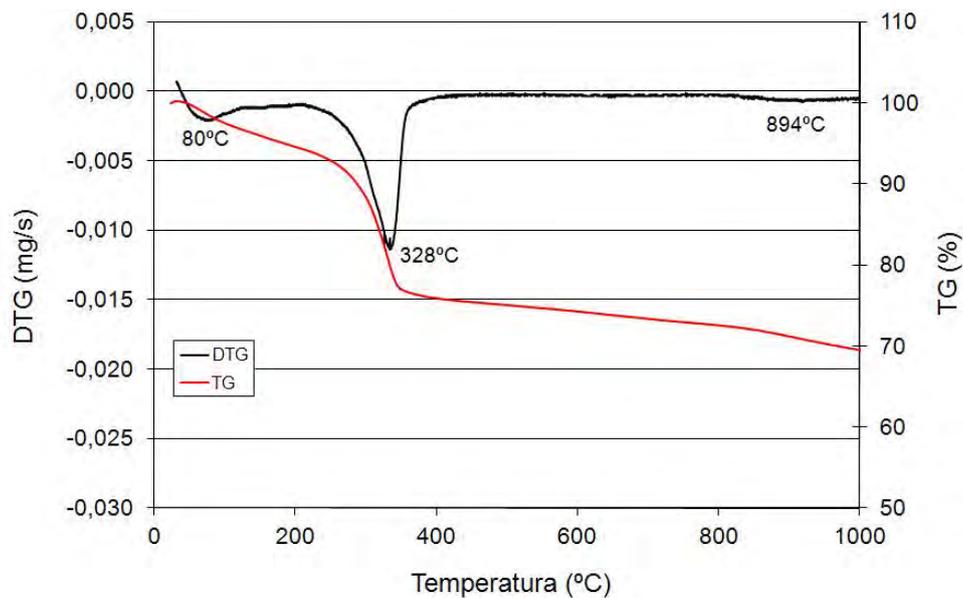


Figura 4.7 – Gráfico de TG e sua derivada DTG do CoMnAg(A)

Dentre os materiais analisados no teste da gota, foram selecionados quatro para os testes no micropropulsor de 2 N, a saber:

CoMn(A) e CoMnMg(B) que apresentaram maior velocidade de reação e menor tempo de indução, porém resistência mecânica deficiente e

CoMnAg(A) e CoMnAl(B) que apresentaram melhor resistência, embora não tenham sido tão rápidos na decomposição do monopropelente.

4.3. Testes de Propulsão

Os catalisadores selecionados foram testados com dois tiros contínuos de 10 segundos cada, um tiro de 30 segundos e tiros pulsados de 5 segundos com intervalos de 5 segundos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.2

Tabela 4.2 – Resultados dos testes de propulsão

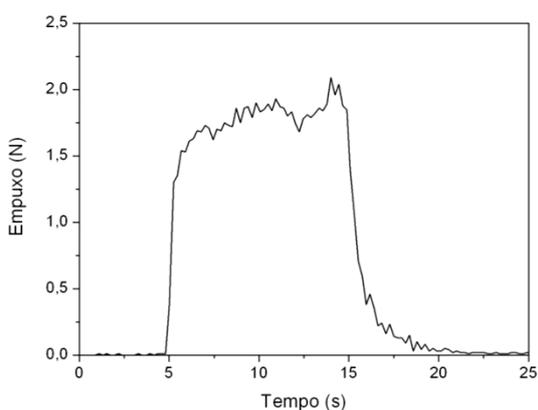
Material	Empuxo(N)	Pressão (Bar)	Temperatura (°C)
CoMn(A)	2	5	206
CoMnAg(A)	1,75	4,5	242
CoMnMg(B)	5,14	7	180
CoMnAl(B)	2,2	5	554

O catalisador CoMnMg(B) apresentou a maior reatividade devido sua elevada área específica característica de materiais com óxido de magnésio. Contudo foram observadas altas instabilidades nas medidas de empuxo e de pressão na câmara, devido à sobrepressão gerada no interior dos poros, causando, conseqüentemente, fraturas dos grãos do catalisador e inviabilizando o seu uso.

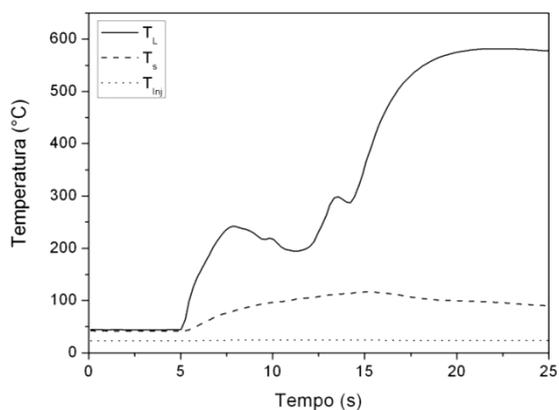
No teste realizado com o catalisador CoMnAg(A) foi atingida uma temperatura baixa no valor de 242 °C, e empuxo médio de 1,75 N. Além da instabilidade apresentada na curva de empuxo (Figura 4.8a), o perfil de temperatura do leito

catalítico (Figura 4.8b) mostrou que nem todo o propelente injetado foi decomposto, visto que ao término do teste a temperatura aumentou, ao invés de diminuir, resultado da decomposição do propelente remanescente na câmara.

O catalisador CoMn(A) apresentou comportamento similar ao catalisador CoMnAg(A) porém com uma melhor estabilidade, como pode ser observado na Figura 4.9.

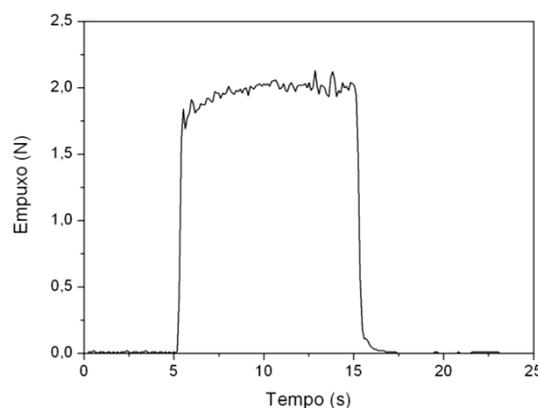


(a)

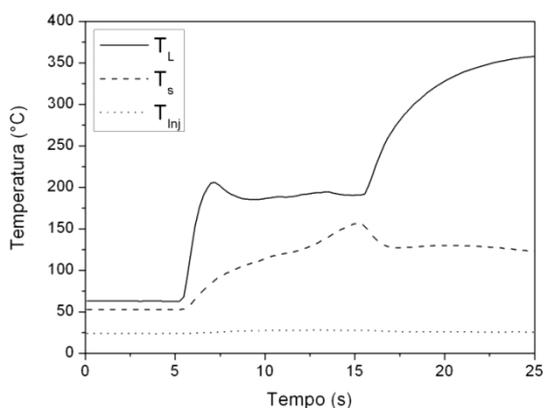


(b)

Figura 4.8 – Curva de empuxo (a) e perfis de temperatura (b) obtidos no primeiro tiro de 10 s com o catalisador CoMnAg(A)



(a)



(b)

Figura 4.9 – Curva de empuxo (a) e perfis de temperatura (b) obtidos no primeiro tiro de 10 s com o catalisador CoMn(A)

Para esses catalisadores o tamanho do leito catalítico deveria ser maior, afim de haver quantidade de catalisador e tempo de residência suficientes para decompor todo o peróxido de hidrogênio. Como a aplicação requer que o sistema propulsivo seja o menor e mais leve possível, foram descartados esses dois catalisadores para aplicação em micropropulsores de satélite.

O catalisador denominado CoMnAl(B) foi o que apresentou melhor desempenho nos testes preliminares. As Figuras 4.10 a 4.12 mostram os gráficos de empuxo, pressão e temperatura que foram obtidos com este catalisador nos dois testes com tiro contínuo de 10 segundos.

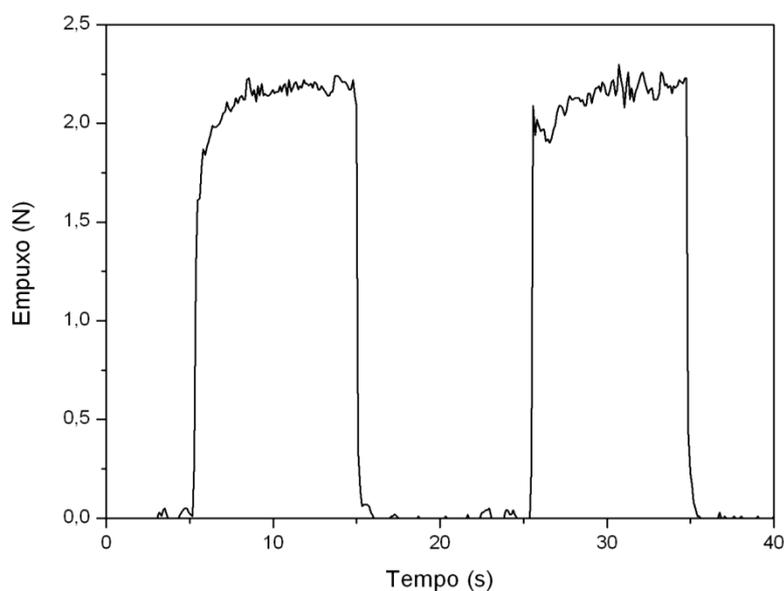


Figura 4.10 – Curvas de empuxo obtidas durante dois testes de 10 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)

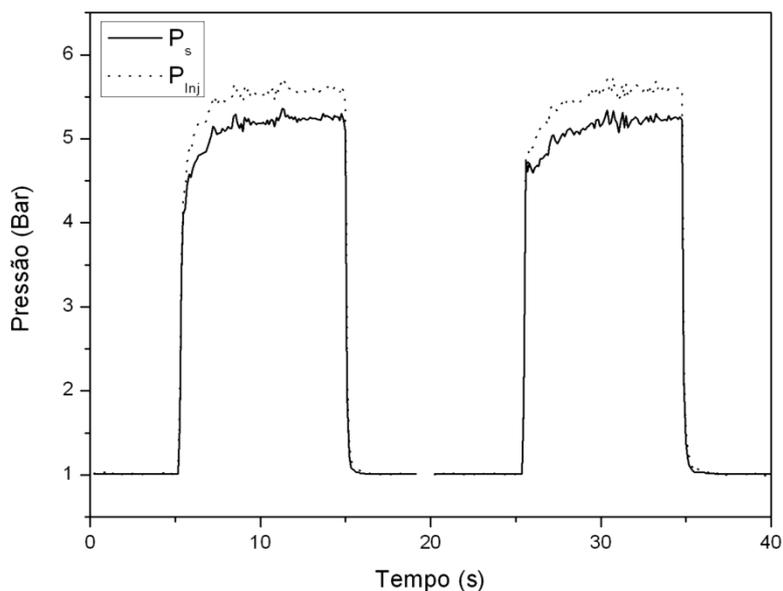


Figura 4.11 – Curvas de pressão medidas durante dois testes de 10 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)

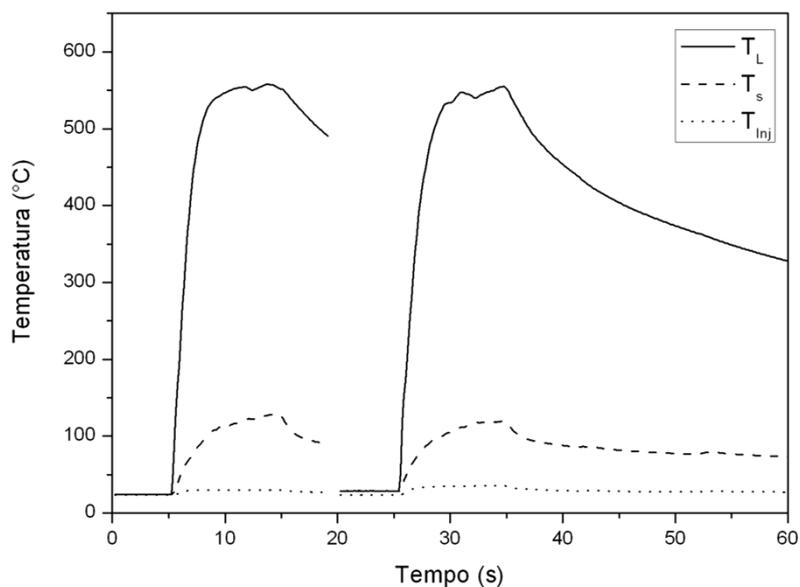


Figura 4.12 – Perfis de temperatura medidos durante dois testes de 10 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)

A partir destes dois testes de tiro contínuo, de 10 segundos cada, foram determinados os parâmetros de desempenho experimental do propulsor e seus valores médios. Os parâmetros calculados foram impulso específico, velocidade característica, eficiência da velocidade característica, eficiência

térmica e coeficiente de empuxo. Segue uma breve descrição de como os cálculos foram realizados e seus respectivos gráficos.

Impulso específico:

Considerando aceleração da gravidade $9,8065 \text{ m/s}^2$ e calculando a vazão a partir da pressão de injeção medida e a equação $\dot{m} = -0,009\Delta P^2 + 0,613\Delta P + 0,766$ obtida pelo estudo da vazão de propelente como função da diferença de pressão na linha (item 3.7.1), foi possível determinar o impulso específico experimental através da Equação 4.1:

$$I_{SP} = \frac{F}{\dot{m}g} \quad (4.1)$$

Foi obtido impulso específico experimental de 97 segundos, como ilustrado na Figura 4.13. Este valor que está próximo ao desempenho teórico calculado com o programa CEA NASA 2004, de 106 segundos, portanto o resultado pode ser considerado satisfatório, uma vez que ocorrem diversas perdas no processo.

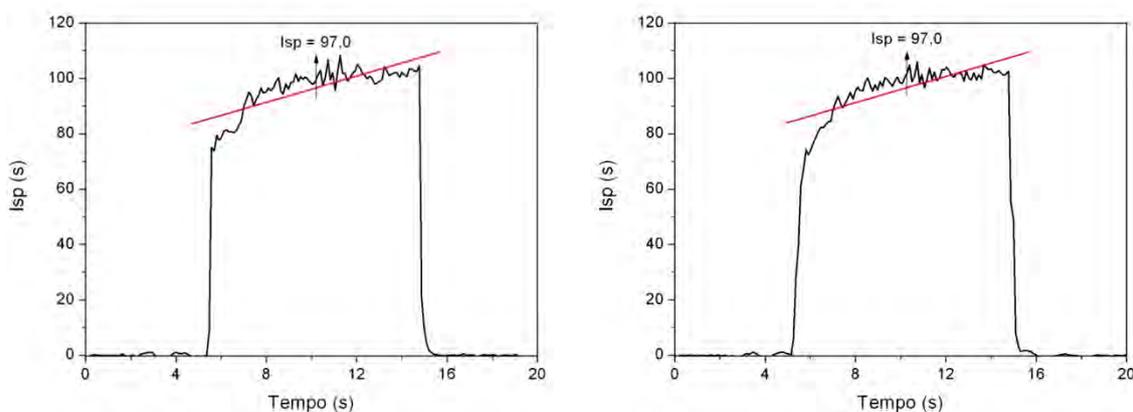


Figura 4.13 – Impulsos específicos obtidos em dois testes no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)

Velocidade característica e sua eficiência:

Sabendo que a área da garganta tem $3,6 \text{ mm}^2$ foi possível obter a velocidade característica de exaustão experimental através da equação:

$$c^* = \frac{A_t \cdot P_C}{\dot{m}} \quad (4.2)$$

Como a velocidade característica é uma função apenas da temperatura e das propriedades do gás na câmara de combustão, pode-se usar este parâmetro para analisar a câmara e a garganta independentemente do bocal. O valor teórico obtido foi de 940 m/s e o valor médio experimental 818,7 m/s. Segundo Humble, Henry e Larson o valor da velocidade característica experimental deve ser de 96 à 98% do valor teórico e segundo Sutton de 92 à 99,5%. Desta forma, pode-se concluir que o fato de ter-se obtido eficiência da velocidade característica de 87,1% é uma forte evidência de que a decomposição catalítica não foi completa. (HUMBLE; HENRY; LARSON, 1995; SUTTON, 2001)

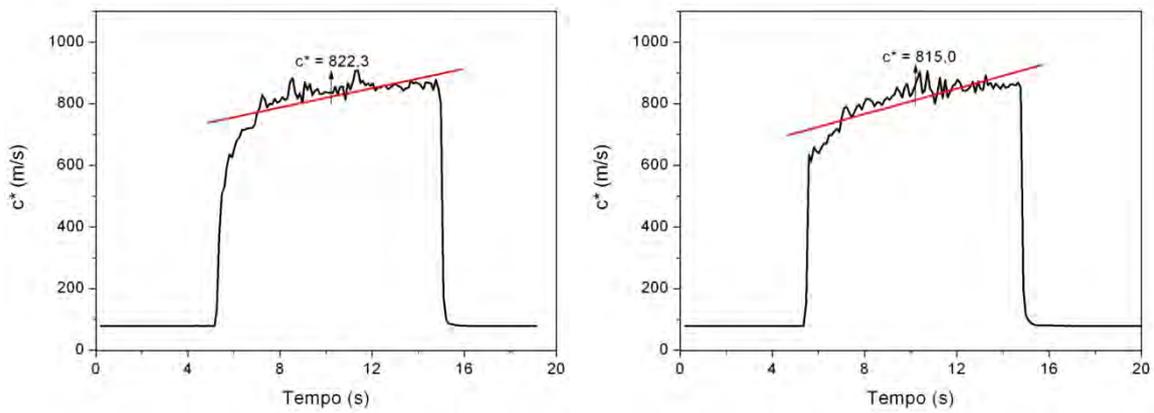


Figura 4.14 – Velocidades características obtidas nos dois testes no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)

Eficiência térmica:

Outro parâmetro que também caracteriza o comportamento do catalisador é a eficiência térmica, equação 4.3. Este parâmetro expressa o quão perto a temperatura da câmara de combustão chegou da temperatura adiabática de reação correspondendo à decomposição completa do propelente. (PASINI et al, 2007)

$$\eta_{\Delta T} = \frac{T_C - T_a}{T_{ad} - T_a} \quad (4.3)$$

Como pode ser observado no resultado da equação que segue, assim como na velocidade característica, a eficiência térmica deu indícios a uma decomposição catalítica incompleta, uma vez que a valor obtido desta foi de 72%.

$$\eta_{\Delta T} = \frac{550 - 25}{756 - 25}$$

$$\eta_{\Delta T} = 0,72$$

Coeficiente de empuxo:

O coeficiente de empuxo é o parâmetro de desempenho referente ao projeto da tubeira e pode ser definido como:

$$c_F = \frac{F}{A_t P_c} \quad (4.4)$$

Assim, sabendo que a área da tubeira é 3,6 mm² e com os valores obtidos para o empuxo e a pressão na câmara pode-se calcular o coeficiente de empuxo experimental. Os valores obtidos foram de 1,15 e 1,16 para os dois tiros de 10 segundos. Estes valores estão um pouco acima do valor teórico de 1,1064 e pode ser justificado pelo fato de que o empuxo obtido experimentalmente, aproximadamente 2,2 N foi um pouco acima do valor teórico definido de 2 N.

Segundo Sutton, o coeficiente de empuxo tem valores que variam de aproximadamente 0,8 a 1,9 e é um parâmetro conveniente para analisar os efeitos da pressão na câmara ou variações de altitude em uma dada configuração de bocal, ou ainda para corrigir resultados ao nível do mar para condições de altitude de vôo. (SUTTON, 2001)

A Figura 4.15 apresenta uma imagem do propulsor em funcionamento.

