



Avaliação catalítica de diferentes óxidos mistos na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio

Amanda Cassiano de Souza¹, José Augusto Jorge Rodrigues², Maria do Carmo de Andrade Nono³

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Aluna de Doutorado do curso de Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - CMS.

²Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, SP, Brasil
Coorientador - Coordenador do Laboratório de Catálise do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento - LABCAT/IP&D

³Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, SP, Brasil
Orientadora - Pesquisadora do Laboratório Associado de Sensores e Materiais - LABAS

amandacassianodesouza@gmail.com

Resumo. Após várias décadas de domínio da hidrazina como propelente de propulsores de satélites, sua utilização começou a ser questionada em função do seu perigo à saúde humana e ao meio ambiente. Uma das alternativas à hidrazina é o uso do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), monopropelente classificado como sendo “verde”, uma vez que sua decomposição gera os compostos químicos água e oxigênio, ou seja, não causam impactos ao meio ambiente e à saúde humana. Buscando agregar aspectos inovadores que possam melhorar a atividade dos catalisadores empregados na decomposição do H_2O_2 , o presente trabalho tem como objetivos, propor um novo processo de preparação de catalisadores constituídos de óxidos mistos, processo este denominado “poliol”, e estimar a atividade desses catalisadores frente à reação de decomposição do H_2O_2 , com o desenvolvimento de um dispositivo para o teste de gota. O melhor catalisador, ou seja, o mais ativo, foi o catalisador contendo os elementos MnCo.

Palavras-chave: Catalisador; Óxidos mistos; Poliol; Peróxido de hidrogênio; Propulsão.

1. Introdução

O sistema propulsivo de satélites é composto por um conjunto de propulsores que realizam o controle de órbita e atitude durante toda a sua vida útil (JOFRE, 2008; RODRIGUES, 1996). Composto por pequenos propulsores dispostos nos três eixos, esses pequenos motores operam, em sua grande maioria, pela decomposição catalítica de um propelente, sendo o mais utilizado a hidrazina (N_2H_4), o propelente se decompõe em presença de um catalisador, normalmente contendo o irídio como fase ativa. São produtos dessa decomposição exotérmica os gases nitrogênio, hidrogênio e amônia, podendo a temperatura do propulsor atingir entre 1.273 e 1.373 K. A elevada temperatura e a massa de gases ejetada propiciam o empuxo requerido para as manobras do satélite (HUGUIER, 1971).



O desenho esquemático de um sistema propulsivo de satélite é apresentado na Figura 1. Esse sistema consiste de um reservatório, contendo o propelente (hidrazina) pressurizado com um gás inerte, He ou N₂. O tanque é interligado ao propulsor por uma tubulação e uma eletroválvula, esta responsável pela passagem e interrupção da hidrazina. A alimentação da hidrazina no leito catalítico ocorre com auxílio de tubos capilares, facilitando o seu contato com a superfície do catalisador. Os gases aquecidos provenientes da decomposição da hidrazina no leito catalítico são acelerados no convergente da tubeira, gerando assim o empuxo necessário (JOFRE, 2008; RODRIGUES, 1996; PRICE, EVANS, 1968).

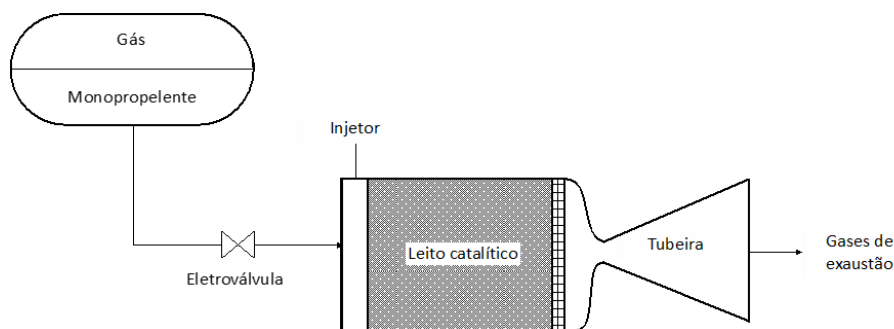


Figura 1. Sistema propulsivo a monopropelente hidrazina.

Novas linhas de pesquisa foram desenvolvidas na busca de catalisadores de menor custo, substituindo, total ou parcialmente o irídio, elemento raro e extremamente caro (VIEIRA, 2003). Testes realizados em um micropropulsor de 2N mostraram que alguns desses novos catalisadores são potencialmente promissores não apenas em sistemas propulsivos de satélites, mas também em veículos lançadores de foguetes (VLS), podendo substituir com inúmeras vantagens, tais como menores custos e complexidade de síntese, os catalisadores convencionais à base de irídio.

