



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/05.03.18.09-TDI

**PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE
CATALISADORES DE Ir-Ru/Al₂O₃ E Ru/Al₂O₃ EM
MICROPROPULSOR DE 35N**

Jalusa Aparecida de Léo Palandi

Dissertação de Mestrado do
Curso de Pós-Graduação em
ETE/Ciência e Tecnologia de Ma-
teriais e Sensores, orientada pelos
Drs. Turibio Gomes Soares Neto, e
Ricardo Vieira, aprovada em 04 de
maio de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3BR4FU2>>

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 - Centro de Tecnologias Especiais (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:

Ivone Martins - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2012/05.03.18.09-TDI

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE Ir-Ru/Al₂O₃ E Ru/Al₂O₃ EM MICROPROPULSOR DE 35N

Jalusa Aparecida de Léo Palandi

Dissertação de Mestrado do
Curso de Pós-Graduação em
ETE/Ciência e Tecnologia de Ma-
teriais e Sensores, orientada pelos
Drs. Turibio Gomes Soares Neto, e
Ricardo Vieira, aprovada em 04 de
maio de 2012.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3BR4FU2>>

INPE
São José dos Campos
2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Palandi, Jalusa Aparecida de Léo.

P172p Preparação, caracterização e avaliação de catalisadores de Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ em micropropulsor de 35N / Jalusa Aparecida de Léo Palandi. – São José dos Campos : INPE, 2012.
xxvi + 121 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2012/05.03.18.09-TDI)

Dissertação (Mestrado em ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2012.

Orientadores : Drs. Turibio Gomes Soares Neto, e Ricardo Vieira.

1. Catalisadores. 2. irídio. 3. rutênio. 4. alumina. 5. sistemas propulsores. 6. satélites. I.Título.

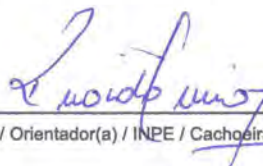
CDU 620.1:542.973

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
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Ricardo Vieira



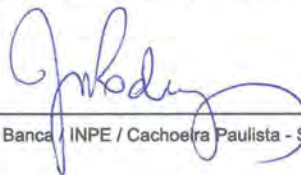
Presidente / Orientador(a) / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Turibio Gomes Soares Neto



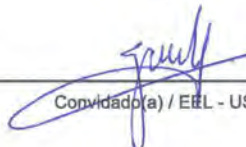
Orientador(a) / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues



Membro da Banca / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dr. Gilberto Marques da Cruz



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

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade

Aluno (a): Jalusa Aparecida de Léo Palandi

São José dos Campos, 04 de maio de 2012

*“Vencer não é nada, se não se teve
muito trabalho; fracassar não é nada
quando se fez o melhor possível”.*

Nadia Boulanger

*A minha família, principalmente a meus pais
Dorival e Terezinha, meu marido Jimmy Adans e a
minha filha Laura, que ainda não veio ao mundo,
mas esteve no meu ventre nesses últimos meses de
dedicação.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, presente em todos os minutos da minha vida,

Novamente agradeço minha família, a meu marido Jimmy Adans, pelo amor, compreensão e motivação,

Ao Dr. Turibio Gomes Soares Neto e ao Dr. Ricardo Vieira pela oportunidade, orientação, apoio e suporte durante todo o trabalho.

Ao pesquisador do LCP/INPE e membro da banca; Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, pelo fornecimento do suporte alumina e pelo apoio nas caracterizações, à Dra. Fabiana Ferrari Dias pelo apoio nas análises químicas, aos funcionários do LCP/INPE: Sr. Tertulino Fernandes de Lacerda e Jorge Damião de Souza pelo auxílio durante o desenvolvimento experimental; ao Sr. Otávio e aos vigilantes Armando e Rogério. Aos funcionários, especialmente àqueles do LCP, LAS, e LIT, pela competência profissional e finalmente ao INPE, pela oportunidade de estudo e utilização de suas dependências.

À equipe do BTSA pelos testes em micropropulsor, em especial ao Dr. Carlos Eduardo Rolfsen Salles e ao engenheiro Marcelo Renato Anselmo pelos gráficos dos testes em micropropulsor.