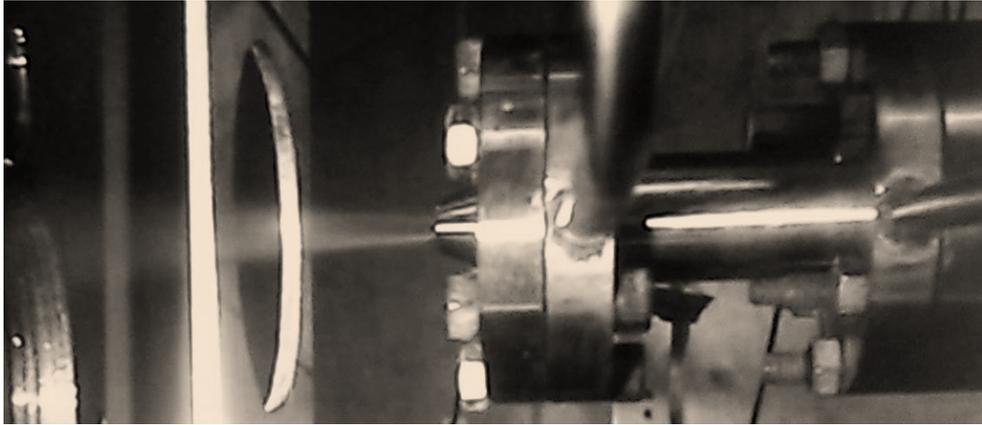


Figura 4.15 – Imagem do propulsor em funcionamento

Com intuito de testar a eficiência e a reprodutibilidade do catalisador CoMnAl(B), outros dois testes foram realizados: um teste com tiro contínuo de 30 segundos e outro pulsado de 12 tiros de 5 segundos com intervalos de também de 5 segundos. Os resultados são mostrados nas Figuras 4.16 a 4.21.

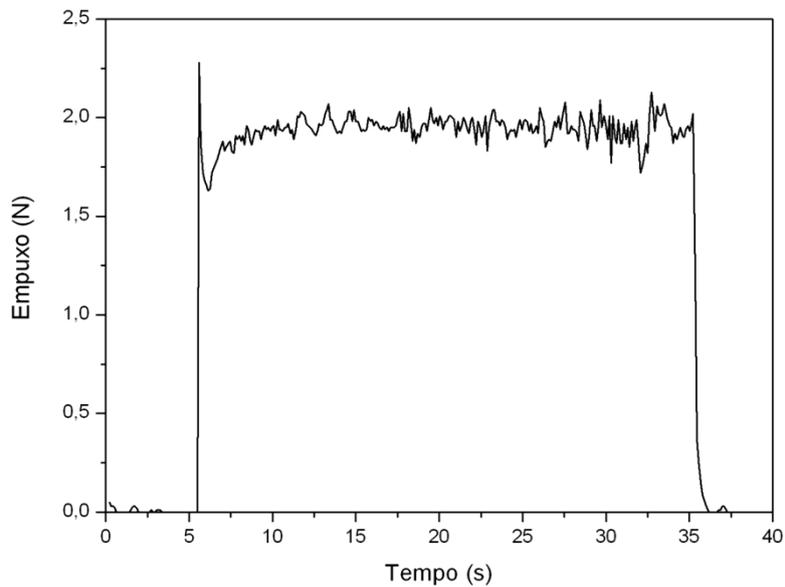


Figura 4.16 – Curva de empuxo medida durante o teste contínuo de 30 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)

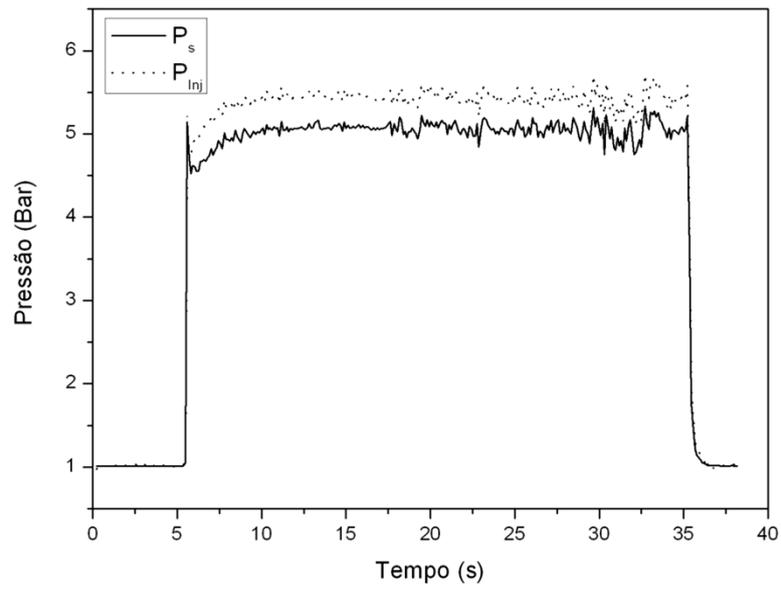


Figura 4.17 – Curvas de pressão medida durante o teste contínuo de 30 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)

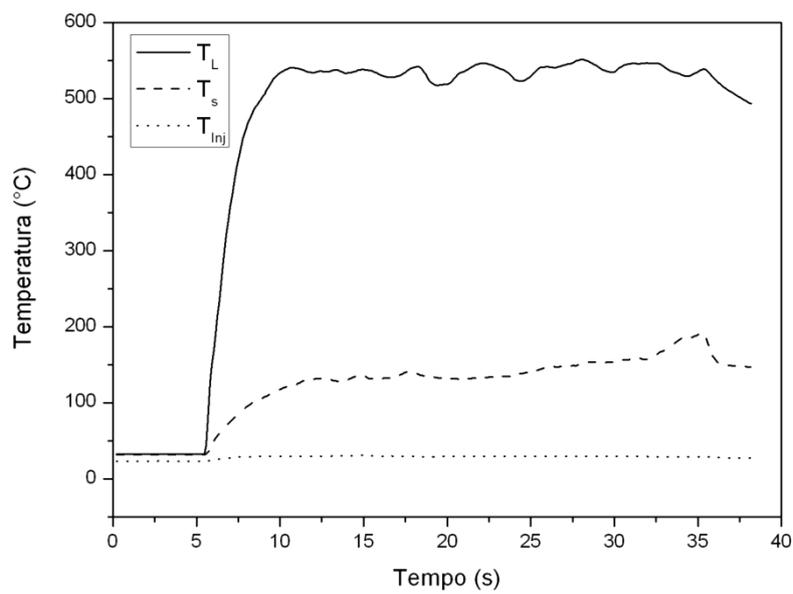


Figura 4.18 – Perfis de temperatura medido durante o teste contínuo de 30 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)

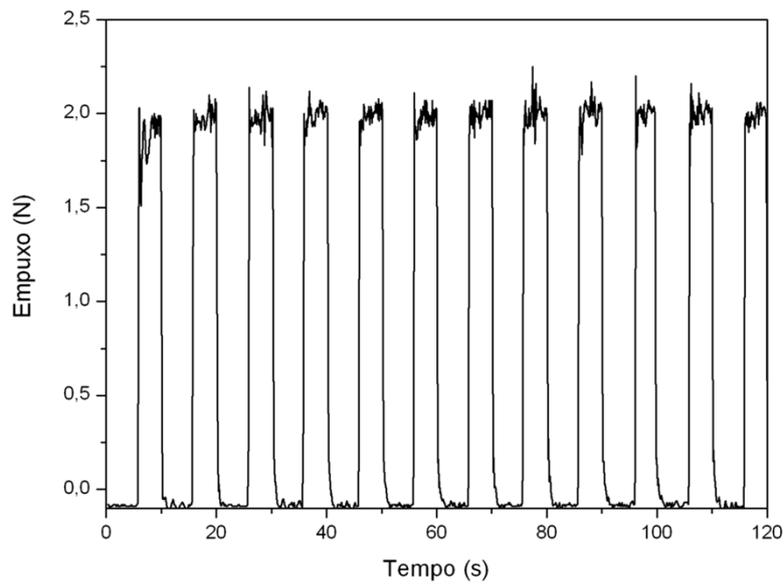


Figura 4.19 – Curva de empuxo medida durante o teste pulsado com intervalos de 5 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)

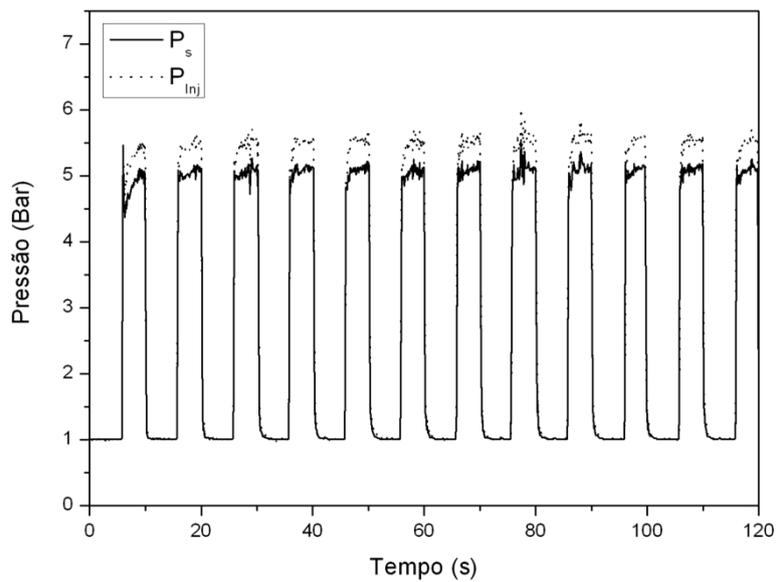


Figura 4.20 – Curvas de pressão medida durante o teste pulsado com intervalos de 5 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)

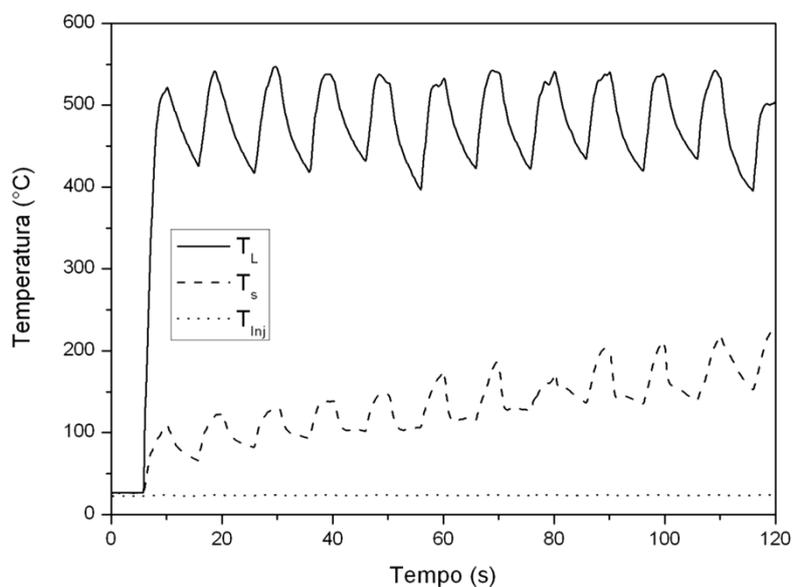


Figura 4.21 – Perfis de temperatura medidos durante o teste pulsado com intervalos de 5 s no propulsor com o catalisador CoMnAl(B)

Observa-se em todos os gráficos que a pressão obtida nos testes com o catalisador CoMnAl(B) atingiu o valor de 5 bar, conforme planejado, no entanto a temperatura no leito catalítico não alcançou 756°C, como previsto pelo cálculo de desempenho teórico do motor. Este cálculo, efetuado com o programa CEA NASA 2004, considerou o catalisador perfeito com decomposição completa do peróxido, escoamento estagnado e sem perdas de calor, entretanto na prática existem diversos fatores que influenciam na eficiência do catalisador além do reagente estar em movimento, como perdas por atrito e perdas de calor. (GORDON; McBRIDE, 1976)

Em todos os gráficos dos perfis de temperatura apresentado do catalisador CoMnAl(B) foi observado também que os gases de exaustão sofreram resfriamento na saída do leito catalítico, que pode ter sido causado entre outros fatores, por perdas de calor para o meio externo, visto que o propulsor não conteve isolamento térmico.

A eficiência e a reprodutibilidade do catalisador mássico CoMnAl(B) podem ser consideradas excelentes, uma vez que não foi observada nestes testes uma desativação significativa do material em função do tempo, ainda que tenha sido

empregado peróxido de hidrogênio estabilizado. No entanto, testes de mais longa duração e pulsos mais curtos devem ser realizados.

4.4. Caracterização do catalisador CoMnAl(B)

A análise de fisissorção realizada, cuja isoterma é apresentada na Figura 4.22, mostrou que o catalisador CoMnAl(B) apresenta uma área superficial relativamente baixa de 6,4 m²/g pelo modelo BET e uma isoterma do tipo III segundo a classificação de BRUNAUER e PIERCE. Isothermas do tipo III estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos. (PORPINO, 2009)

O tamanho médio dos poros, calculado pelo método BET, foi de aproximadamente 300 Å. Em parte, o objetivo foi atingido, uma vez que catalisadores para propulsão devem apresentar uma distribuição de poros do tipo bimodal, ou seja, com micro e mesoporos em sua estrutura. Os microporos são responsáveis pela geração de área específica, enquanto os mesoporos pelo rápido escoamento dos produtos formados na reação. Sendo assim, torna-se ainda necessário a geração de microporos na estrutura dos óxidos mistos e isso vem sendo estudado através de outros métodos de precipitação dos óxidos.

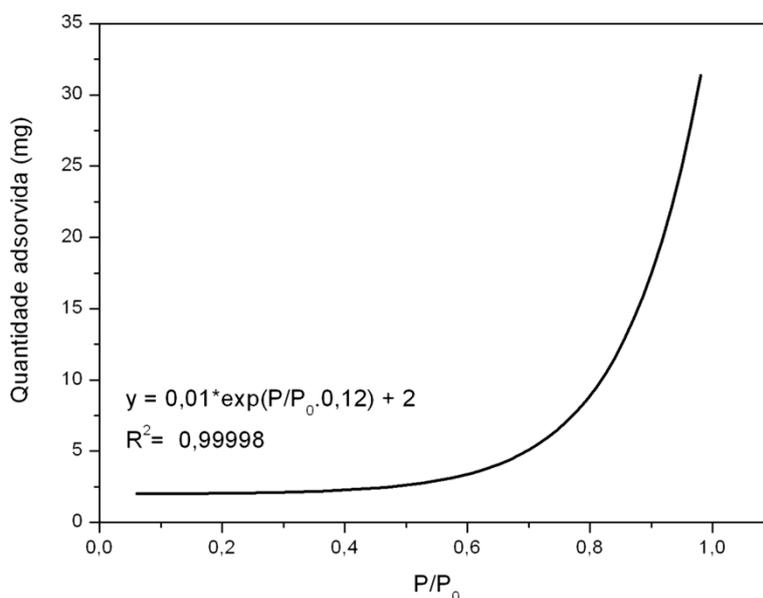


Figura 4.22 – Isoterma de adsorção do catalisador CoMnAl(B)

4.5. Otimização do Propulsor

Para otimizar o comprimento e o diâmetro do leito catalítico, empregando o óxido misto CoMnAl(B) para decomposição do peróxido de hidrogênio concentrado a 90%, foi construído um propulsor modular com:

- Um módulo de injeção composto por um dissipador de calor, flange com suporte para injetor e o injetor;
- Três módulos de câmara nos diâmetros de 10,15 e 22 mm;
- Cilindros, denominados adaptadores de câmara, para obtenção dos diâmetros de 20 e 8 mm;
- Duas tubeiras;
- Vários cilindros de diferentes comprimentos, para a pós-câmara, conforme o item 3.10 requereu.

O propulsor foi montado conforme descrito no item 3.7.2, mudando apenas os módulos de câmara e tubeira conforme indicado na Figura 4.23 que mostra as peças fabricadas ilustrando o esquema de montagem de acordo com o planejamento de experimentos realizado.

Por exemplo: Para a montagem do propulsor com leito catalítico de diâmetro 8 mm e comprimento de 30 mm, foi fixado o módulo de injeção à câmara de diâmetro de 10 mm e à tubeira. Para obtenção do diâmetro de 8 mm no leito catalítico foi colocado no interior da câmara, após a tela de aço com abertura de 500 μm , um cilindro de 8 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento chamado adaptador de câmara. Após este cilindro o leito catalítico foi carregado, adicionado outra tela de aço inoxidável e por fim o cilindro denominado de pós-câmara para a fixação do sistema. Notar que o cilindro pós-câmara chanfrado evitou a formação de degraus na saída da câmara. A Figura 4.23, a seguir, apresenta o propulsor em questão montado.

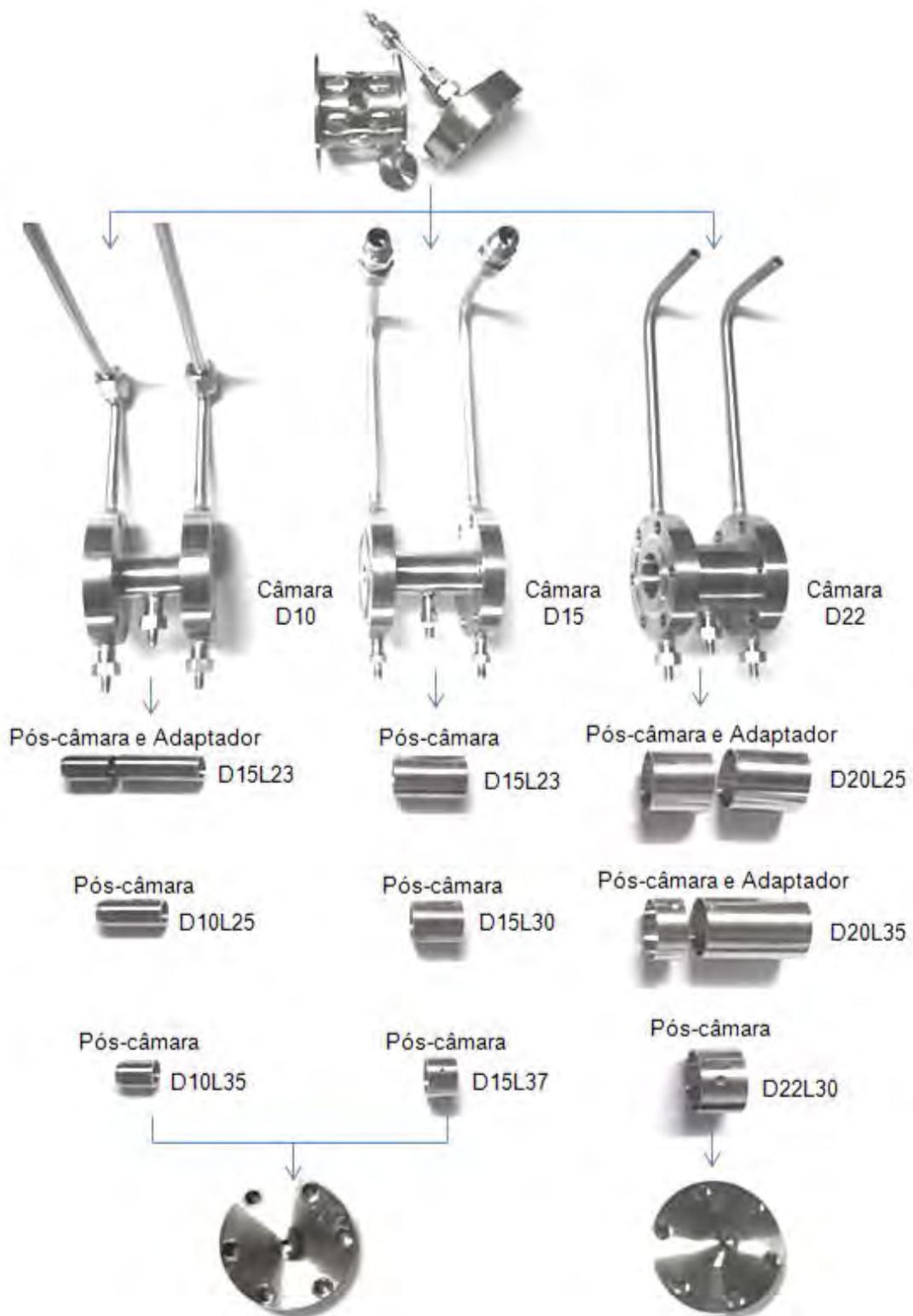


Figura 4.23 – Peças fabricadas para otimização do propulsor (medidas em mm).