Após várias décadas de domínio total da hidrazina como propelente de propulsores de satélites, sua utilização começou a ser questionada em função, principalmente, do seu perigo à saúde humana e ao meio ambiente (AMBEKAR et al., 2014). Uma das alternativas à hidrazina que está sendo estudada não apenas no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LABCP-INPE), mas também em outros centros de pesquisas, é o uso do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), composto classificado como sendo um dos monopropelentes “verdes”, uma vez que sua decomposição gera apenas os compostos químicos água e oxigênio, ou seja, não causam impactos ao meio ambiente e à saúde humana (PEREIRA, 2014).

No que se refere a sua toxicidade, a vantagem do peróxido é que o limite de exposição estabelecido pela Occupational Safety and Health Administration (OSHA) para a hidrazina é de 0,1 ppm para 8 horas diária, já para o peróxido de hidrogênio é de 1 ppm para 8 horas diária. (BONIFACIO, 2006). Considerando o grande interesse atual pelo uso de propelentes limpos (Green propellants), essa é uma vantagem importante do peróxido de hidrogênio (BATONNEAU et al., 2014).



O menor impacto do uso do peróxido de hidrogênio pode ser comprovado, a seguir na Figura 2, ao compararmos os gases provenientes das decomposições do propelente hidrazina e do peróxido de hidrogênio.



Figura 2. Reações químicas de decomposição da hidrazina e do peróxido de hidrogênio.

Conforme pode ser observado na Figura 2, a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio em contato com um catalisador gera apenas e tão somente vapor de água e oxigênio. Por outro lado, a hidrazina gera os gases nitrogênio, hidrogênio e amônia.

Durante o desenvolvimento de catalisadores para a decomposição do peróxido de hidrogênio, os pesquisadores observaram que os materiais mais ativos são aqueles que contêm cátions de metais de transição devido a alta disponibilidade de elétrons na rede cristalina, facilitando a troca eletrônica na superfície, proporcionando o ambiente de mobilidade eletrônica necessária para as reações de oxi-redução (HASAN et al., 1999). Alguns dos metais de transição mais empregados são: Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Cr, Fe e Zn.

Buscando agregar aspectos inovadores às pesquisas conduzidas no LABCP que possam melhorar a atividade dos catalisadores empregados na decomposição do peróxido de hidrogênio, uma das alternativas aos catalisadores convencionais suportados é a preparação de catalisadores mássicos empregando a combinação de óxidos metálicos. O presente trabalho tem como um dos objetivos específicos o de desenvolver catalisadores de óxidos mistos por meio de um novo processo de preparação, chamado polioliol. O emprego de polioliol já é amplamente discutido na literatura para a obtenção de partículas nanométricas (BRAYNER, FIÉVET, CORADIN, 2013). Esse processo consiste no emprego de um polioliol para a dissolução dos sais metálicos, sendo o mais utilizado o dietilenoglicol, como agente quelante dos metais que constituem a fase ativa. Um segundo objetivo é realizar a avaliação dos catalisadores ativos através de um novo dispositivo para o teste de bancada, desenvolvido especificamente para este estudo, que seja capaz de estimar o nível de atividade de catalisadores frente à reação de decomposição do peróxido de hidrogênio. O melhor catalisador selecionado previamente no teste de gota, será avaliado no micropropulsor de bancada portátil de 2N de empuxo (LABCP-INPE) na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio 90%.

2. Metodologia

A partir do processo polioliol foram preparados quatro catalisadores, formados por dois metais, com relação molar entre esses metais igual a 1. Os óxidos preparados foram: MnCo, MnBi, CoBi e NiMo. No preparo destes catalisadores foram empregados os seguintes reagentes:



dietilenoglicol; nitrato de mangânes; nitrato de cobalto; nitrato de bismuto; nitrato de níquel e heptamolilbdate de amônio. O sistema reacional é ilustrado na Figura 3.

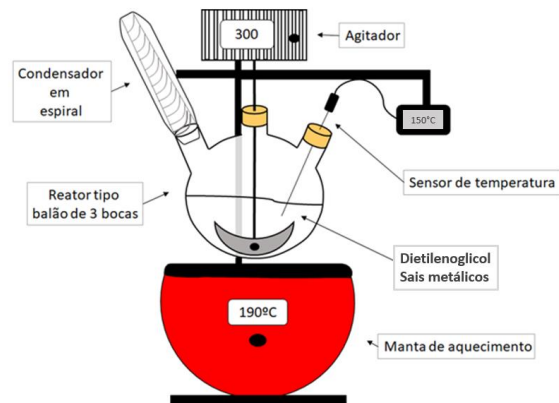


Figura 3. Sistema reacional do processo polioli.