Às minhas amigas e ex-companheiras de trabalho, Márcia, Cláudia, pelos momentos de descontração, em especial à Sayuri, pelo apoio nas caracterizações e carregamento dos propulsores, e à Eliana pelo apoio nos envios de documentos entre Cachoeira Paulista e São José dos Campos.

À Dra. Michèle Oberson de Souza, da UFRGS, pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

À Maria Lucia Brison do LAS, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Dr. Antonio Fernando Beloto, pela sua calma.

À FAPESP, pelo financiamento do projeto.

E finalmente, aos membros da banca examinadora, pela disposição em analisar este trabalho e pelas sugestões recebidas.

RESUMO

Catalisadores de Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ com teores metálicos próximos a 33% em peso foram preparados a partir de precursores metálicos clorados pelo método de impregnação incipiente. Os catalisadores de Ru foram preparados em duas granulometrias diferentes e o catalisador bimetálico apenas com uma granulometria, para aplicação em micropropulsor de 35 N de empuxo a monopropelente na reação de decomposição da hidrazina. Todos os catalisadores foram caracterizados antes e após os testes em micropropulsor pelas técnicas: absorção atômica, para determinação do teor metálico; fisissorção de nitrogênio, para determinações de área específica e distribuição do volume de mesoporos; quimissorção de hidrogênio e microscopia eletrônica de transmissão (MET), para determinações da dispersão e do diâmetro médio das partículas metálicas (d_{QH} e d_{MET}); microscopia eletrônica de varredura (MEV) e MEV com espectrometria dispersiva de energia (EDS) para avaliação das propriedades texturais e confirmação da composição elementar. Os resultados dos testes realizados no micropropulsor em um Banco de Testes com Simulação de Altitude (BTSA) mostraram que catalisadores de Ru e Ir-Ru podem ser usados em substituição ao catalisador de Ir, metal este que apresenta um custo seis vezes mais elevado, em missões de curta duração, envolvendo poucos acionamentos pulsados ou contínuos com partida a quente. Assim, a aplicação de catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃, visando a aplicação em propulsores de apogeu e controle de rolamento de veículos lançadores de satélites (VLS), mostrou-se promissora.

PREPARATION, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF CATALYSTS Ir-Ru/Al₂O₃ AND Ru/Al₂O₃ IN MICROTHRUSTER 35N.

ABSTRACT

Ru/Al₂O₃ and Ir-Ru/Al₂O₃ catalysts with metal content of approximately 33% were prepared from metallic chloride precursor solutions by the incipient impregnation method. Ru catalysts were prepared with two different granulometries and the Ir-Ru catalyst was prepared in only one granulometry, for application in a 35 N monopropellant thruster based on the hydrazine decomposition reaction. All catalysts were characterized before and after the microthruster tests by the following techniques: atomic absorption, for metallic content determination; nitrogen physisorption, for specific area and mesoporous volume distribution; hydrogen chemisorption and transmission electron microscopy (TEM), for dispersion and metallic particle average diameter (d_{QH} and d_{MET}); scanning electron microscopy (SEM) and SEM with energy dispersive x-ray detector (EDS) for evaluation of textural properties and to confirm elemental analyses. The results of tests carried out in a Satellite Thruster Test Facility with Altitude Simulation (BTSA) showed that Ru and Ir-Ru catalysts can be used in substitution to Ir catalysts (which are six times more expensive than Ru catalysts) in space missions involving few pulsed or continuous firings with warm start. Ru/Al₂O₃ and Ir-Ru/Al₂O₃ catalysts it was showed for application in order to apogee thrusters and control of satellites launch vehicles (VLS).