A Tabela 4.3 apresenta o planejamento de experimentos adotado para a otimização das dimensões do propulsor, em vista de uma maior eficiência na geração do empuxo.

Tabela 4.3 – Resultados do Planejamento experimental

Teste	Variável 1	Variável 2	<i>L (mm)</i>	<i>D (mm)</i>	<i>F (N)</i>
1	-1,00	-1,00	25	10	1,03
2	1,00	-1,00	35	10	1,06
3	-1,00	1,00	25	20	1,21
4	1,00	1,00	35	20	1,61
5	-1,41	0,00	23	15	1,52
6	1,41	0,00	37	15	1,69
7	0,00	-1,41	30	8	0,71
8	0,00	1,41	30	22	1,59
9	0,00	0,00	30	15	2,33
10	0,00	0,00	30	15	2,14
11	0,00	0,00	30	15	2,24

A partir dos dados obtidos experimentalmente com o catalisador CoMnAl(B), com ajuda dos softwares Statistica e Matlab, foram gerados gráficos da superfície de resposta e de curvas de níveis exibidas nas Figuras 4.24 e 4.25, respectivamente. A resposta na Figura 4.24 está indicada sobre o eixo z (empuxo em N) em função das variáveis independentes mostradas nos eixos x (diâmetro em mm) e y (comprimento em mm). Na Figura 4.24 pode-se observar no topo da superfície de resposta a região apresentando os maiores valores de empuxo. Esta região determina os níveis dos fatores para os quais a resposta é ótima.

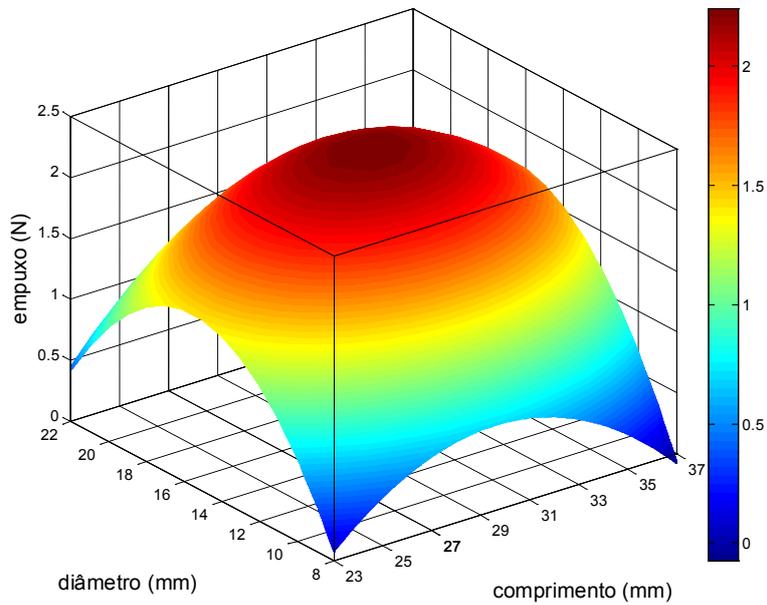


Figura 4.24 – Superfície de respostas e contornos para a variável de resposta estudada: empuxo (N)

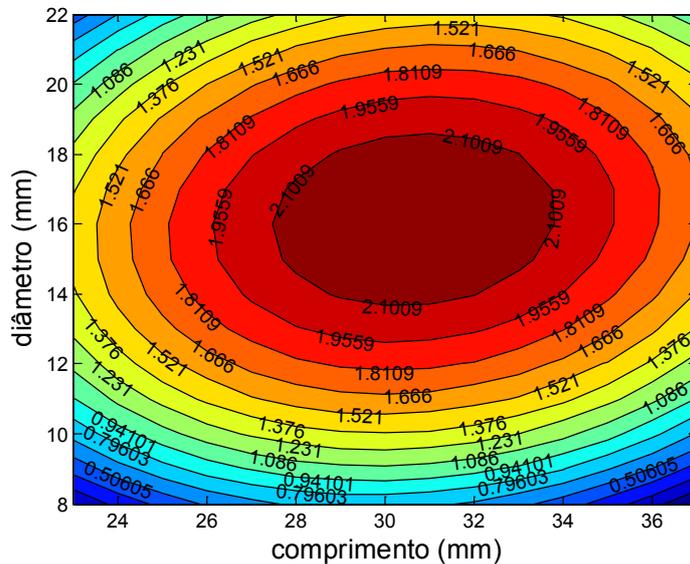


Figura 4.25 – Gráfico de contornos para a variável de resposta estudada: empuxo (N)

Segundo as curvas de nível de resposta de empuxo, apresentadas na Figura 4.25, as dimensões mais apropriadas para a otimização do empuxo em micropropulsores operando com H_2O_2 90% usando o catalisador CoMnAl(B)

são: comprimento do leito catalítico (L) entre 29 e 33 mm e diâmetro do leito catalítico (D) entre 15 e 17 mm, dando uma razão diâmetro/comprimento de aproximadamente 1:2.

A Equação 4.5 apresenta o modelo empírico obtido pela regressão dos dados experimentais para otimizar as dimensões do leito catalítico. Todos os parâmetros são estatisticamente significativos, não devendo ser excluídos da equação.

$$F(N) = -15,4811 + 0,8171L + 0,645D - 0,0143L^2 + 0,0037L.D - 0,0235D^2 \quad (4.5)$$

A partir dos três ensaios no ponto central (testes 9, 10 e 11) foi calculado $s^2 = 0,0548$ como estimativa da variância das amostras. Este valor conduz a estimativas de erros muito baixos, indicando assim que o modelo é significativo.

Pode-se ainda observar nos testes que o comprimento apresenta pouca influência sobre a temperatura e a pressão do leito catalítico, porém com o aumento do diâmetro, temperaturas e pressões maiores são medidas.

Os gráficos da Figura 4.26 (a) e (b) correspondentes aos leitos catalíticos de diâmetros de 8 e 22 mm respectivamente e comprimento de 30 mm mostram que o aumento do diâmetro aumenta consideravelmente a temperatura de reação atingida. Isso ocorre porque com diâmetros menores a quantidade de catalisador dentro da câmara não é suficiente para decompor o peróxido de hidrogênio. No gráfico (a) pode-se observar que após poucos segundos do início do teste a temperatura já caiu novamente devido ao resfriamento pelo propelente líquido que não foi decomposto. Foi ainda observado durante o teste que grande parte do propelente saiu da tubeira do propulsor ainda na forma líquida.

O mesmo pode ser observado com a pressão medida ao comparar os gráficos (a) e (c) da Figura 4.27 correspondente aos leitos catalíticos nos diâmetros 10 e 20 mm, respectivamente, e comprimento de 25 mm. Com diâmetros de leito

catalítico maiores, maiores quantidades de catalisador puderam ser adicionadas e assim uma decomposição catalítica mais eficiente foi obtida, por consequência as temperaturas atingidas e pressões medidas foram mais altas. No entanto, a pressão volta a diminuir para leitos catalíticos com diâmetro a partir de 20 mm uma vez que o volume do leito catalítico já era excessivamente grande, não obtendo o empuxo desejado e ainda contendo mais catalisador que o necessário.

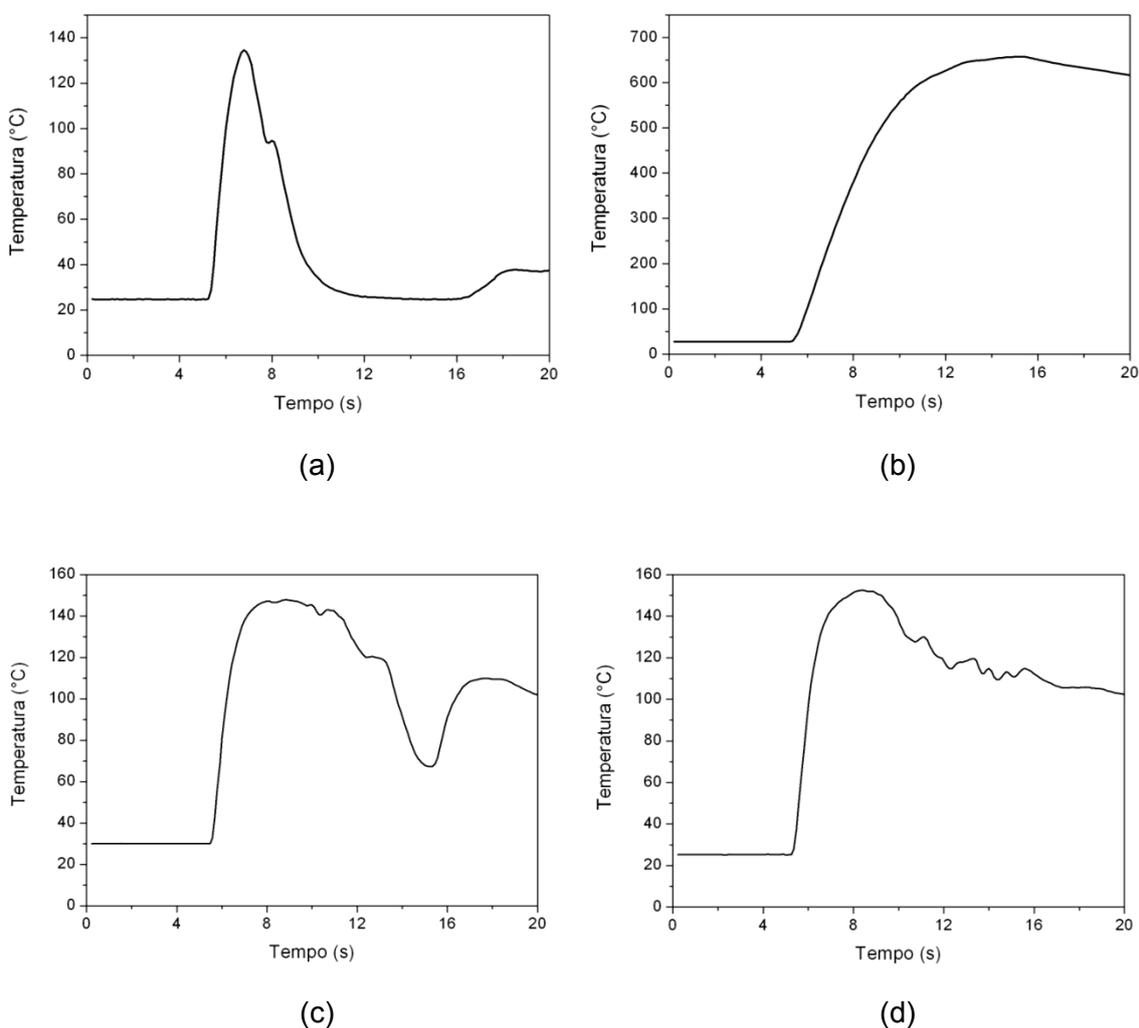


Figura 4.26 – Temperaturas medidas durante os testes contínuos de 10 s para otimização do leito catalítico nas dimensões D8L30 (a), D22L30 (b), D10L25 (c) e D10L35 (d)

Com relação ao comprimento do leito catalítico pode ser observado nos gráficos (c) e (d) da Figura 4.27 correspondente aos comprimentos de 25 e 35 mm respectivamente e diâmetro de 10 mm que o comprimento não apresenta muito efeito sobre a temperatura atingida, no entanto ajuda a sustentar a decomposição catalítica.

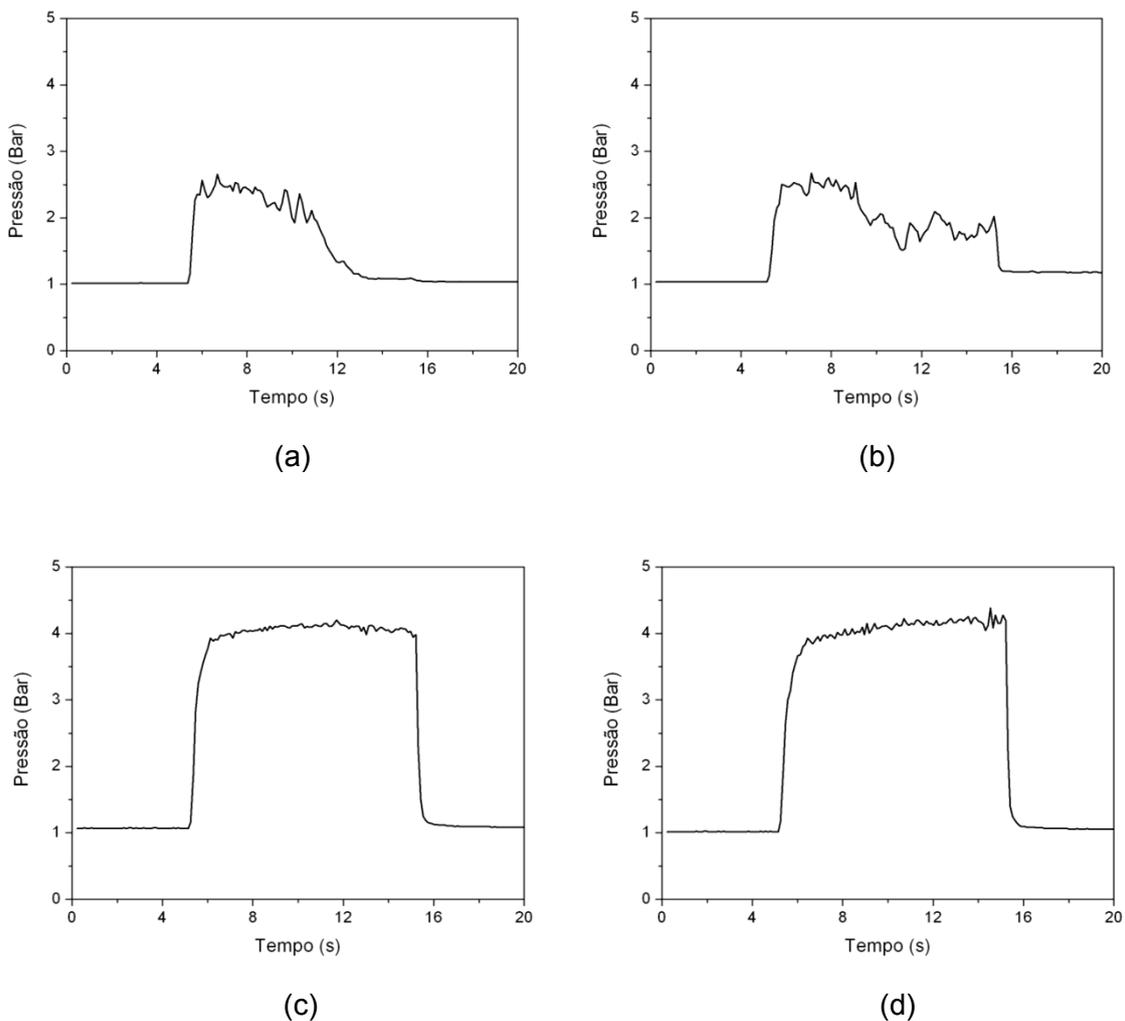


Figura 4.27 – Pressões na câmara obtidas durante os testes contínuos de 10 s para otimização do leito catalítico nas dimensões D10L25 (a), D10L35 (b), D20L25 (c) e D20L35 (d)

Em leitos catalíticos mais compridos o tempo de residência do propelente dentro da câmara é maior. O mesmo efeito pode ser observado sobre a pressão medida ao comparar os gráficos (a) e (b) da Figura 4.27. No entanto,

para os leitos catalíticos com diâmetros maiores, o comprimento já não exerceu muita influência no desempenho obtido, como pode ser observado nos gráficos (c) e (d) na mesma figura.

A seguir é apresentada a curva de empuxo obtida com o micropropulsor nas dimensões de $D = 15 \text{ mm}$ e $L = 30 \text{ mm}$, Figura 4.28. Esta curva mostra a estabilidade do catalisador ao longo dos testes de 10 segundos de duração, pois não são observadas elevações súbitas (*spikings*) indesejáveis no empuxo durante o teste. O tempo de indução médio obtido nos testes realizados com o catalisador CoMnAl(B) foi de aproximadamente 400 ms, porém este tempo pode ser reduzido mediante pequenas alterações no sistema de injeção.

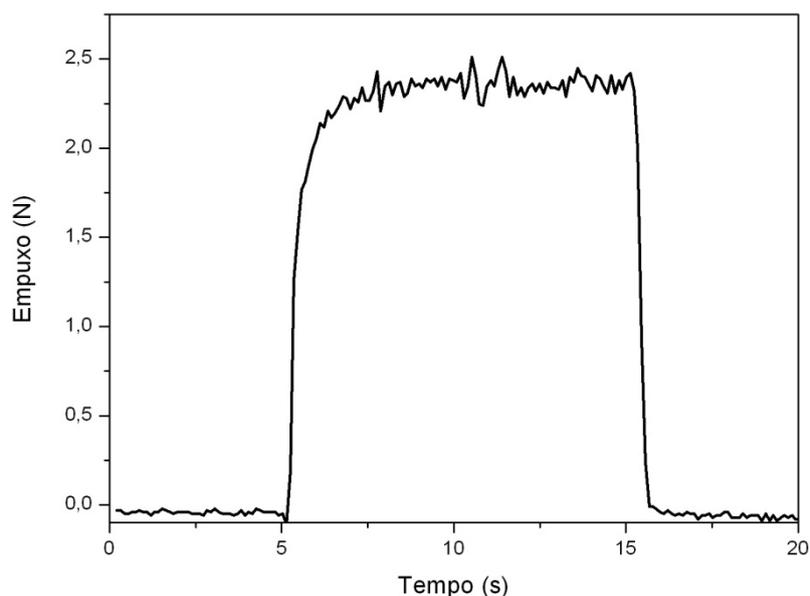


Figura 4.28 – Curva de empuxo medido durante o teste contínuo de 10 s para otimização do leito catalítico nas dimensões D15L30

5 CONCLUSÃO

Foram preparados catalisadores à base de óxidos mistos contendo, principalmente, Co e Mn, capazes de promover diversas partidas a frio na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, concentrado a 90% em massa, em um micropropulsor com empuxo nominal de 2 N.