O dispositivo experimental consiste de uma manta de aquecimento, sob a qual é montado um sistema com um balão de 3 bocas de 500 mL, agitador tipo meia lua em teflon, condensador de refluxo e um termopar acoplado a um dispositivo de controle da temperatura do meio reacional. No dispositivo são adicionados todos reagentes. Mantido sobre agitação mecânica a 300 rpm, e sobre refluxo, o sistema é aquecido à uma temperatura superior a 150°C e então, mantido sob tais condições durante 4 horas. Após o tempo de reação, a solução foi resfriada, sendo em seguida, filtrada a vácuo em um funil de Buchner. Após o procedimento de filtração, o material é lavado a vácuo em um funil de Buchner com álcool etílico, a fim de que todo o dietilenoglicol ainda presente no material seja eliminado. O material úmido é seco em uma estufa a 120°C. Por último, o material é calcinado a uma temperatura de 500°C, a fim de se obter os óxidos mistos.

Para avaliação catalítica dos catalisadores na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio é proposto neste trabalho um novo dispositivo de bancada especificamente para este estudo. Esse dispositivo é capaz de estimar o nível de atividade dos catalisadores por meio do teste denominado “teste de gota” (*drop test*). Esse teste foi realizado com peróxido de hidrogênio a 50 % v/v (200 volumes). A seguir, na Figura 4, é apresentado o desenho esquemático do dispositivo desenvolvido.

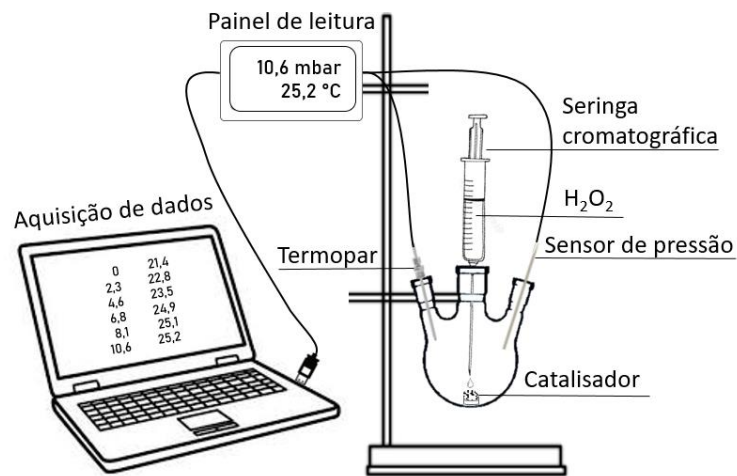


Figura 4. Dispositivo experimental proposto neste trabalho para a avaliação, pelo método de gota, do nível de atividade catalítica dos óxidos mistos preparados, na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.

No teste proposto neste trabalho, é adicionado o volume de 10 μL do propelente peróxido de hidrogênio em contato com 1,30 g de catalisador com granulometria inferior a 38 μm , disposto em um porta amostra. O propelente é então decomposto em oxigênio e água, ocasionando a rápida elevação da pressão. Quanto à temperatura dentro do balão, a elevação não é significativa em função do grande volume do balão. Os sensores dispostos nas saídas do balão detectam a pressão e a temperatura no decorrer do teste. O material que decompõe a maior quantidade de peróxido originará um aumento de pressão mais acentuado, fato que está relacionado à uma maior atividade do catalisador, traduzindo por um menor tempo de ignição. Cabe aqui ressaltar que esse tempo de ignição é uma característica de suma importância aos catalisadores de decomposição de monopropelentes, seja, ele hidrazina, seja ele peróxido de hidrogênio.

3. Resultados e Discussão

O processo poliol de preparação de catalisadores proposto neste trabalho demonstrou ser eficaz na obtenção dos catalisadores mássicos, quando avaliados pelo teste de gota. Estes testes realizados em duplicatas para cada catalisador preparado, resultaram em tempos de ignição baixos, valores comparáveis aos obtidos com o monopropelente hidrazina decomposto com catalisadores contendo o irídio.

A seguir, nas Figuras 5 e 6, são apresentadas as comparações entre os quatro catalisadores: MnCo x MnBi x CoBi x NiMo.