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Características dos catalisadores antes e após os ensaios.....	31
Tabela 3.1: Características morfológicas das aluminas utilizadas.....	38
Tabela 3.2: Protocolo do 1º ensaio: catalisadores E-Ru/Al ₂ O ₃ – P-Ru/Al ₂ O ₃	51
Tabela 3.3: Protocolo do 2º ensaio: catalisadores IrRu/Al ₂ O ₃ – P-Ru/Al ₂ O ₃	52
Tabela 4.1: Teor metálico de Ir e Ru nas etapas intermediárias e final.	54
Tabela 4.2: Teores metálicos de Ir e Ru determinados por absorção atômica antes dos testes.....	55
Tabela 4.3: Evolução da área específica em função do número de impregnações	56
Tabela 4.4: Distribuição do volume de poros do catalisador P-Ru/Al ₂ O ₃ em função do número de impregnações	59
Tabela 4.5: Distribuição do volume de poros do catalisador E-Ru/Al ₂ O ₃ em função do número de impregnações	61
Tabela 4.6: Distribuição do volume de poros do catalisador E-IrRu/Al ₂ O ₃ em função do número de impregnações	62
Tabela 4.7: Medidas de quimissorção de H ₂ antes dos testes em propulsor.....	63
Tabela 4.8: Distribuição dos diâmetros das partículas antes do teste	70
Tabela 4.9: Comparação dos diâmetros médios das partículas metálicas antes do teste, obtidos por quimissorção de H ₂ (d _{QH}) e por MET (d _{MET}).....	71
Tabela 4.10: Composição dos elementos presentes nos catalisadores de Ru caracterizados por MEV/EDS	74
Tabela 4.11: Comparação dos teores de metais obtidos pelas técnicas de absorção atômica e MEV/EDS	75
Tabela 4.12: Perda de massa de catalisador durante os testes no propulsor	75
Tabela 4.13: Comparação entre os teores metálicos determinados por absorção atômica antes e após os testes.....	78
Tabela 4.14: Comparação das áreas específicas dos catalisadores antes e após os testes.....	79
Tabela 4.15: Distribuição do volume de poros dos catalisadores de Ru antes e após os testes.....	81
Tabela 4.16: Distribuição do volume de poros do catalisador de Ru e Ir-Ru antes e após os testes.....	82

Tabela 4.17: Comparação dos volumes de poros dos catalisadores antes e após os testes.....	84
Tabela 4.18: Resultados de Quimissorção de H ₂ dos catalisadores após os testes....	84
Tabela 4.19: Comparação entre a quimissorção de H ₂ antes e após os testes.....	85
Tabela 4.20: Comparação entre a dispersão e diâmetro de partícula antes e após os testes.....	86
Tabela 4.21: Distribuição dos diâmetros das partículas após os testes	87
Tabela 4.22: Evolução de d _{MET} durante os testes em propulsor	88
Tabela 4.23: Composição dos elementos presentes nos catalisadores caracterizados por MEV/EDS após os testes.....	93
Tabela 4.24: Comparação dos teores de metais obtidos pelas técnicas de absorção atômica e MEV/EDS após os testes	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema de um sistema micropropulsivo a monopropelente.....	2
Figura 1.2: Sistema propulsivo bipropelente	3
Figura 3.1: Dispositivo de controle de massa da solução de impregnação	41
Figura 3.2: Dispositivo rotatório para impregnação	42
Figura 3.3: Dispositivo de redução/calцинаção	43
Figura 3.4: Esquema de divisão do leito catalítico do propulsor.....	50
Figura 4.1: Evolução da área específica dos catalisadores em função do número de impregnações: a) P-Ru/Al ₂ O ₃ , b) E-Ru/Al ₂ O ₃ e c) E-IrRu/Al ₂ O ₃	57
Figura 4.2: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do catalisador P-Ru/Al ₂ O ₃ em função do número de impregnações	60
Figura 4.3: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do catalisador E-Ru/Al ₂ O ₃ em função do número de impregnações	61
Figura 4.4: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do catalisador E-IrRu/Al ₂ O ₃ em função do número de impregnações	62
Figura 4.5: Micrografia do catalisador E-Ru/Al ₂ O ₃ antes dos testes, ampliada em 80.000 vezes.	65
Figura 4.6: Micrografia do catalisador E-Ru/Al ₂ O ₃ antes dos testes, ampliada em 150.000 vezes.	66
Figura 4.7: Micrografia do catalisador P-Ru/Al ₂ O ₃ antes dos testes, ampliada em 80.000 vezes.	67
Figura 4.8: Micrografia do catalisador P-Ru/Al ₂ O ₃ antes dos testes, ampliada em 150.000 vezes	68
Figura 4.9: Histograma da distribuição do tamanho de partículas do catalisador E-Ru/Al ₂ O ₃	69
Figura 4.10: Histograma da distribuição do tamanho de partículas do catalisador P-Ru/Al ₂ O ₃	69
Figura 4.11: Micrografias obtidas dos catalisadores E-Ru/Al ₂ O ₃ e P-Ru/Al ₂ O ₃	72
Figura 4.12: Micrografia do catalisador S-405, ampliada em 1.000 vezes.....	73
Figura 4.13: Tela pertencente ao propulsor de 35N após o 2º ensaio	77
Figura 4.14: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do suporte, catalisador P-Ru/Al ₂ O ₃ antes e após 1º ensaio.	81