O catalisador CoMnAl(B) apresentou alta atividade catalítica apesar de possuir uma baixa superfície específica. A eficiência do catalisador mássico CoMnAl(B) pode ser considerada excelente, uma vez que não foi observada desativação significativa do catalisador em função do tempo, com uma boa repetibilidade da decomposição catalítica, ainda que tenha sido empregado peróxido de hidrogênio estabilizado.

Relativa ao desempenho do motor, foi calculado impulso específico de 106 segundos e obtido experimentalmente 97 segundos, o qual foi considerado satisfatório visto que na prática ocorrem várias perdas no processo. A eficiência da velocidade característica, 87,1%, foi uma forte evidencia de que a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio não foi completa, e que foi comprovada através do resultado eficiência térmica. O coeficiente de empuxo obtido foi ligeiramente acima do valor teórico calculado de 1,1064, mas foi justificado pelo fato do empuxo obtido experimentalmente, aproximadamente 2,2 N, ter sido acima do valor teórico definido de 2 N.

A análise de fisissorção realizada mostraram que o catalisador CoMnAl(B) apresenta uma área superficial relativamente baixa de $6,4 \text{ m}^2/\text{g}$ pelo modelo BET e uma isoterma do tipo III. O tamanho médio dos poros, calculado pelo método BET, foi de aproximadamente 300 Å, relativo a mesoporos. Entretanto catalisadores para propulsão devem apresentar uma distribuição de poros do tipo bimodal, ou seja, com micro e mesoporos em sua estrutura. Estudos de novas variáveis de precipitação e tratamentos posteriores aos óxidos formados estão sendo viabilizados para aumento das propriedades texturais do catalisador.

As dimensões do leito catalítico do micropropulsor de 2 N para decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio concentrado a 90% foram otimizadas para obtenção de empuxo máximo, usando-se a metodologia de planejamento de experimentos com configuração estrela. De acordo com esta metodologia, as dimensões ótimas do leito catalítico variam de 15 a 17 mm de diâmetro e de 29 a 33 mm de comprimento, dando uma razão diâmetro/comprimento de aproximadamente 1:2.

Foi possível observar também que o comprimento do leito catalítico apresenta pouca influência sobre a temperatura e a pressão na câmara, no entanto quanto maior for o diâmetro, maiores são os valores de temperatura atingidas na câmara e maiores os valores medidos de pressão, no entanto a pressão volta a se reduzir quando o diâmetro é excessivamente grande. O tempo de indução médio obtido nos testes foi de 400ms, entretanto melhorias na configuração do sistema de injeção poderiam reduzir este valor.

6 PERSPECTIVAS

Conhecendo as dimensões que proveem melhor desempenho na geração do empuxo é necessário projetar e fabricar um novo propulsor e então reavaliar o catalisador desenvolvido monitorando níveis de empuxo, tempo de ignição, pressão e temperatura da câmara, com testes de maior duração, tanto pulsados quanto contínuos.

É necessário também comparar o desempenho do catalisador já testado com outros que em desenvolvimento e com catalisadores de trabalhos anteriormente publicados.

Uma caracterização do peróxido de hidrogênio utilizado quanto à natureza, teor e influência dos estabilizantes presentes também deve ser realizada.

Melhorias na injeção, com melhor distribuição do propelente sobre o catalisador, e a utilização de isolamento térmico ao redor da câmara deverão ser implementados.

Um modelo teórico de desempenho do propulsor será desenvolvido para comparação com os resultados experimentais.

Testes com pressões diferentes e com outras concentrações de peróxido de hidrogênio poderão ser também realizados para avaliação do catalisador.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AN, S.; LEE, J. Comparison of catalyst support between monolith and pellet in hydrogen peroxide thrusters. **Journal of Propulsion and Power**, v. 26, n. 3, p.439-445, 2010.

AN, S.; KWON, S. Scaling and evaluation of Pt/Al₂O₃ catalytic reactor for hydrogen peroxide monopropellant thruster. **Journal of Propulsion and Power**, v. 25, n. 5, p. 1041-1045, 2009.

AMARAL, L. do. **Química**. São Paulo: Ed. Loyola, 1995. p. 23-24

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: UNICAMP, 1995. 299p.

BASTOS NETO, D. **Mini-curso de propulsão – parte 1**. (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005). Curso de Engenharia e Tecnologias Espaciais

BERNAL, M.E.P.; CASERO, R. J. R.; RIVES, V. Preparation and properties of Co mixed oxides obtained by calcination of layered double hydroxides. **Ceramics - Silikáty**, v. 48, n.4, p. 145-154, 2004.

BEUTIEN, T. R.; HEISTER, S. D.; RUSEK, R. R.; MEYER, S. Cordierite-based catalytic beds for 98 percent hydrogen peroxide. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, n. 38, 7-10 de Jul. de 2002, Indianapolis. **Proceedings...** Indianapolis: AIAA, 2002.

BONIFACIO, S. **Analysis and design of a multi-phase catalytic reactor for the decomposition of hydrogen peroxide in space propulsive systems**. Tese de Doutorado em Engenharia Aeroespacial, Naval e da Qualidade. Università degli Studi Napoli “Federico II”, Napoli, 2006.

CERVONE, A.; TORRE, L.; d'AGOSTINHO, L.; MUSKER, A. J.; ROBERTS, G. T. Development of hydrogen peroxide monopropellant rockets. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, n. 42, 9-12 de Jul. de 2006, Cleveland OH. **Proceedings...** Cleveland: AIAA, 2006.

CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, J. K.. **Concepts of modern catalysis and kinetics**. Ed. Wiley-VCH, 2007. p. 1-6.

EPIPHANIO, J. C. N. Satélites de sensoriamento remoto. In: **Sensoriamento Remoto**. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2002. p. 262. Disponível em: <<http://www.direitominerario.com/pdf/Apostila%20-%20Sensoriamento%20Remoto%20-%20INPE.pdf>>. Acesso em: 2 de Maio de 2011.

GORDON, S.; McBRIDE, B. J. **Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations**. Springfield, VA: NASA/US Department of Commerce, 1976. (NASA-SP-273).

GOUVÊA, L. H. **Análise de desempenho de um motor híbrido utilizando parafina e peróxido e hidrogênio como propelentes**. 2007. 169 p. (INPE-15389-TDI/1406). Dissertação (Mestrado em Propulsão e Combustão) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/05.18.12.48>>. Acesso em: 19 jun. 2012.

HASAN, M. A.; ZAKI, M.I.; PASUPELUTY, L.; KUMARI, K. Promotion of the hydrogen peroxide decomposition activity of manganese oxide catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 181, n. 1, p. 171-179, 1999.

HUMBLE, R. W.; HENRY, G. N.; LARSON, W. J. **Space propulsion analysis and design**. The McGraw-Hill Companies, p. 748, 1995.

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

KAPPENSTEIN, C.; PIRAULT-ROY, L.; GUÉRIN, M.; WAHDAN, T.; ALI, A. A.; AL-SAGHEER, F. A.; ZAKI, M. I. Monopropellant decomposition catalysts: Thermal decomposition and reduction of permanganates as models for the preparation of supported MnO_x catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 234, p. 145-153, 2002.

KOVANDA, F.; ROJKA, T.; DOBESOVÁ, J.; MACHOVIC, V.; BEZDICKA, P.; OBALOVÁ, L.; JIRÁTOVÁ, K.; GRYGAR, T. Mixed oxides 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, 2006.

LEE, S.; LEE C. Performance characteristics of silver catalyst bed for hydrogen peroxide. **Aerospace Science and Technology**, v.13, n. 1, p. 12-17, 2009.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of chemistry and physics**. 89. ed. (Versão Online). CRC Press/Taylor and Francis, 2009. 2692p.

LIMA, A. N. C. **Obtenção e caracterização de espinélio $MgAl_2O_4$ nanoestruturado através de síntese por combustão em solução**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgia e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.

MAKLED, A. E.; BELAL, H. Modeling of hydrazine decomposition for monopropellant thrusters. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON AEROSPACE SCIENCES & AVIATION TECHNOLOGY, n. 13, 26-28 de Maio de 2009, Cairo, Egypt. **Proceedings...** Cairo: ASAT, 2009.

MORLEY, C. A Chemical equilibrium program for windows. Disponível em: < <http://www.c.morley.dsl.pipex.com/>>. Acesso em: 3 de Abril de 2012.

PASINI, A.; TORRE, L.; ROMEO, L.; CERVONE, A.; d'AGOSTINO, L.; MUSKER, A. J.; SACCOCCIA, G. Experimental characterization of a 5 N hydrogen peroxide monopropellant thruster prototype. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, n. 43, 8-11 de Jul. de 2007, Cincinnati OH. **Proceedings...** Cincinnati: AIAA, 2007.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *unides cordatus***. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

PLUMLEE, D.; STECIAK J. **Development of a monopropellant micro-nozzle and ion mobility spectrometer in LTCC**. In: CERAMIC INTERCONNECT TECHNOLOGY WORKSHOP, 27-28 de Abr. de 2004, Denver CO. **Proceedings...** Denver: [s.n], 2004.

QUORUM TECHNOLOGIES LTD. **OM-SC7610**: SC7610 Sputter Coater Operating Manual. Inglaterra, p. 31.

SANSCRAINTE, W. Hydrogen peroxide attitude control systems. **Planetary and Space Science**, v.4, p. 184-193, 1961. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032063361901313>>. Acesso em: 28 de nov. de 2012.

SOARES NETO, T. G. **Apostila de catálise**. (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011). Curso de Engenharia e Tecnologias Espaciais.

STANIMIROVA, T.; PETROVA, N.; VERGILOV, I.; KIROV, G. Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases. **Journal of Material Science**, v. 34, p. 4153-4161, 1999.

SU-LIM, L.; CHOONG-WON, L. Performance characteristics of silver catalyst bed for hydrogen peroxide. **Aerospace Science and Technology**, v. 13, p. 12-17, 2009.

- SUTTON, G. P. **Rocket propulsion elements**: an introduction to the engineering of rockets. 7. ed. John Wiley & Sons, 2001. 751p.
- TIAN, H.; ZHANG, T.; SUN, X.; LIANG, D.; LIN, L. Performance and deactivation of Ir/ γ -Al₂O₃ catalyst in the hydrogen peroxide monopropellant thruster. **Applied Catalysis A: General**, v. 210, n. 1-2, p. 55-62, 2001.
- TONIOLO, F. S. **Óxidos mistos do tipo perovskita para a geração de gás de síntese**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- TORRE, L.; PASINI, A.; ROMEO, L.; CERVONE, A. Performance of a monopropellant thruster prototype using advanced hydrogen peroxide monopropellant thruster. **Journal of Propulsion and Power**, v. 25, n. 6, p. 1291-1299, 2009.
- VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1-3, p. 53-71, 1998.
- VENTURA, M. C. Long term storability of hydrogen peroxide. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, n. 41, 10-13 de Jul. de 2005, Tucson AZ. **Proceedings...** Tucson: AIAA, 2005.
- VIEIRA, R.; NETTO, D. B.; BERNHARDT, P.; LEDOUX, M. J., CUONG, P. Decomposição catalítica da hidrazina sobre irídio suportado em compósitos à base de nanofibras de carbono para propulsão espacial: teste em condições reais. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 42-45, 2005.
- VIEIRA, R.; CUONG, P.; KELLER, N.; LEDOUX, M. J. Novos materiais à base de nanofibras de carbono como suporte de catalisador na decomposição da hidrazina. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 665-669, 2003.
- WERNIMONT, E. J. Monopropellant hydrogen peroxide rocket system: optimum for small scale In: AIAA/ASME/SAE/JOINT PROPULSION CONFERENCE &

EXHIBIT, n. 42, 9-12 de Jun de 2006, Sacramento CA. **Proceedings...**

Sacramento: AIAA, 2006a.

WERNIMONT, E. J. System trade parameter comparison of monopropellants: hydrogen peroxide vs hydrazine and others. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, n. 42, 9-12 de Jun. de 2006, Sacramento CA. **Proceedings...** Sacramento: AIAA, 2006b.

ZAOA, H.; ZHANGA, D.; WANGA, F.; WUA, T.; GAO, J. Modification of ferrite-manganese oxide sorbent by doping with cerium oxide. **Process Safety and Environmental Protection**, v.86, n. 6, p. 448-454, 2008.