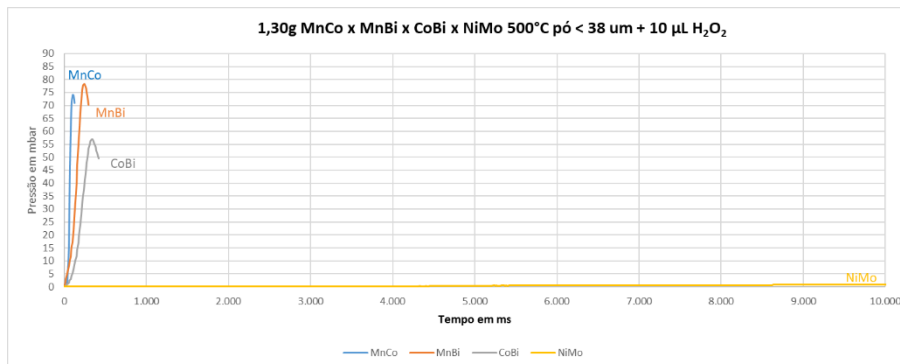


Figura 5. Evolução da pressão em função do tempo obtida no teste de gota para os quatro catalisadores mássicos, MnCo, MnBi, CoBi e NiMo, calcinados a 500°C.

Observa-se na Figura 5 que o catalisador NiMo é o que leva mais tempo para iniciar a decomposição do H_2O_2 , sendo que os outros três catalisadores são bem mais rápidos, ou seja, ativos.

Devido a esta grande diferença de tempo do catalisador NiMo para os outros, foi gerado um novo gráfico, apresentado na Figura 6, apenas com os catalisadores MnCo, MnBi e CoBi.

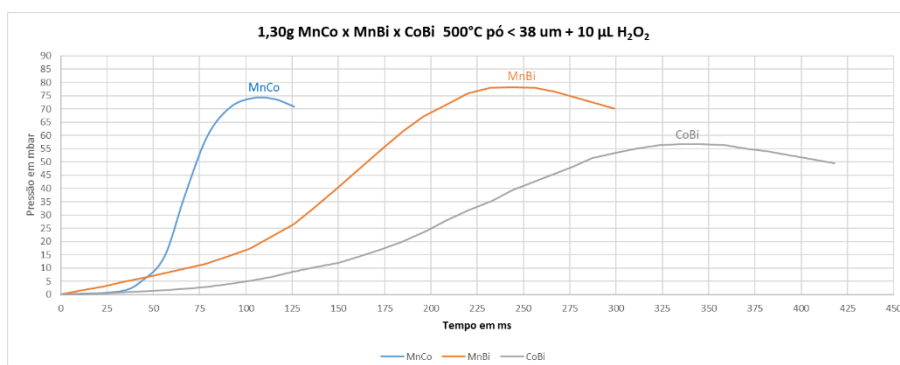


Figura 6. Evolução da pressão em função do tempo obtida no teste de gota para os três catalisadores mássicos, MnCo, MnBi e CoBi, calcinados a 500°C.

Com a alteração da escala de tempo (eixo x da curva plotada), fica evidente que os catalisadores MnCo e MnBi, apresentam valores máximos de pressão próximos com valor de 75 mbar e o catalisador CoBi de aproximadamente 60 mbar. A inclinação das curvas demonstra que o catalisador MnCo é o que decompõe mais rápido o H_2O_2 , ou seja, apresenta um menor tempo de ignição, sendo o material a ser avaliado em um sistema propulsivo de 2N. Com essa alteração de escala do tempo, nota-se que o catalisador NiMo não aparece no gráfico, em função de sua baixa atividade catalítica, ou seja, de seu elevado tempo de ignição.

Cabe aqui reafirmar que em todos os testes realizados não ocorreu praticamente a variação da temperatura, sendo esta variação de aproximadamente 1°C.



A seguir, na Tabela 1, é apresentado a comparação dos dados coletados para os quatro catalisadores, contendo a variação de pressão máxima e tempo para os testes 1 e 2 e também a média da pressão máxima e tempo com o desvio padrão.

Tabela 1. Dados da pressão máxima média e o tempo médio obtidos para os catalisadores mássicos 1:1, MnCo, MnBi, CoBi e NiMo, calcinados a 500°C.

Catalisador	Teste 1	Teste 2	Média	Teste 1	Teste 2	Média
	ΔP (mbar)	ΔP (mbar)	P (mbar)	Δt (ms)	Δt (ms)	t (ms)
MnCo	74,0	77,9	76,0 \pm 2,8	103	94	99 \pm 6
MnBi	78,3	76,2	77,3 \pm 1,5	244	252	248 \pm 6
CoBi	57,6	57,6	57,6 \pm 0,0	311	335	323 \pm 17
NiMo	27,3	26,7	27,0 \pm 0,4	437.337	461.921	449.629 \pm 17.384

Os resultados demonstram que o dispositivo desenvolvido, ou seja, o teste de gota, para a avaliação da decomposição, é eficiente e reproduzível, uma vez que os valores de pressão e tempo foram semelhantes para cada teste realizado e para todos os catalisadores avaliados. Esse teste pode ser associado ao da câmara de alta velocidade para estimar a atividade de catalisadores.