Figura 4.15: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do suporte, catalisador E-Ru/Al ₂ O ₃ antes e após o 1º ensaio.	82
Figura 4.16: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do suporte, catalisador E-IrRu/Al ₂ O ₃ antes e após o 2º ensaio.	83
Figura 4.17: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do suporte, catalisador P-Ru/Al ₂ O ₃ antes e após o 2º ensaio.	83
Figura 4.18: Perfil da distribuição do tamanho das partículas, antes e após os testes	87
Figura 4.19: Histograma do catalisador E-Ru/Al ₂ O ₃ após os testes no propulsor.....	89
Figura 4.20: Histograma do catalisador P-Ru/Al ₂ O ₃ após os testes no propulsor.....	89
Figura 4.21: Micrografia do catalisador E-Ru/Al ₂ O ₃ , ampliada em 80.000 vezes.....	90
Figura 4.22: Micrografia do catalisador P-Ru/Al ₂ O ₃ , ampliada em 80.000 vezes].....	91
Figura 4.23: Micrografias obtidas no MEV dos catalisadores E-Ru/Al ₂ O ₃ e P-Ru/Al ₂ O ₃ antes e após os testes aumentados em 50 (P-Ru/Al ₂ O ₃), 100 (E-Ru/Al ₂ O ₃), 2.000 e 5.000 vezes	92
Figura 4.24: Gráfico representativo de um pulso de injeção de propelente de 200ms em um período de 1s.....	95
Figura 4.25: Gráfico de Empuxo a uma pressão de 22 bar, tiro contínuo 500ms ON, 500 ms OFF, total de 100 pulsos, partida a quente, referentes: B200N-30 – ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas; B200N-33 – ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.	96
Figura 4.26: Gráfico de Empuxo a uma pressão de 22 bar, tiro contínuo 30.000 ms com partida a quente referentes: B200N-30-05-01 – ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas; B200N-33-05-01 – ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.....	97
Figura 4.27: Gráficos de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 22 bar, pulsado 500ms ON, 500 ms OFF, total de 100 pulsos, com partida a quente: B200N-30 – ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas; B200N-33 – ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru	98
Figura 4.28: Gráficos de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 22 bar, tiro contínuo 30.000 ms com partida a quente: B200N-30 – ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas; B200N-33 – ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru	99
Figura 4.29: Gráfico de Empuxo a uma pressão de 22 bar, tiro contínuo 90.000 ms com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas;..	100
Figura 4.30: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 22 bar, tiro contínuo 90.000 mS com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.	101
Figura 4.31: Gráfico de temperatura na câmara catalítica a uma pressão de 22 bar, tiro contínuo 90.000 ms com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.	102