APÊNDICE A – DESENHOS TÉCNICOS DO PROJETO DO PROPULSOR

A.1 Flange do injetor

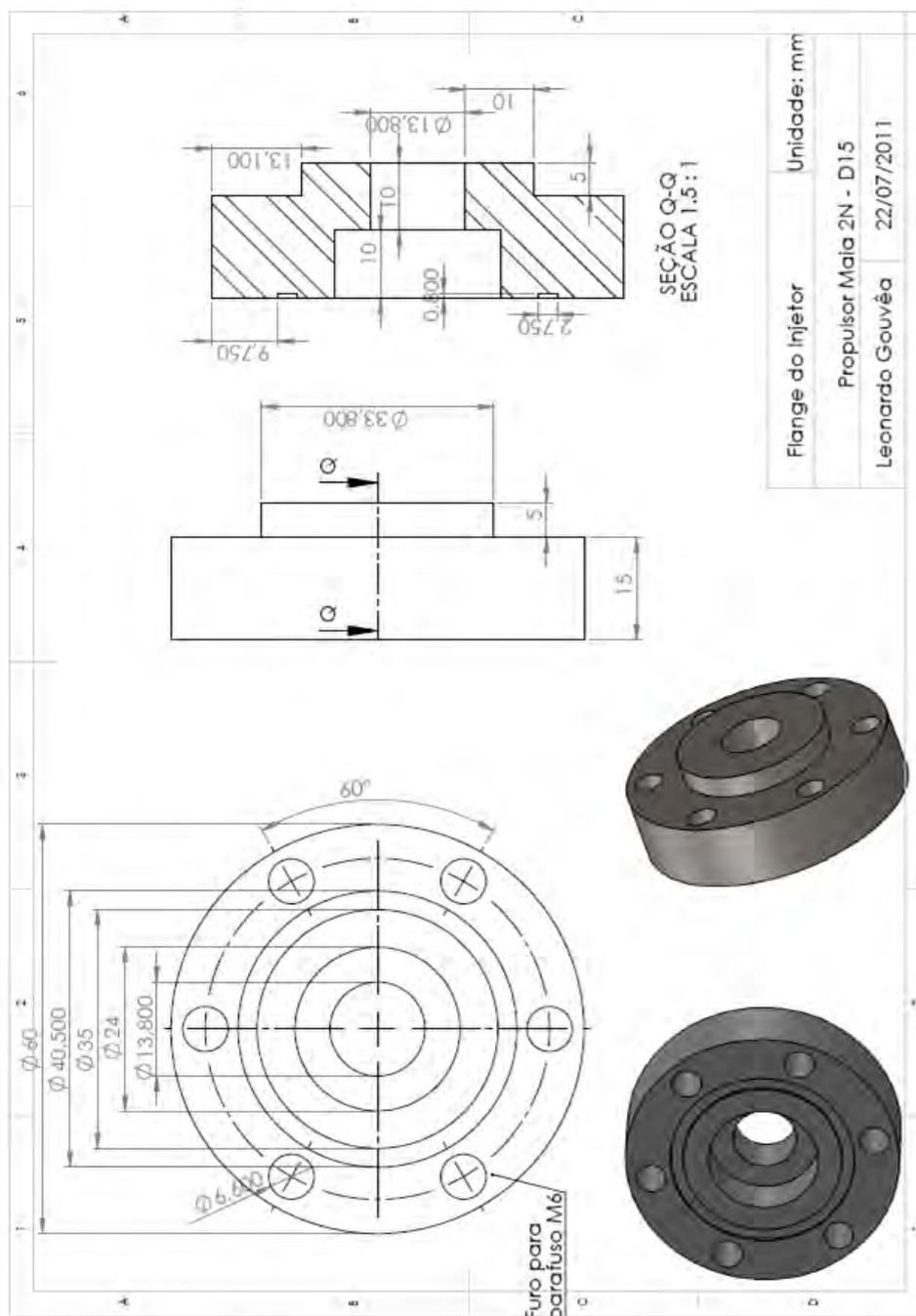


Figura A.1 – Desenho técnico da flange do injetor

A.2 Injetor

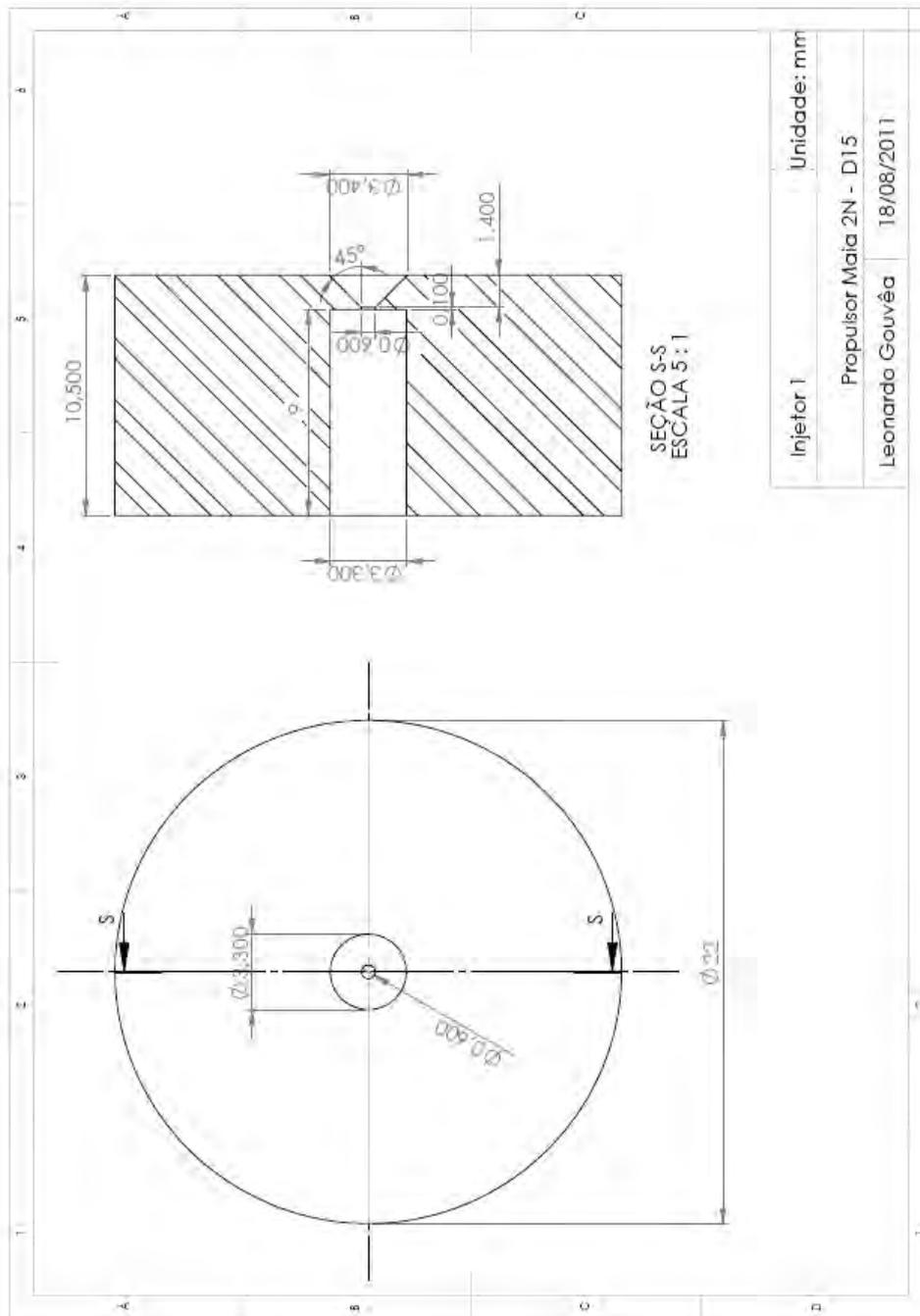


Figura A.2 – Desenho técnico do injetor

A.3 Flange Câmara-Injetor

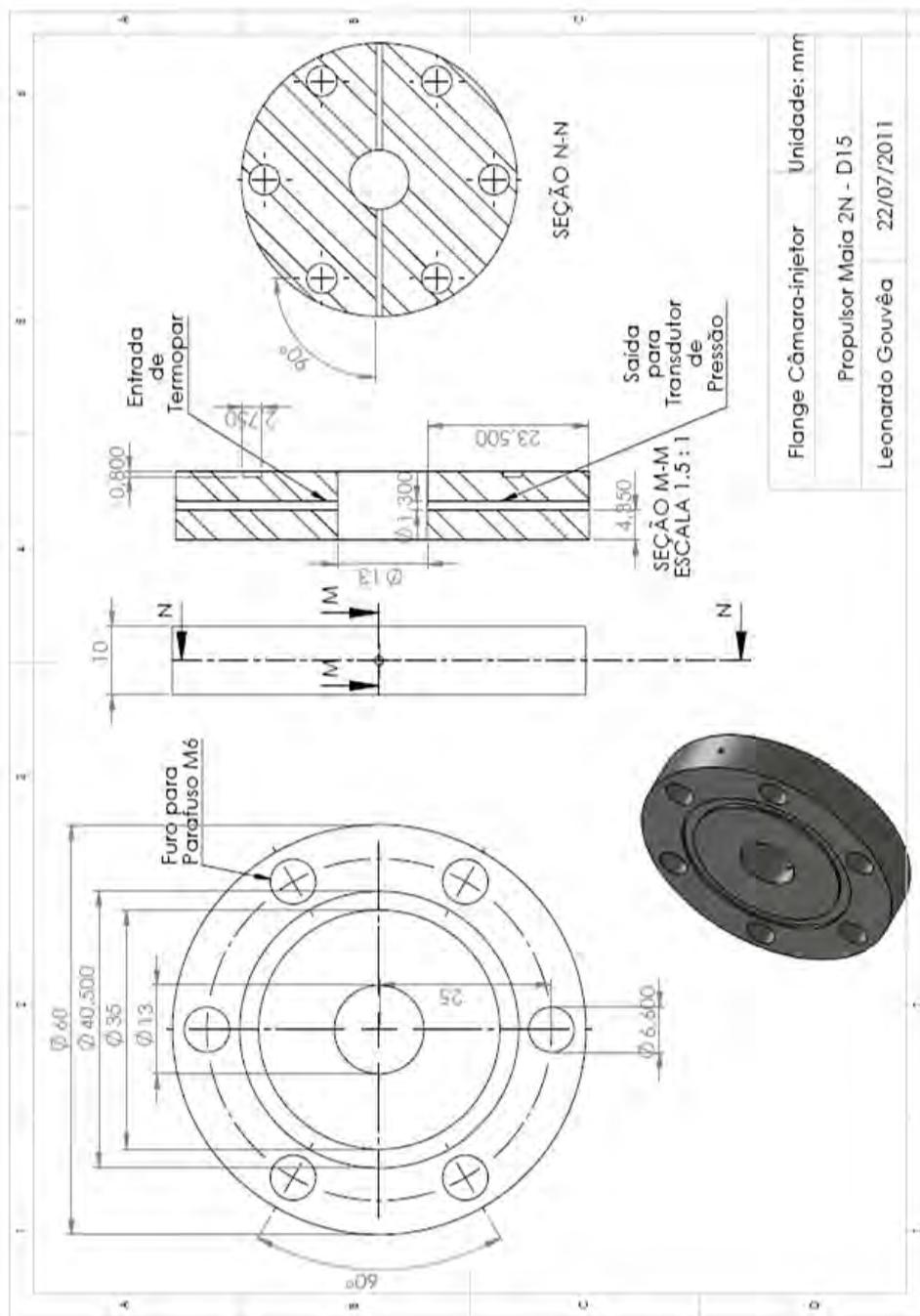


Figura A.3 – Desenho técnico da flange câmara-injetor

A.4 Câmara

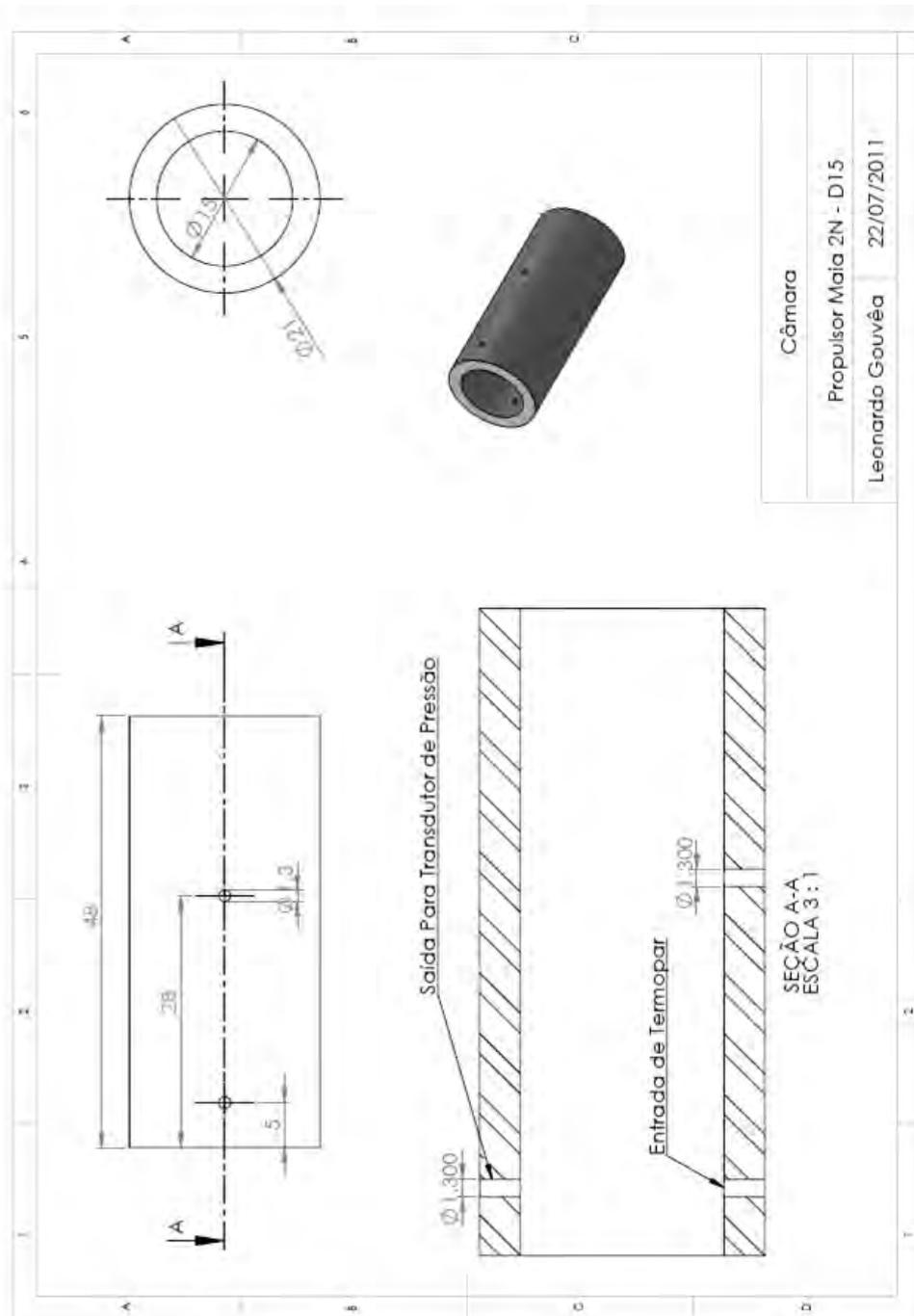


Figura A.4 – Desenho técnico da câmara

A.5 Pós Câmara D15L30

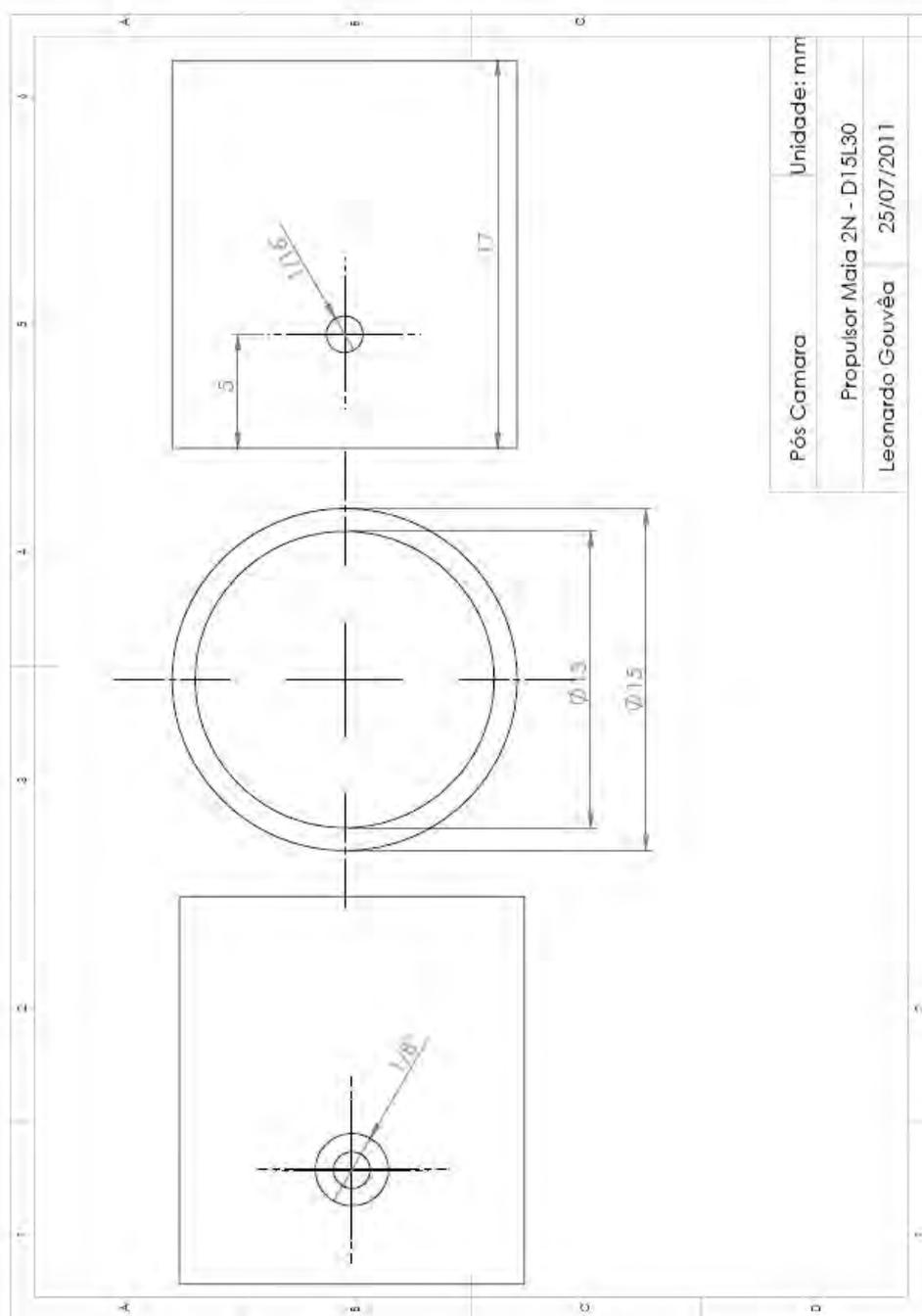


Figura A.5 – Desenho técnico do pós câmara D15L30

A.6 Flange Câmara-Tubeira

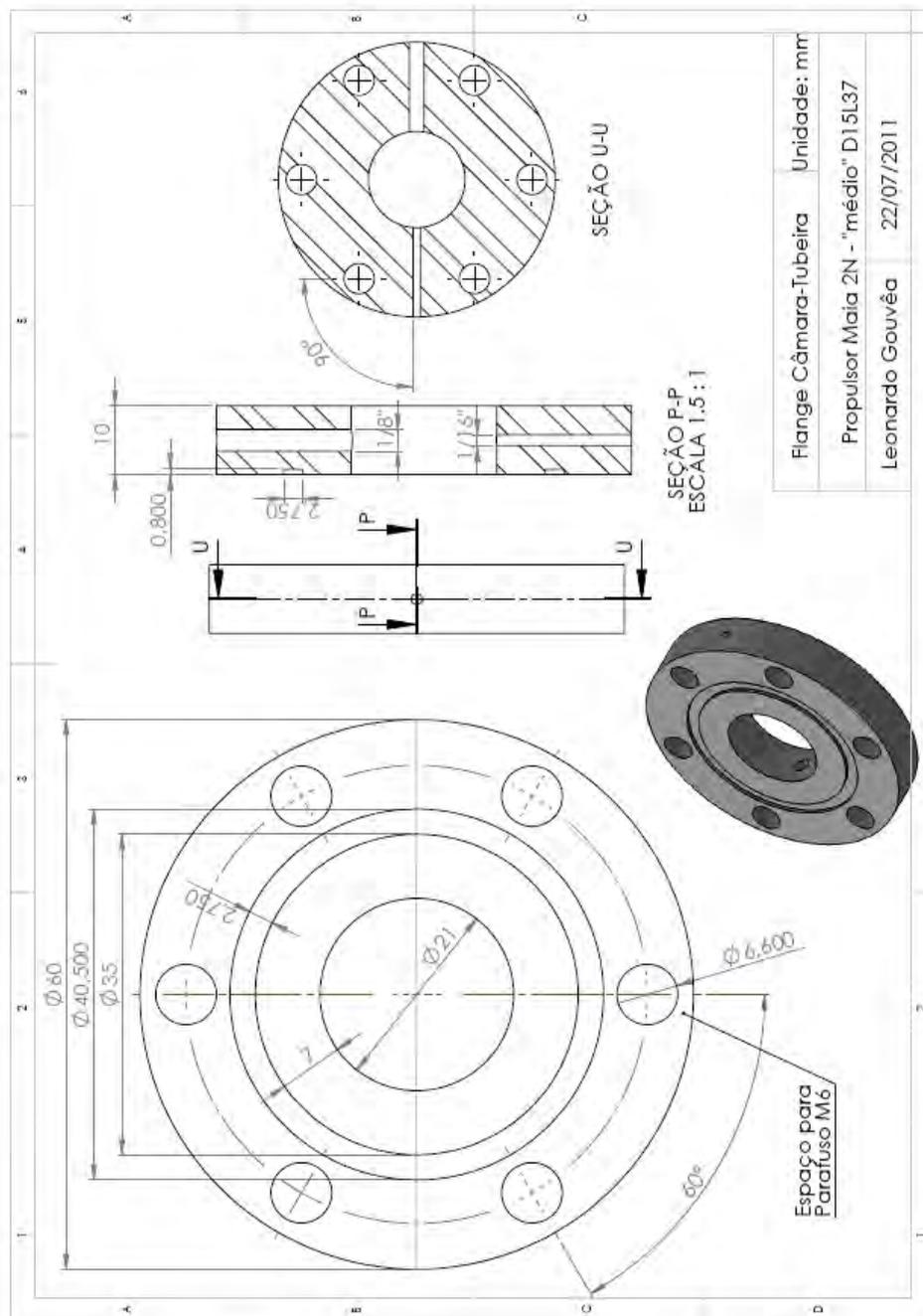