Os resultados obtidos confirmam que o catalisador NiMo é o menos ativo na decomposição do H_2O_2 , atingindo a pressão máxima média de 27,0 \pm 0,4 mbar. O catalisador intermediário é o que contém na composição os metais CoBi, com pressão máxima média de 57,6 \pm 0 mbar. Considerando apenas a pressão máxima média, os catalisadores MnCo e MnBi apresentam praticamente o mesmo resultado, sendo 76,0 \pm 2,8 mbar e 77,3 \pm 1,5 mbar, o que nos leva a considerar a importância do metal Mn.

Quanto à intensidade com que a pressão se eleva, após o material entrar em contato com o peróxido de hidrogênio, e, conseqüentemente, o tempo para atingir a pressão máxima, fenômeno relacionado ao tempo de ignição, observa-se mais uma vez que o catalisador NiMo é o material de longe o menos ativo, apresentando um tempo de 449.629 \pm 17.384 ms, valor muito superior aos dos demais catalisadores. O catalisador CoBi apresentou o tempo médio de 323 \pm 17 ms, já os catalisadores contendo o elemento Mn, os valores foram de 248 \pm 6 ms para o catalisador MnBi e de 99 \pm 6ms para o catalisador MnCo, o menor tempo de ignição entre todos os materiais avaliados.

Sendo assim, o catalisador contendo os elementos MnCo foi o escolhido para realizar o teste em um sistema propulsivo de 2N.

4. Conclusões

- A partir do processo polioliol, novo método de preparação de catalisadores proposto neste trabalho, foi possível preparar catalisadores mássicos de óxidos mistos MnCo, MnBi, CoBi e NiMo, todos com a relação molar entre os metais igual a 1.



- O desenvolvimento do dispositivo de bancada do teste de gota (*drop test*) para a avaliação da atividade dos catalisadores foi capaz de estimar essa atividade frente à reação de decomposição do peróxido de hidrogênio.

- Dentre os quatro catalisadores avaliados pelo teste de gota, os catalisadores contendo o elemento Mn foram os mais rápidos a reagirem na decomposição do H₂O₂ 50%, sendo o catalisador MnCo o mais ativo, ou seja, com um menor tempo de ignição.

O melhor catalisador, MnCo, selecionado previamente neste teste de gota, será avaliado no micropropulsor de bancada portátil de 2N de empuxo (LABCP-INPE) na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio a 90%.

Agradecimentos: *A toda equipe do Laboratório de Catálise do IP&D/UNIVAP.*

Referências

- AMBEKAR, A. et al. Droplet combustion studies of hydrocarbonmonopropellant blends. *Fuel*, v. 115, p. 697-705, jan. 2014.
- BATONNEAU, Y. et al. Green propulsion: catalysts for the European FP7 project GRASP. *Topics in Catalysis*, Springer Nature, v. 57, n. 6-9, p. 656-667, nov. 2014.
- 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.
- BRAYNER, R; FIÉVET, F.; Coradin, T. The Polyol Process. *Nanomaterials: A Danger or a Promise?*. Springer London, v.p. 1-25, 2013.
- 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.
- HUGUIER, P. Introduction générale à la stabilisation et propulsion. *La Technologie Spatiale Française*, IFP Éditeur, p. 281-290, 1971.
- JOFRE, J. B. F. Catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ aplicados a sistemas propulsivos, 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.
- PEREIRA, L. G. F. Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio. Dissertação, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2014.
- PRICE, T. W.; EVANS, D. D. The status of monopropellant hydrazine technology. Pasadena: Jet Propulsion Laboratory, 1968. p. 21. (JPL-32-1227).
- RODRIGUES, J. A. J. Décomposition de l’Hidrazine sur des carbures et nitures de molybdène et tungstène – application aux micropropulseurs de satellite. 1996. Tese de Doutorado, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Paris, França, 1996.
- VIEIRA, R. Synthèse et utilisation de nouveaux catalyseurs nanostructurés de décomposition de l’hydrazine pour des applications spatiales. Tese (Doutorado em Catálise e Físico-química) - Université Louis Pasteur de Strasbourg, França, 2003.