Figura 4.32: Gráfico de Empuxo a uma pressão de 22bar, pulsado 200ms ON, 800ms OFF, total de 100 pulsos, com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir Ru.	103
Figura 4.33: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 22bar, pulsado 200ms ON, 800ms OFF, total de 100 pulsos, com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.	103
Figura 4.34: Gráfico de temperatura na câmara catalítica a uma pressão de 22bar, pulsado 200ms ON, 800ms OFF, total de 100 pulsos, com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.	104
Figura 4.35: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, pulsado 500ms ON, 500ms OFF, total de 20 pulsos, com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.	104
Figura 4.36: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, pulsado 500ms ON, 500ms OFF, total de 20 pulsos, com partida a frio referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.	106
Figura 4.37: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, contínuo 30.000ms, partida a frio referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.	106
Figura 4.38: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 22bar, contínuo 90.000ms, partida a frio referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir Ru.	107
Figura 4.39: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, janela de 0,5s para catalisadores de Ru, partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.	109
Figura 4.40: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, janela de 0,5s para catalisador bimetálico Ir e Ru e catalisador de Ru, partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.	109
Figura 4.41: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, janela de 0,5s para catalisador de Ru, partida a frio referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.	110
Figura 4.42: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, janela de 0,5s para catalisador bimetálico Ir e Ru e catalisador de Ru, partida a frio referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.	110

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE	- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LCP	- Laboratório Associado de Combustão e Propulsão
CTE	- Centro de Tecnologia Espacial
LIT	- Laboratório de Integração e Testes
MMH	- Monometil hidrazina
UDMH	- Dimetil hidrazina assimétrica
MET	- Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
FTIR	- Infravermelho com Transformada de Fourier
RBC	- Rede Brasileira de Calibração
EDS	- Espectrometria dispersiva de energia ou de raios x
DRX	- Difração de raios x
ICP	- Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente.
XPS	- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
EXAFS	- Espectroscopia de raios x da estrutura fina de absorção
RTP	- Redução com temperatura programada
DTP	- Dessorção a temperatura programada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1.	Considerações iniciais	1
1.2.	Sistemas micropropulsivos a mono e bipropelentes	2
1.3.	Os catalisadores aplicados em sistemas micropropulsivos	4
1.3.1.	Principais propriedades do catalisador	4
1.3.2.	A degradação do catalisador	7
1.4.	Objetivos do trabalho	8
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1.	Aspectos gerais da catálise	11
2.1.1.	Importância da catálise	11
2.1.2.	Os catalisadores e as reações catalíticas	12
2.2.	Os catalisadores para fins propulsivos	13
2.3.	Catalisadores bimetálicos a base de Ir e Ru	18
2.4.	Catalisadores monometálicos a base de Ru	24
2.5.	Análise química de catalisadores metálicos	32
2.6.	O emprego da hidrazina em sistemas propulsivos	33
2.7.	Desenvolvimento de catalisadores para sistemas propulsivos no LCP – INPE	34
3	PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1.	Preparação dos catalisadores	37
3.1.1.	O suporte	37
3.1.2.	Preparação da solução de impregnação – precursor de Ru	38
3.1.3.	Preparação da solução de impregnação – precursores de Ir-Ru	38
3.1.4.	Preparação dos catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	39

3.1.5.Preparação do catalisador Ir-Ru/Al ₂ O ₃	40
3.1.6.Dispositivos utilizados para impregnação e tratamentos térmicos	40
3.2. Técnicas de caracterização dos catalisadores.....	43
3.2.1.Gravimetria	43
3.2.2.Análise química elementar.....	44
3.2.3.Área específica.....	45
3.2.4.Distribuição do tamanho de poros	45
3.2.5.Quimissorção de H ₂	45
3.2.6.Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	47
3.2.7.Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
3.2.8.Espectrometria dispersiva de energia acoplada a MEV (MEV/EDS).....	48
3.2.9.Reação de decomposição da hidrazina em micropropulsor	49
3.2.10.Perda de massa de catalisador após o teste em micropropulsor.....	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1. Caracterizações dos catalisadores antes dos testes.....	53
4.1.1.Determinação do teor metálico real	53
4.1.2.Evolução da área específica durante as etapas de impregnação	55
4.1.3.Evolução da distribuição do volume de poros por faixas de diâmetros de poros durante as etapas de impregnação.....	58
4.1.4.Quimissorção de H ₂	63
4.1.5.Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	64
4.1.6.Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	71
4.1.7.Espectrometria dispersiva de energia acoplada a MEV (MEV/EDS).....	73
4.2. Caracterizações dos catalisadores após os testes.....	75
4.2.1.Perda de massa dos catalisadores durante os testes no propulsor.....	75
4.2.2.Determinação do teor metálico real	77
4.2.3.Área Específica	78
4.2.4.Distribuição do Tamanho de Poros.....	80