Figura A.6 – Desenho técnico da flange câmara-tubeira

A.7 Tubeira

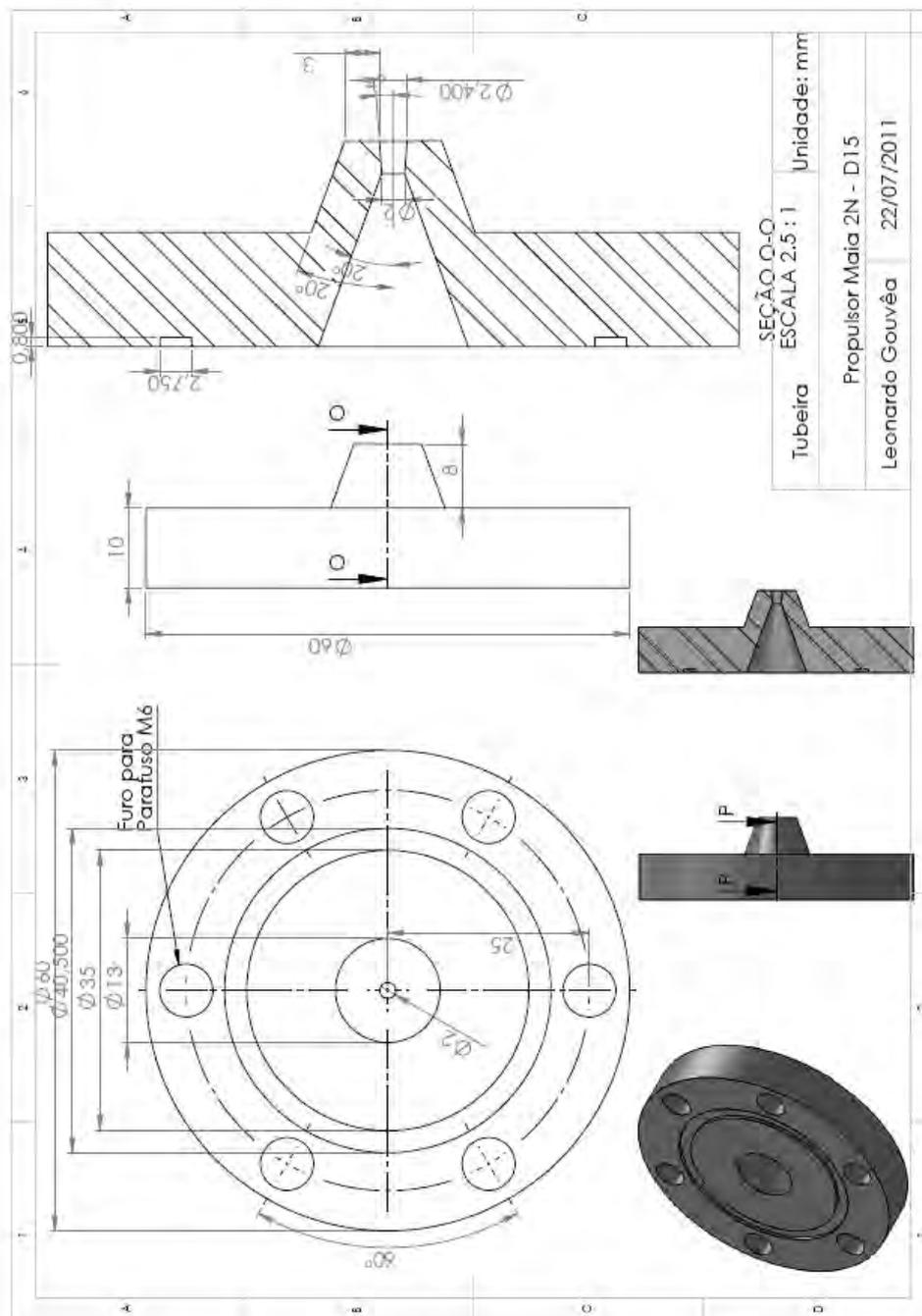


Figura A.7 – Desenho técnico da tubeira

A.8 Dissipador de Calor

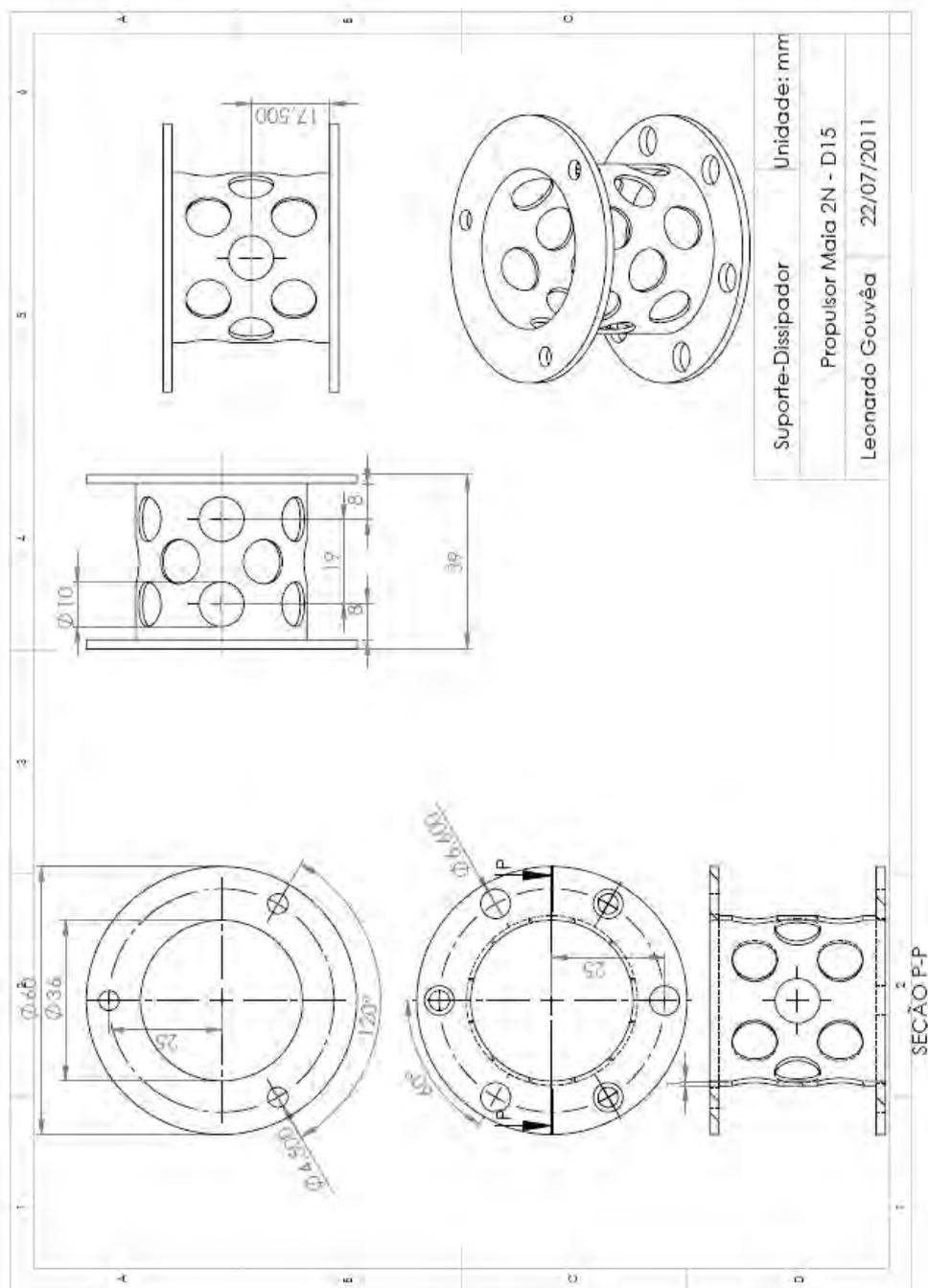


Figura A.8 – Desenho técnico do dissipador de calor

A.9 Propulsor

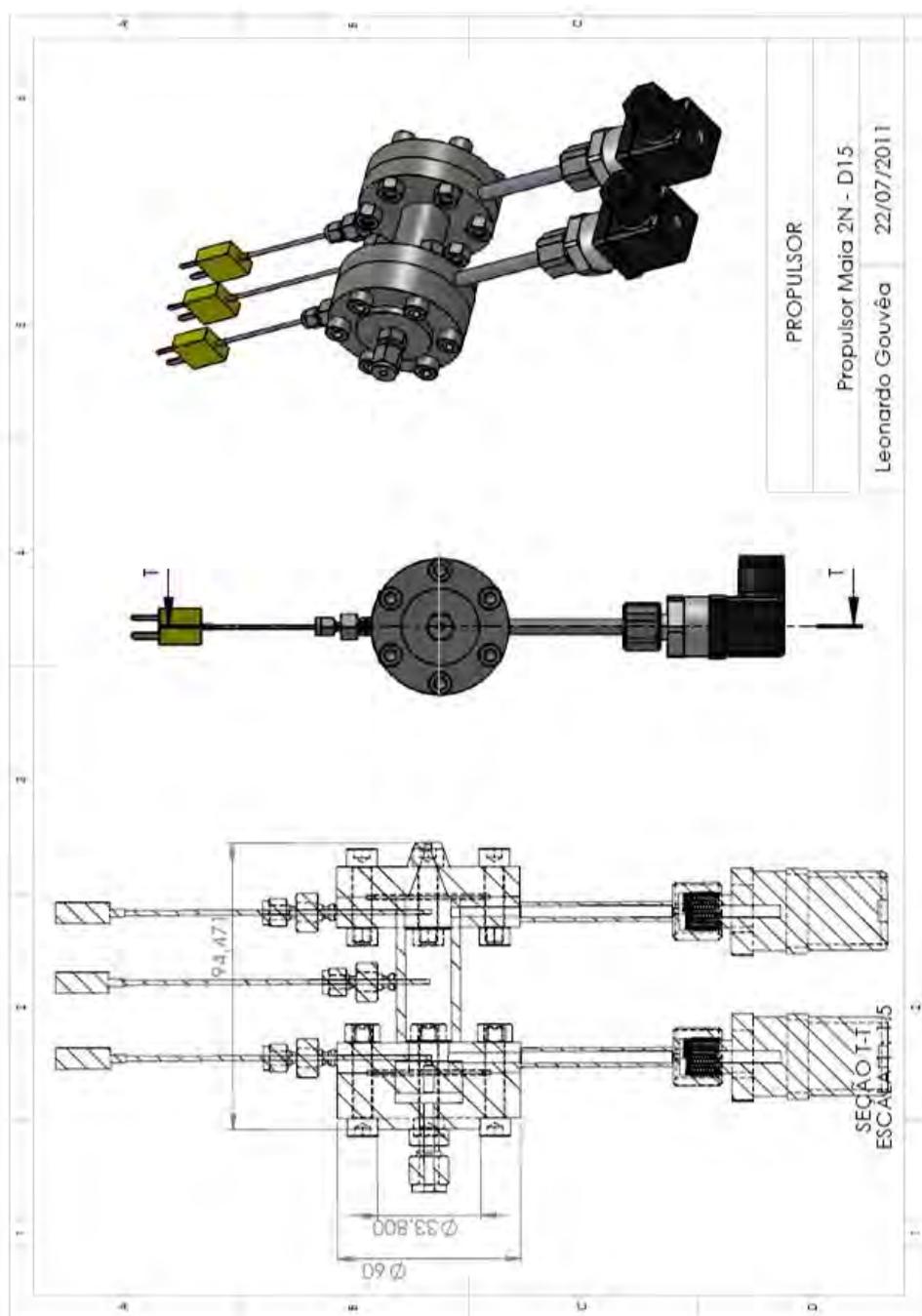


Figura A.9 – Desenho técnico do propulsor

APÊNDICE B – DESENHOS TÉCNICOS DAS PEÇAS DA OTIMIZAÇÃO

B.1 Pós Câmara D15L23

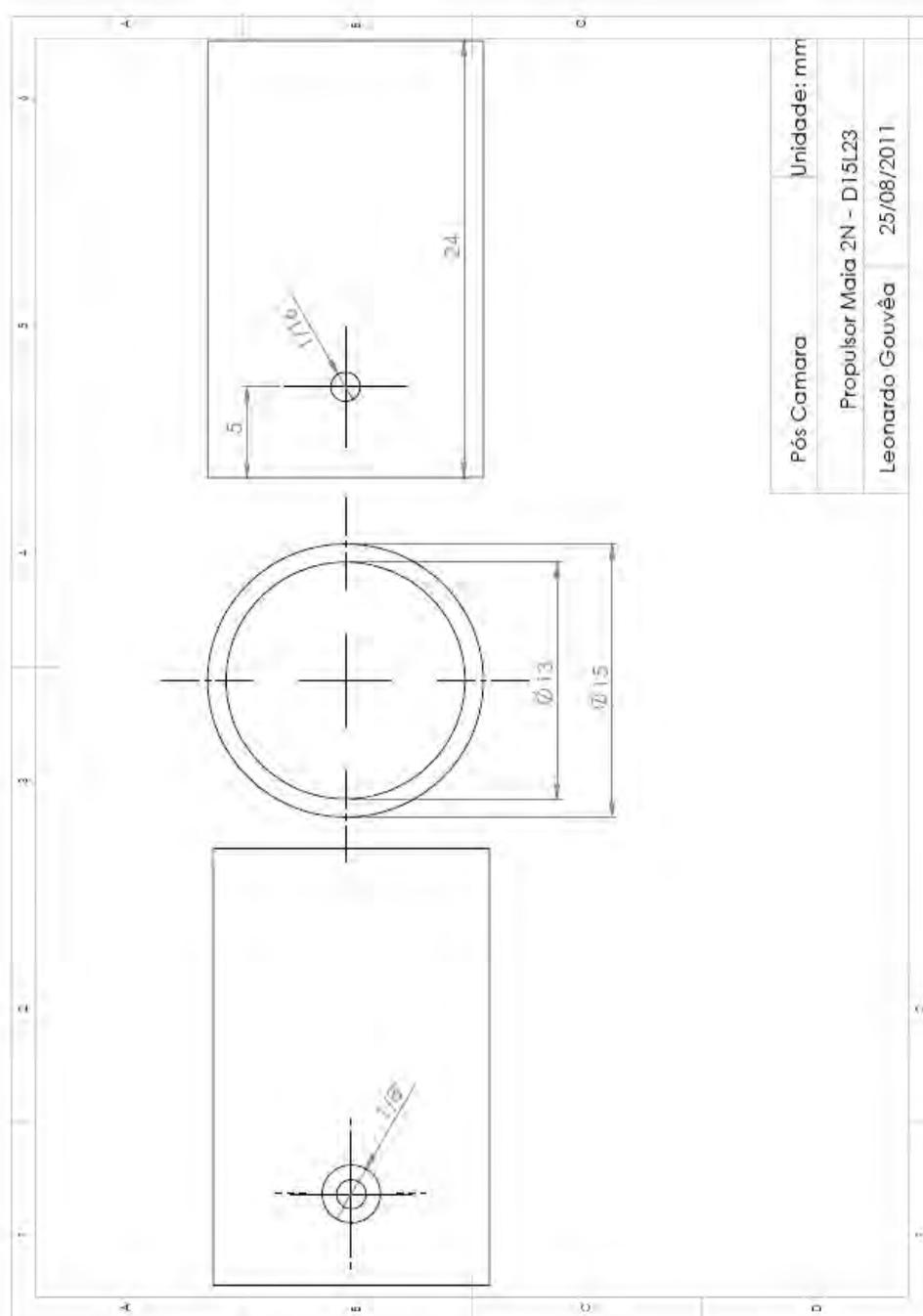


Figura B.1 – Desenho técnico do pós câmara D15L23

B.2 Pós Câmara D15L37

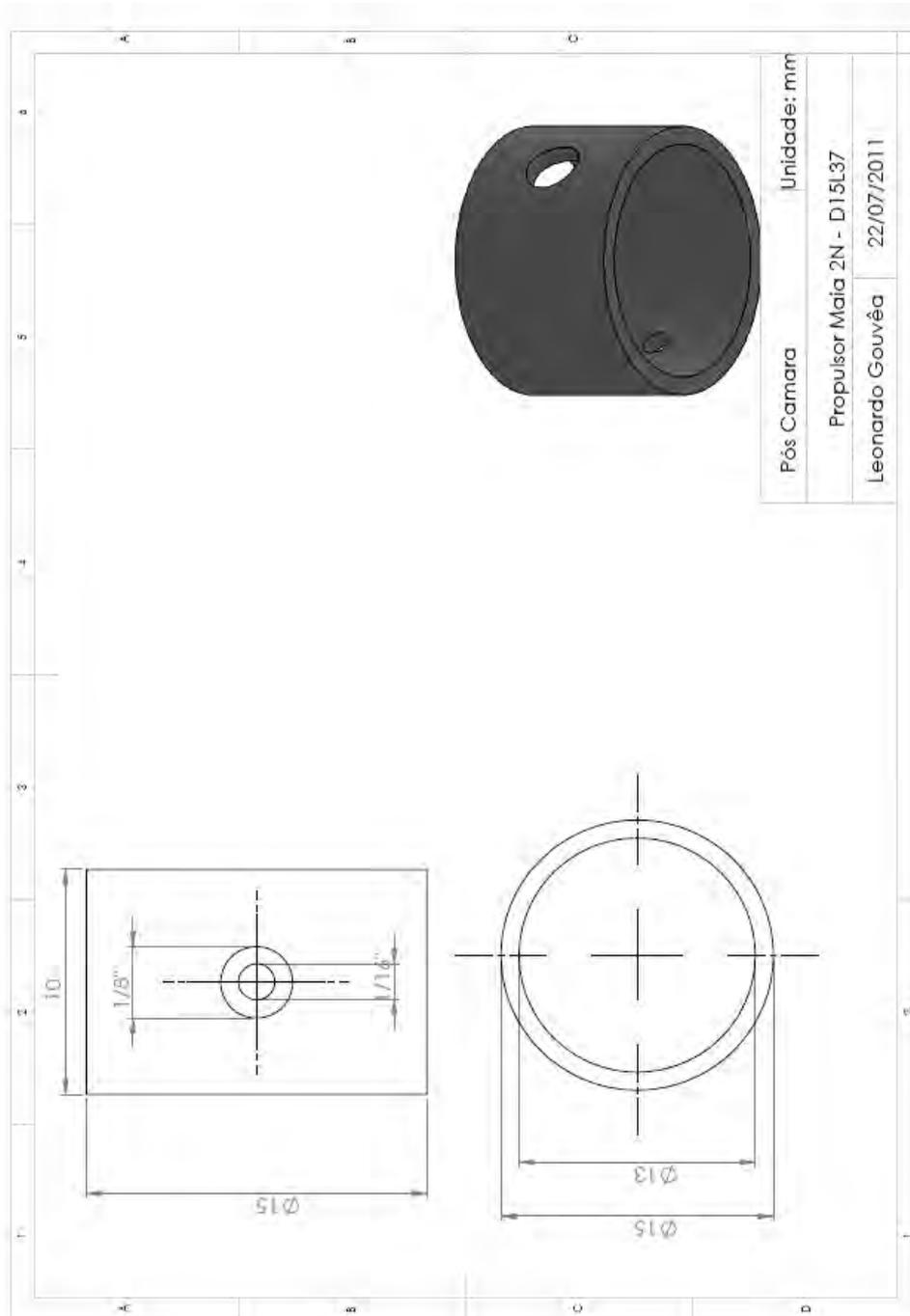


Figura B.2 – Desenho técnico do pós câmara D15L37

B.3 Unidade Câmara D10

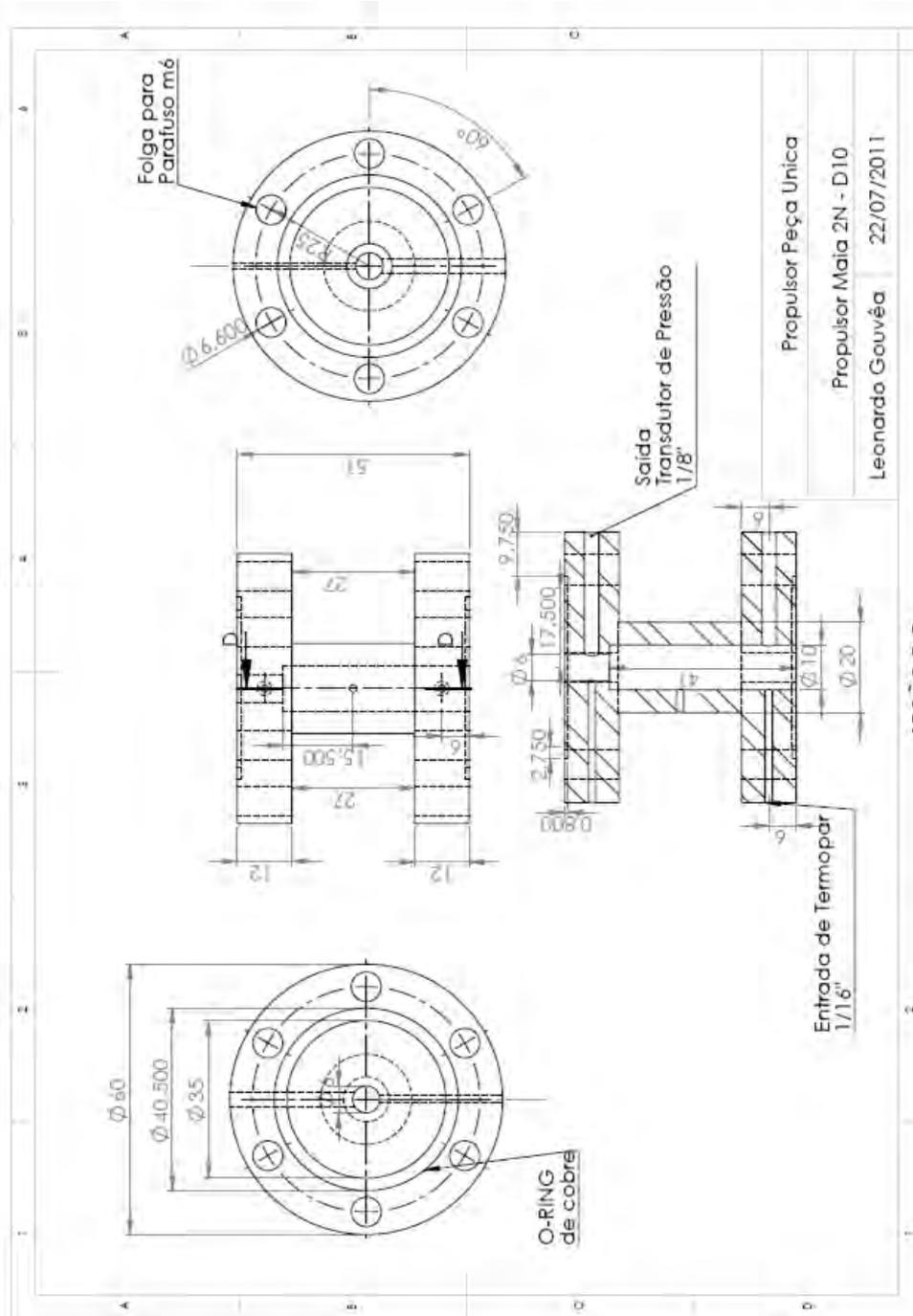


Figura B.3 – Desenho técnico da unidade câmara D10

B.4 Pós Câmara D10L25

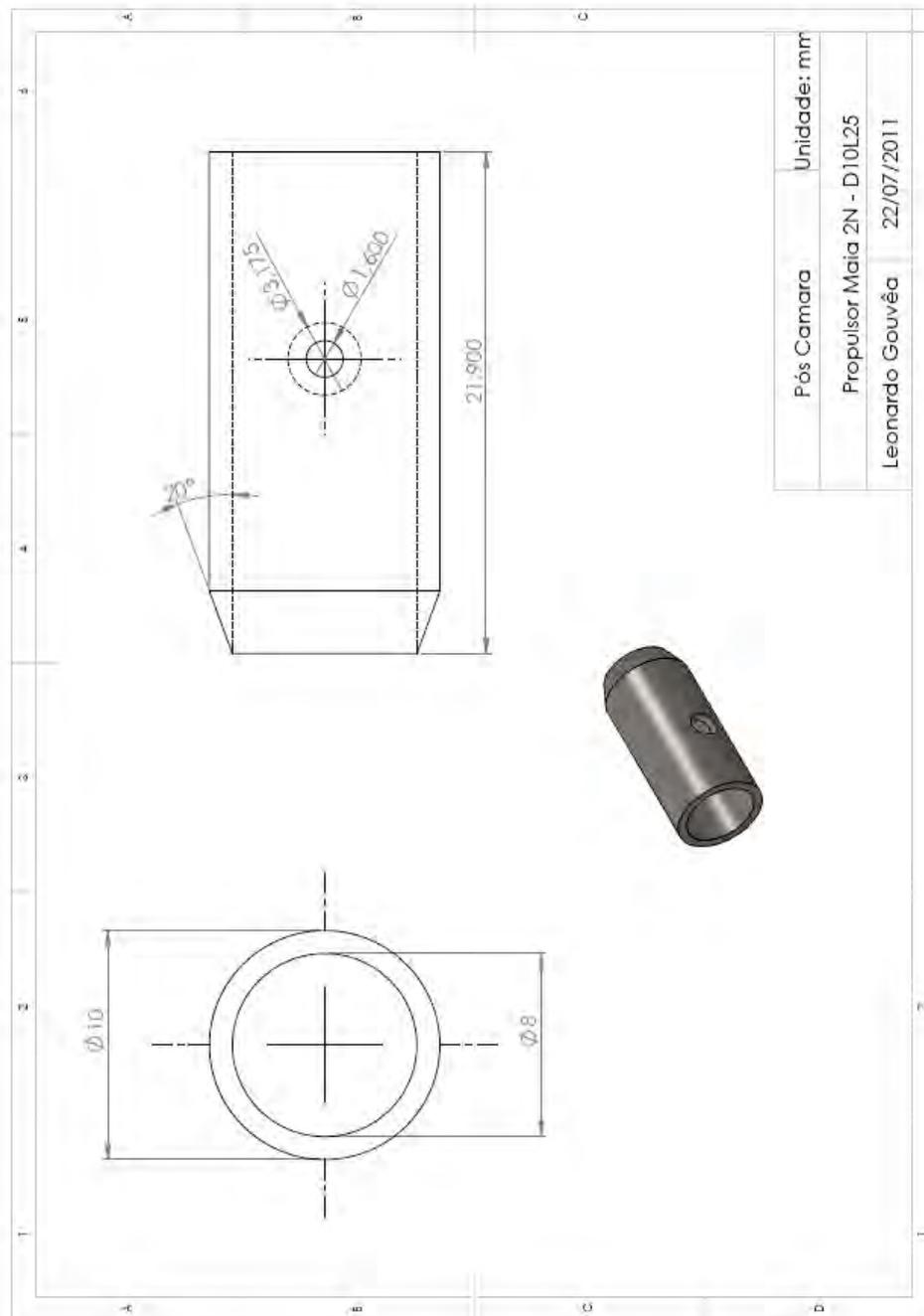


Figura B.4 – Desenho técnico do pós câmara D10L25

B.5 Pós Câmara D10L35

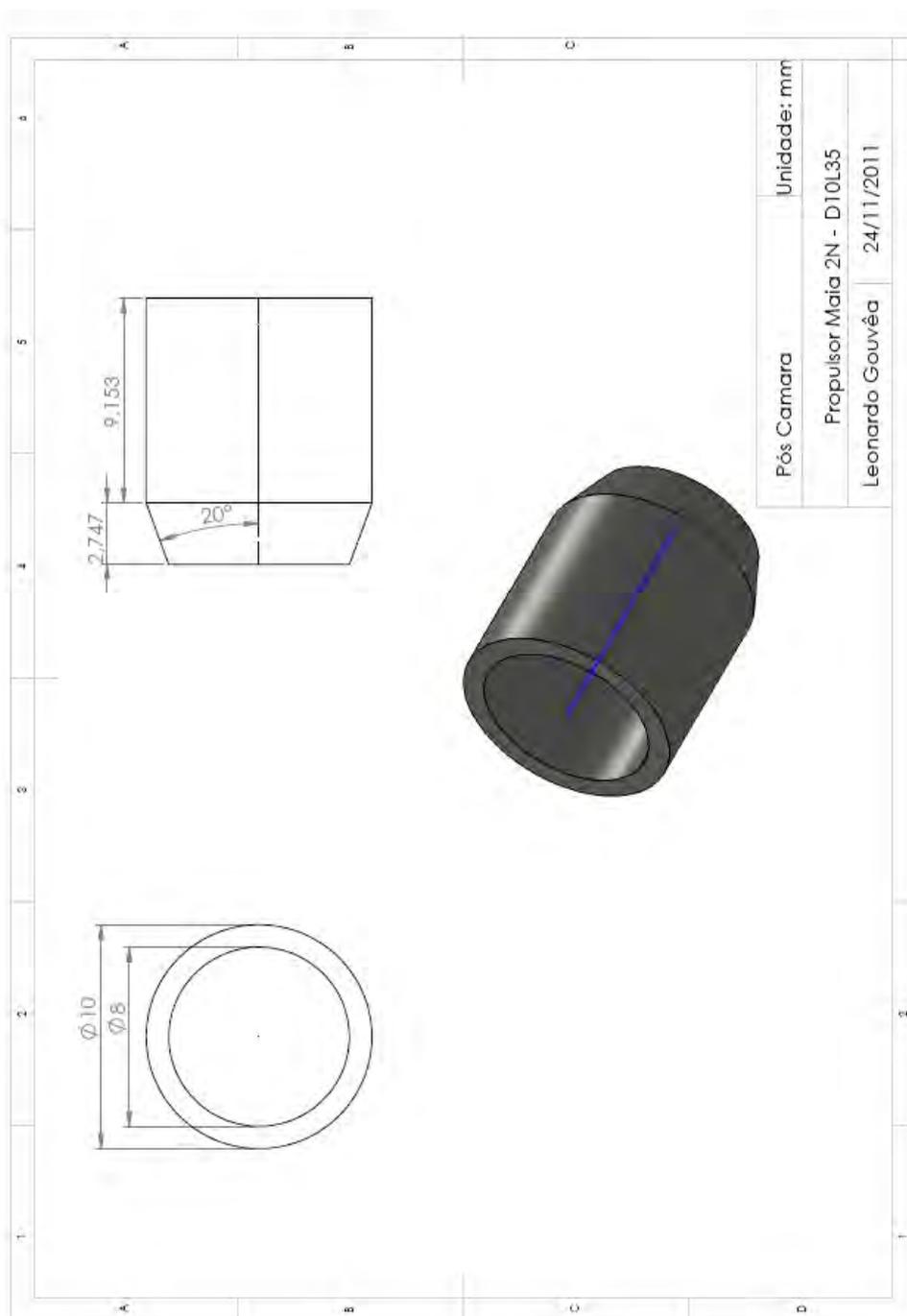


Figura B.5 – Desenho técnico do pós câmara D10L35

B.6 Adaptador de Câmara D8

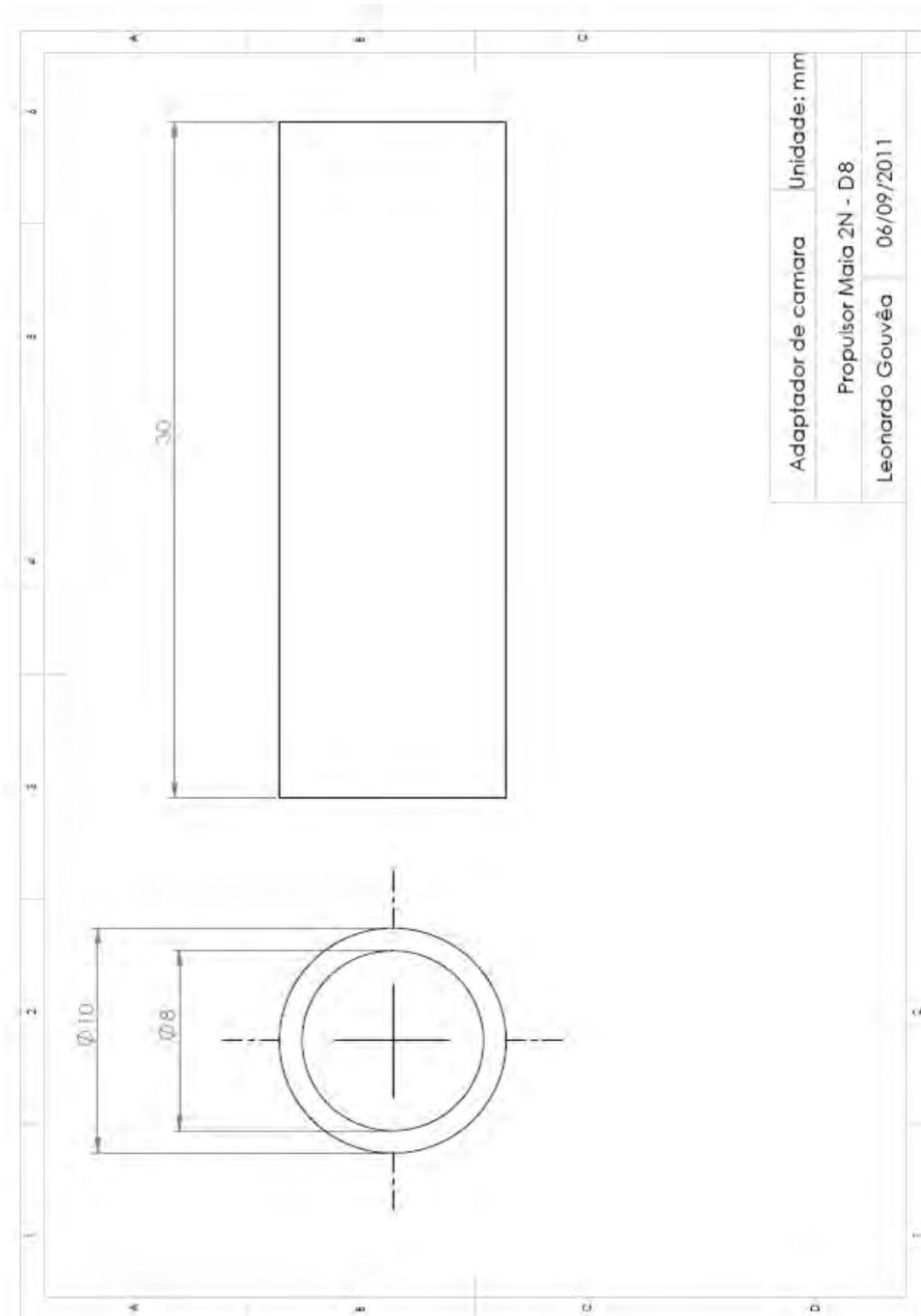


Figura B.6 – Desenho técnico do adaptador de câmara D8

B.7 Pós Câmara D8L30

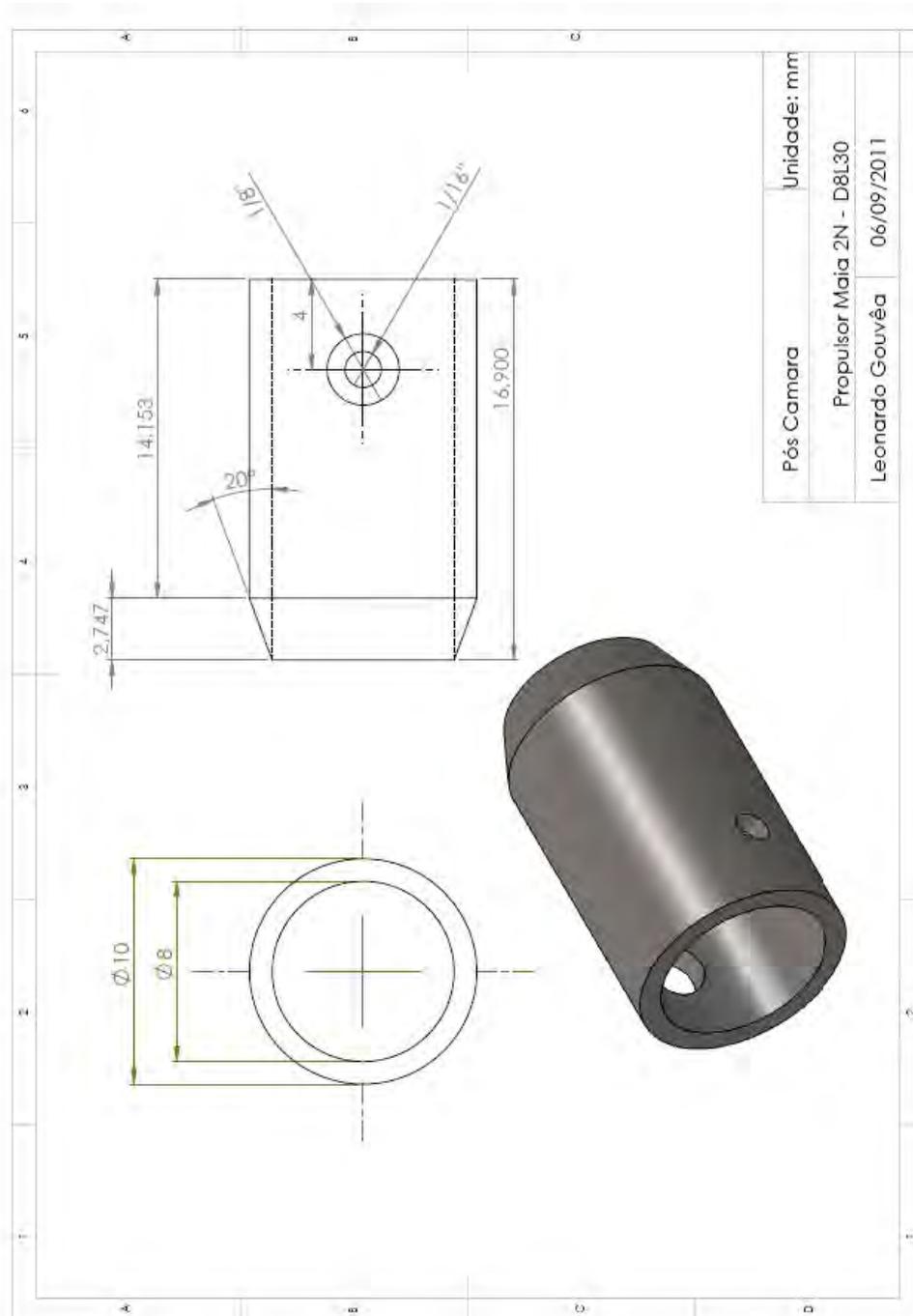


Figura B.7 – Desenho técnico do pós câmara D8L30

B.8 Unidade Câmara D22

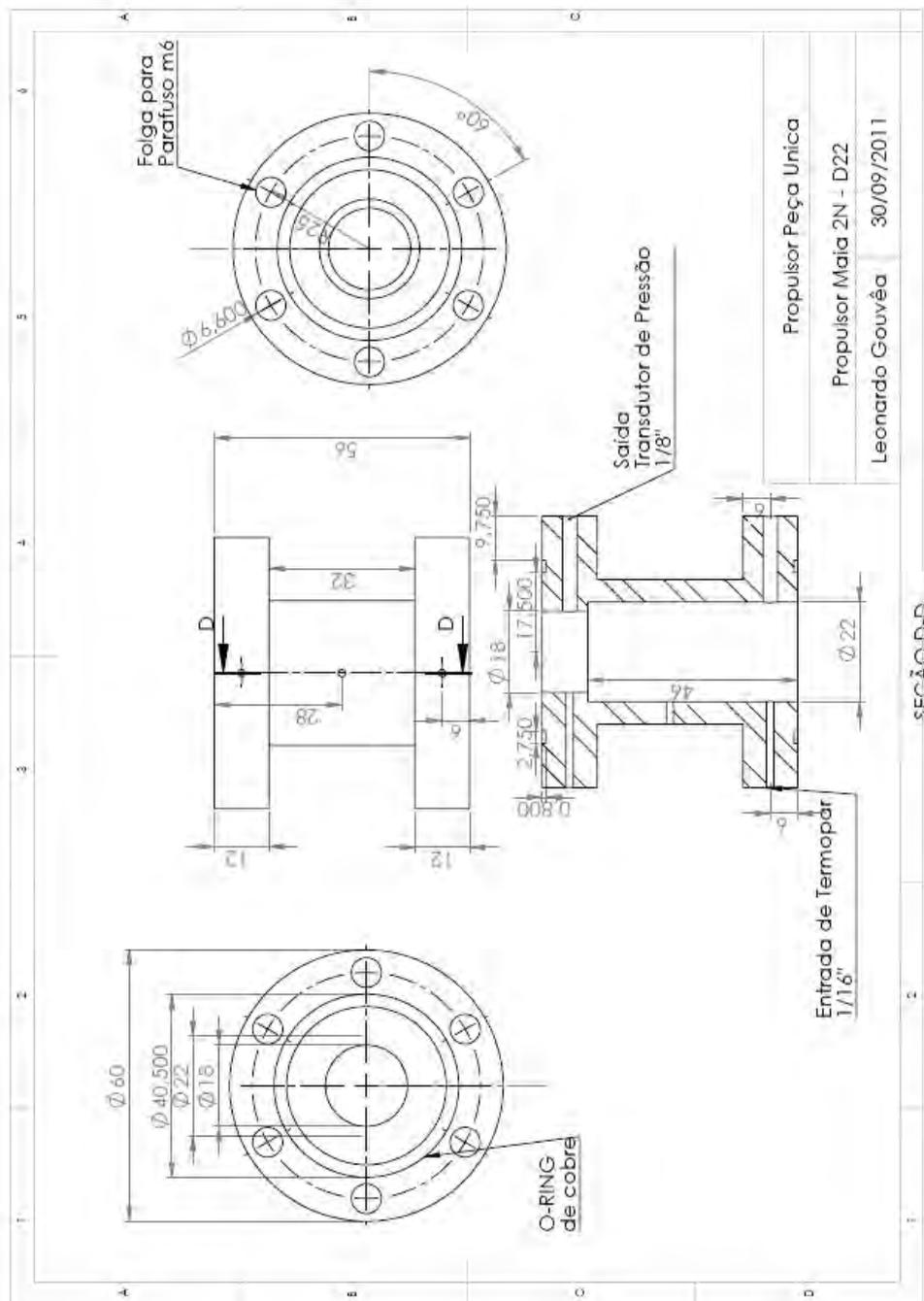


Figura B.8 – Desenho técnico da unidade câmara D22

B.9 Tubeira D22