4.2.5. Quimissorção de H ₂	84
4.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	86
4.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	91
4.2.8. Espectrometria dispersiva de energia acoplada a MEV (MEV/EDS).....	92
4.3. Reação de decomposição da hidrazina em micropropulsor de 35N.....	93
.....	93
5 CONCLUSÕES	111
ANEXO A.....	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

1 INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

O programa espacial brasileiro teve início em 1.979 com a Missão Espacial Completa Brasileira (MECB). Os satélites desenvolvidos dentro desse programa foram os SCD-1 e 2, de coleta de dados ambientais, lançados, respectivamente, em 1993 e 1998. Além disso, uma parceria bem sucedida com a China, permitiu o lançamento do CBERS-1, em 1.999, seguido do CBERS-2, lançado em 2.003, e o CBERS-2b, lançado em setembro de 2.007, todos de observação da Terra (JOFRE, 2008).

A grande maioria dos satélites de médio e grande porte utiliza sistemas micropropulsivos a monopropelentes ou bipropelentes líquidos.

O objetivo de utilizar um sistema micropropulsivo num satélite é permitir operações de correções em sua atitude e órbita. O controle de atitude visa principalmente direcionar os painéis solares do satélite para o sol, que é sua fonte de energia, e também posicioná-lo com as antenas e câmeras voltadas para a terra. Por sua vez, a correção de órbita se faz necessária, pois no momento em que o veículo lançador ejeta o satélite, o mesmo é lançado numa órbita elíptica ao redor da terra, havendo a necessidade constante de pequenas correções no seu posicionamento para que o satélite se mantenha em órbita circular.

Os motores monopropelentes usualmente utilizam como propelente a hidrazina anidra ou o peróxido de hidrogênio. Esses motores necessitam de um leito catalítico para produzir a decomposição do propelente.

Os catalisadores usados no sistema que decompõe hidrazina anidra requer características físico-químicas bastante peculiares, que apenas um sistema preenche plenamente: os catalisadores de Ir suportado em alumina, com teor metálico entre 30% e 35% em massa. O catalisador americano S-405 (antigo Shell 405), utilizado pela NASA e por diversas outras agências espaciais, é o material mais amplamente usado em sistemas propulsivos de satélites.

1.2. Sistemas micropropulsivos a mono e bipropelentes

Na Figura 1.1 pode-se visualizar o esquema de um sistema micropropulsivo a monopropelente com os seus principais componentes.

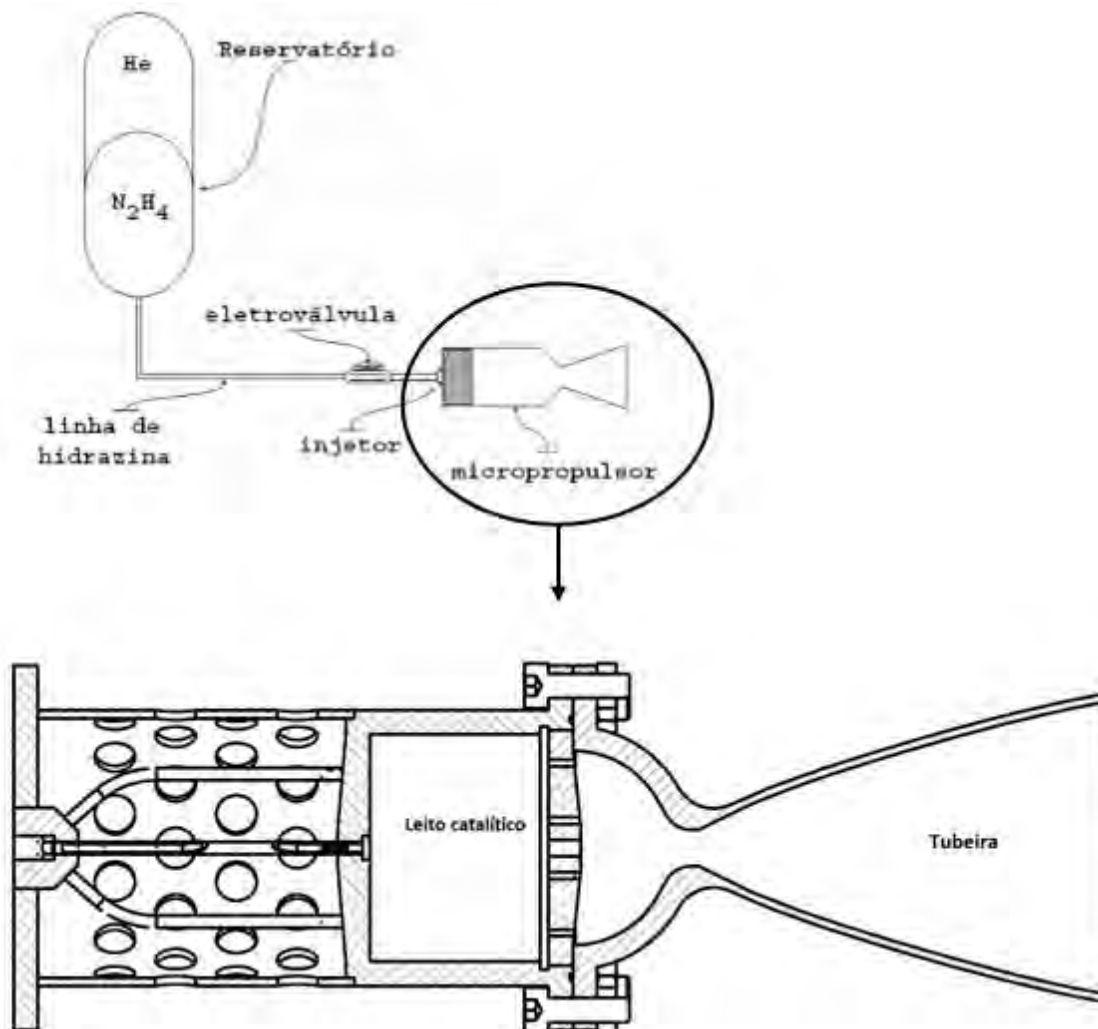


Figura 1.1: Esquema de um sistema micropropulsivo a monopropelente

O sistema consiste basicamente de um reservatório, contendo o monopropelente (hidrazina) e o gás pressurizante (Hélio), tubulações, eletroválvulas (acionadas por computador) e o corpo do micropropulsor (leito catalítico) que contém o catalisador. A hidrazina é mantida pressurizada no reservatório, sendo injetada no leito catalítico do propulsor quando a eletroválvula é acionada.

Um sistema de injeção por vários capilares atomiza a hidrazina, permitindo desta forma que a mesma entre rapidamente em contato com a superfície do catalisador. Na região do propulsor próxima ao injetor ocorre a vaporização da hidrazina, através do próprio calor liberado pela sua decomposição inicial. Na região seguinte, o leito catalítico, dá-se a decomposição catalítica do monopropelente e, mais adiante, com o aumento da temperatura, o processo de decomposição passa a ser térmico, enquanto numa quarta região (subsequente) pode ocorrer a decomposição catalítica do amoníaco (PRICE, *et al.*, 1968).

Já motores bipropelentes são usados quando se deseja alto desempenho e alto empuxo (de 300 a 600N). Para os motores bipropelentes usualmente utilizam substâncias hipergólicas, isto é, a combustão se dá quando as substâncias combustível e oxidante entram em contato. Assim os motores são auto-ignitáveis. Os pares usualmente utilizados são: MMH e N_2O_4 ou UDMH e N_2O_4 . Outras combinações de propelentes são possíveis, mas não são utilizadas na prática (BERNARDES, 2000). Um esquema de um sistema propulsivo bipropelente está apresentado na Figura 1.2.