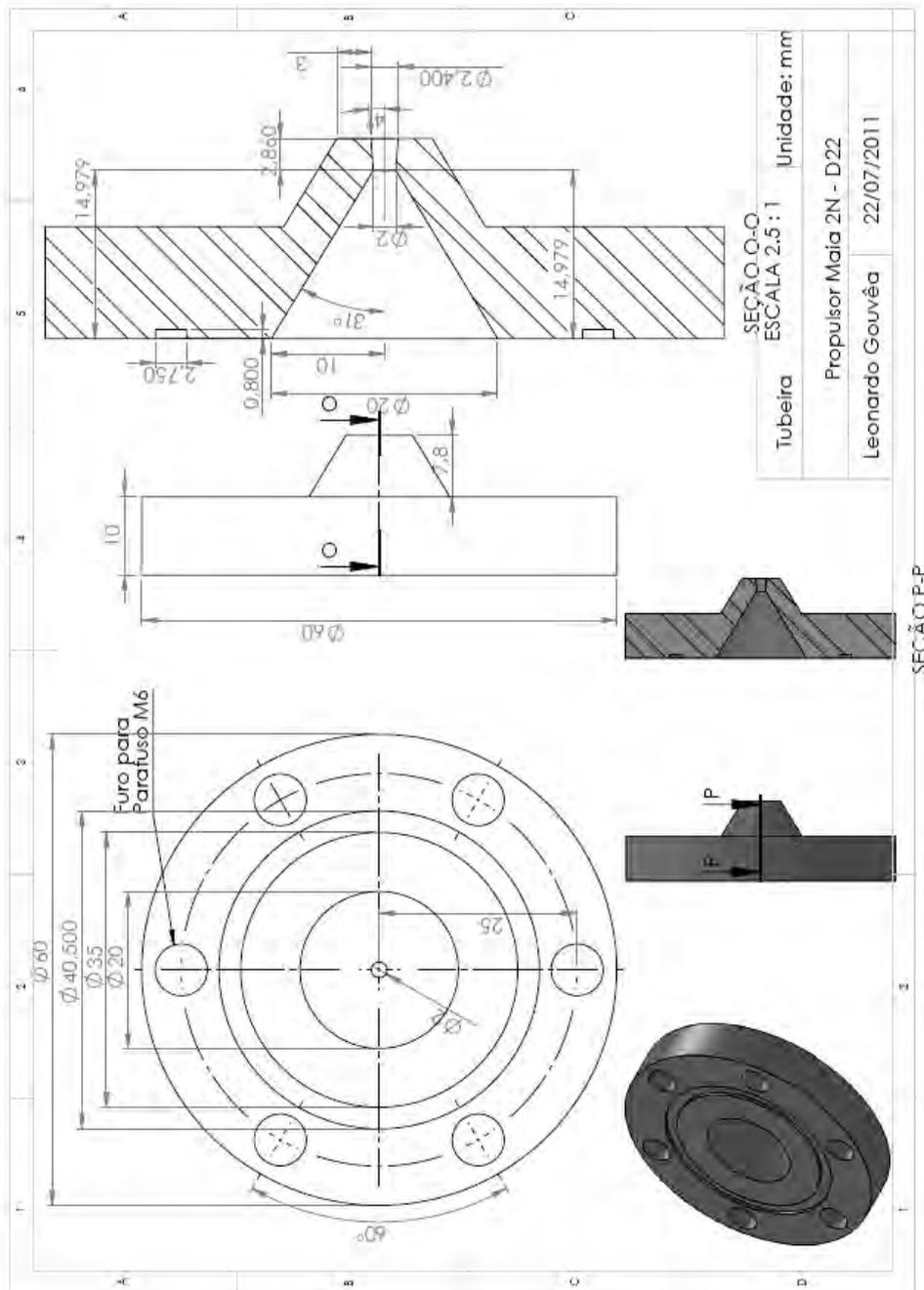


Figura B.9 – Desenho técnico da tubeira D22

B.10 Pós Câmara D22L30

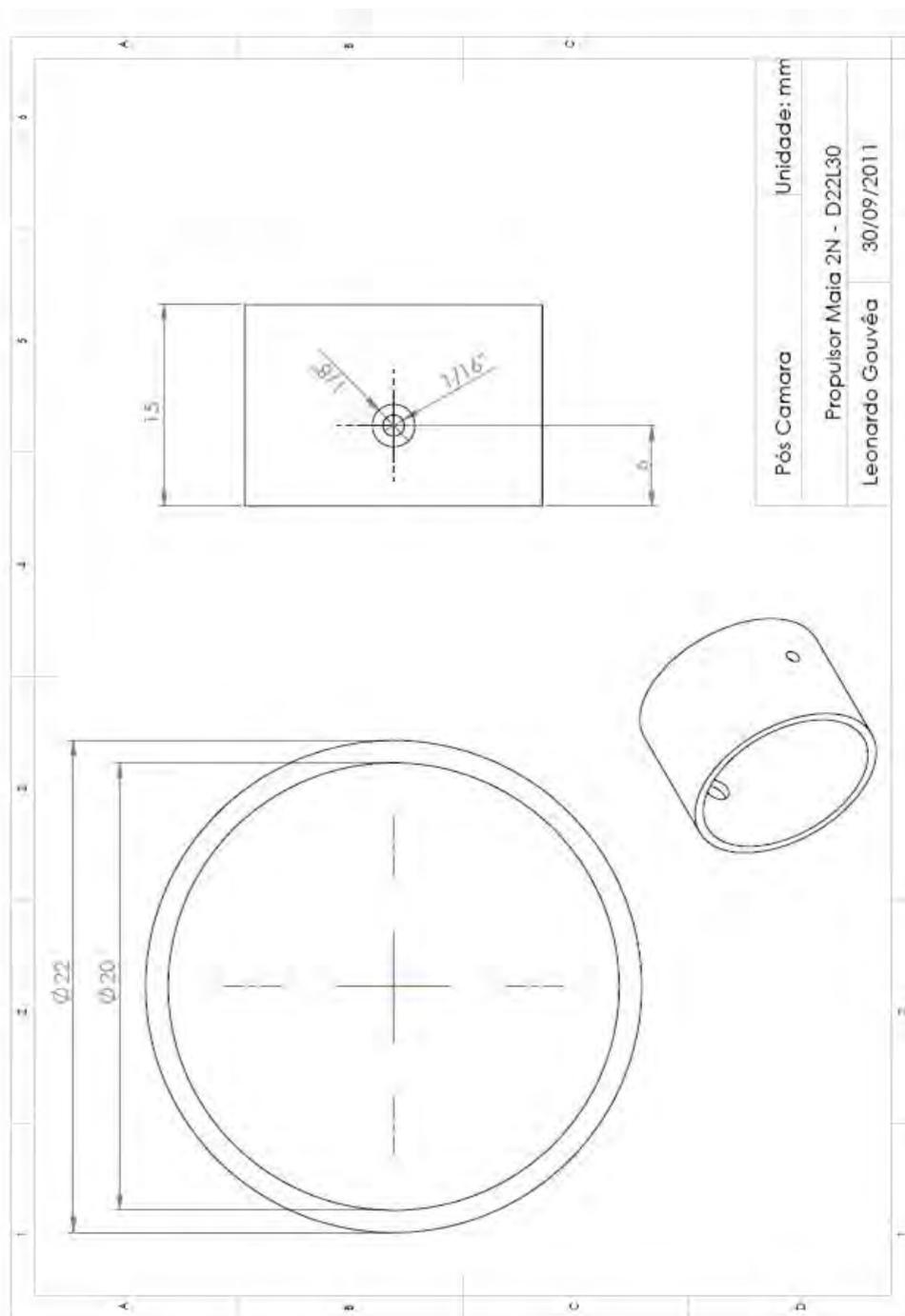


Figura B.10 – Desenho técnico do pós câmara D22L30

B.11 Adaptador de Câmara D20

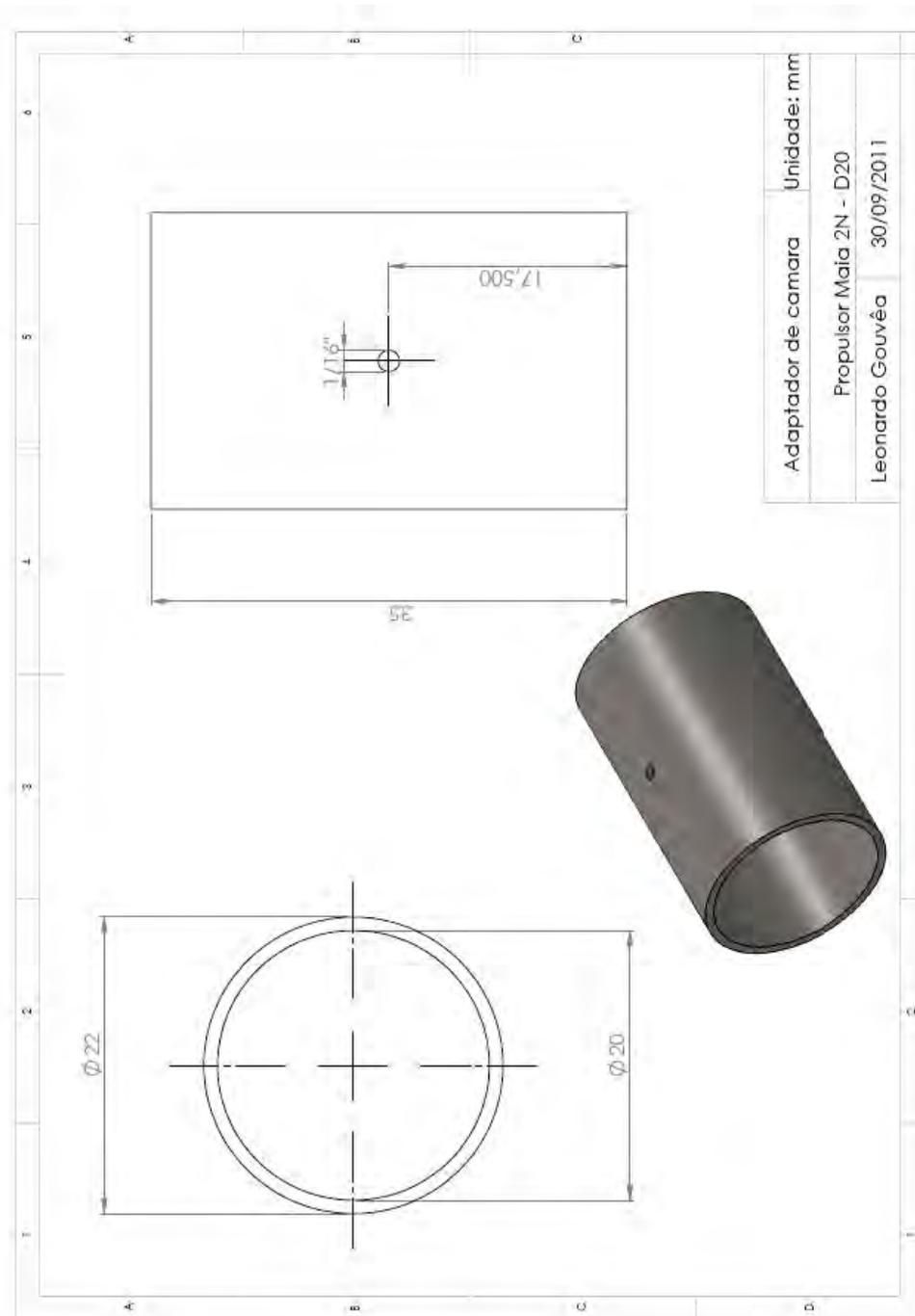


Figura B.11 – Desenho técnico do adaptador de câmara D20

B.12 Pós Câmara D20L25

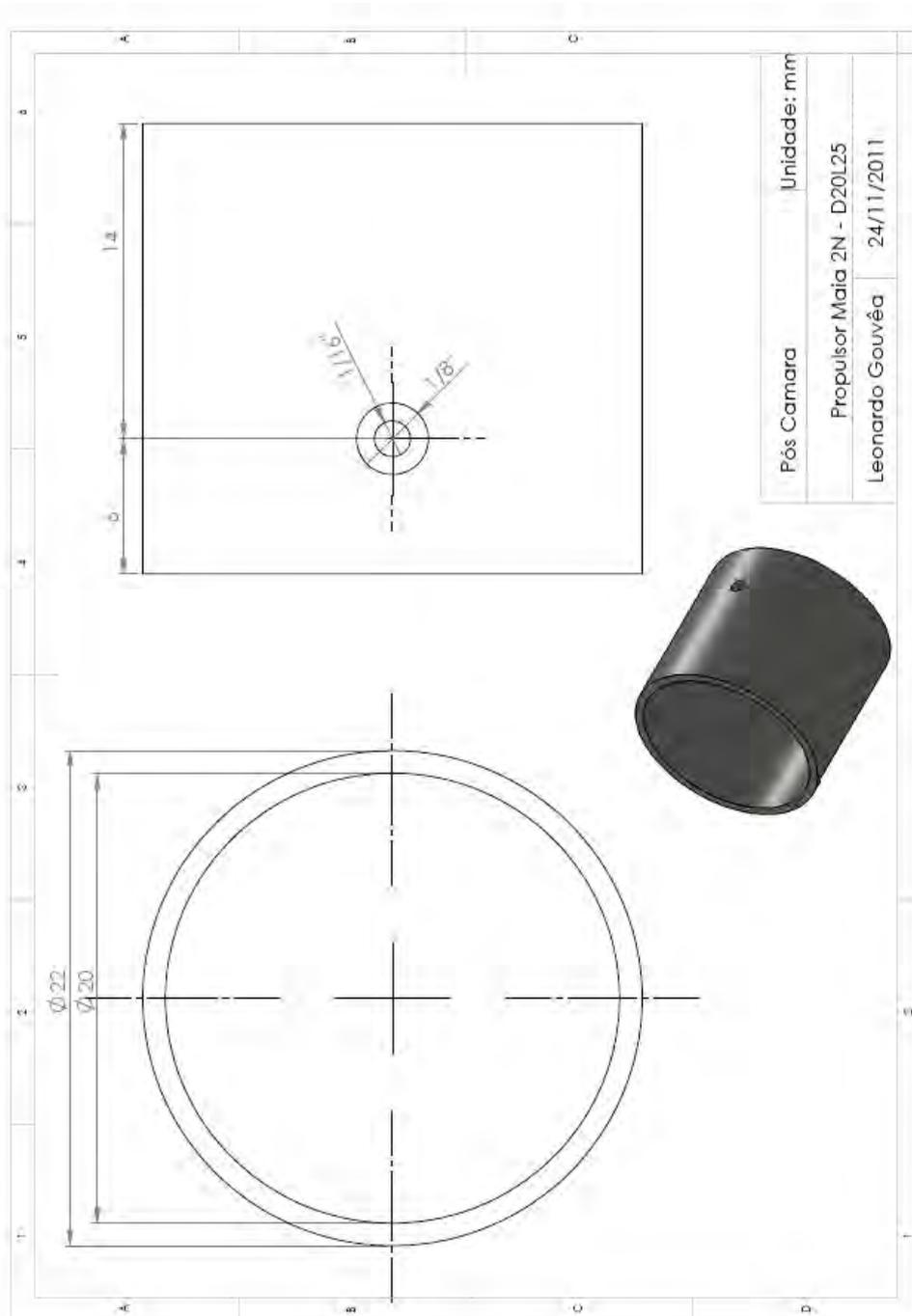


Figura B.12 – Desenho técnico do pós câmara D20L25

B.13 Pós Câmara D20L35

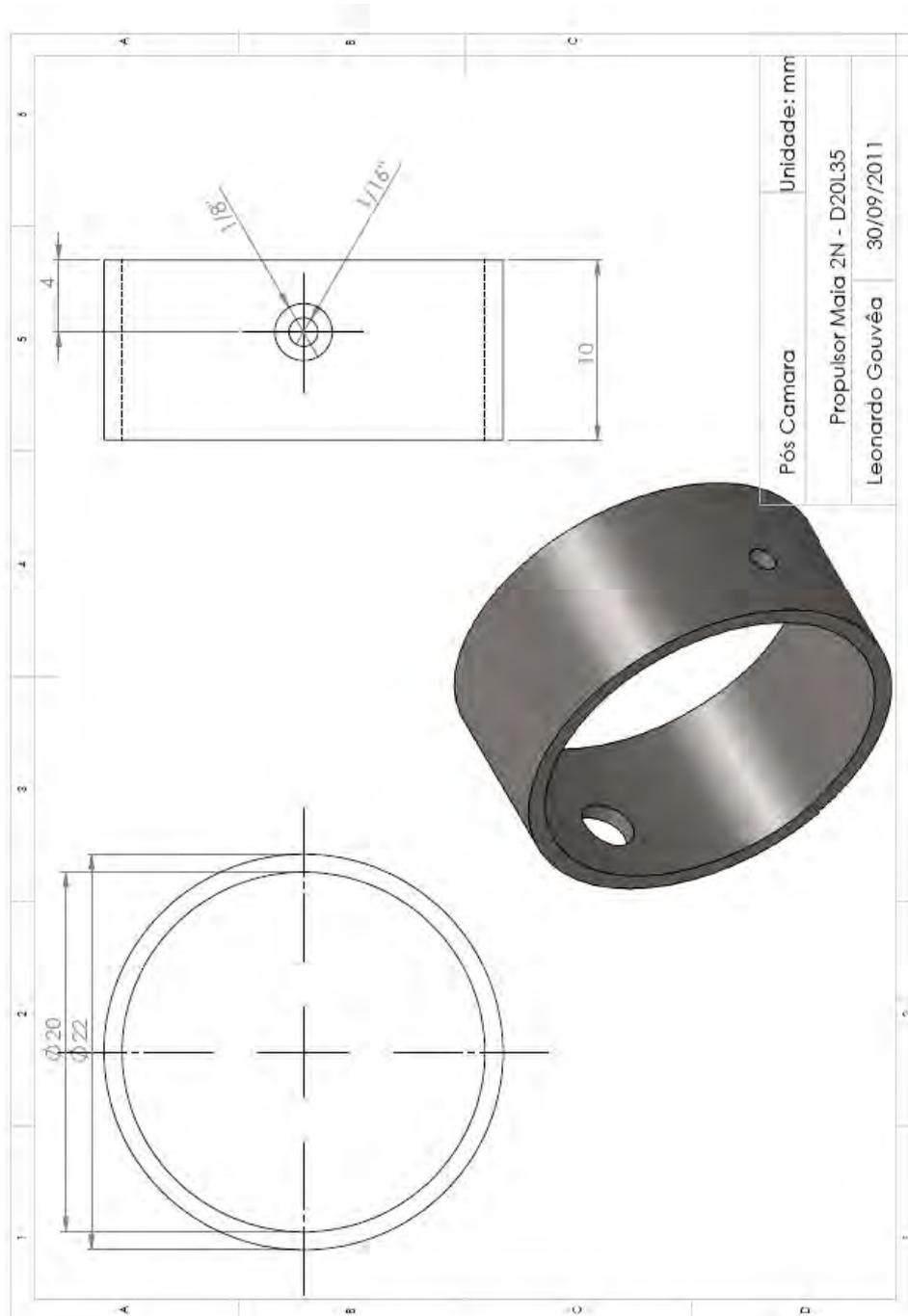


Figura B.13 – Desenho técnico do pós câmara D20L35

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o International Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.