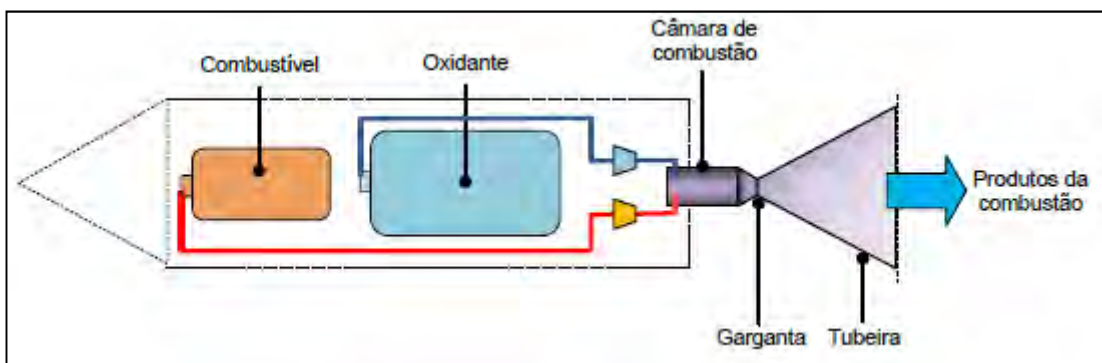


Figura 1.2: Sistema propulsivo bipropelente

Fonte: VALVERDE SALVADOR (2009).

Segundo Kessaev, os propelentes utilizados dependem da aplicação do motor, do porte e das restrições ecológicas. Assim é possível dividir os motores conforme sua aplicação:

- Baixo empuxo (<100N): controle de satélites;

- Pequeno porte (<600N): usados em controle de atitude, transferência de órbitas;
- Médio porte (<100000N): usados em estágios superiores;
- Grande porte (>100000N): usados em estágios iniciais ou como “booster” (KESSAEV, 1997).

Segundo Hinckel, o desenvolvimento de propulsores monopropelentes e características estão bem documentados na literatura. O ciclo de vida e os requisitos de empuxo dos propulsores de controle dependem fortemente da aplicação da missão. As duas principais aplicações são em sistemas de controle de rolagem de estágios superiores de veículos lançadores e controle de sistemas de satélite e plataformas espaciais. Propulsores utilizados em sistemas de controle de rolagem possuem um nível de empuxo em centenas de Newton, tempo de trabalho de algumas centenas de segundos contínuos, com vida útil de aproximadamente 600 segundos. O ciclo de trabalho varia de pulsos curtos de centenas de milissegundos a pulsos contínuos de até um minuto. Já os propulsores utilizados em sistemas de controle de satélites possuem uma força de propulsão de uma fração de um Newton a dezenas de Newton, com um tempo de operação total de poucas horas, e vida operacional de 10 a 15 anos (HINCKEL, *et al.*, 2009).

1.3. Os catalisadores aplicados em sistemas micropropulsivos

1.3.1. Principais propriedades do catalisador

Conforme dito anteriormente, os catalisadores aplicados em sistemas micropropulsivos geralmente são constituídos por uma fase ativa depositada sobre um suporte sólido.

Chamamos de suporte do catalisador a um material que constitui a maior parte do catalisador e que serve de base ou ligante do constituinte ativo, mas que, por si, possui pequena ou nenhuma atividade em relação a reação considerada (BARBALHO, 2007).

Sua função mecânica é servir de base ou estrutura para o componente catalítico. Nos suportes catalíticos, a presença de certas características

peculiares é considerada de extrema importância, e fundamental, para que estes alcancem altas performances, são elas:

- (i) Propiciar alta dispersão da fase ativa, a qual permite obter uma maior superfície de contato entre a fase ativa e os reagentes; aumentando, conseqüentemente, a atividade intrínseca do catalisador e, portanto, reduzindo a quantidade de fase ativa necessária para a reação, sobretudo quando esta última é constituída de metais nobres, caros e pouco abundantes (COELHO, 2009).
- (ii) Elevada resistência mecânica, a fim de restringir vários problemas de atrito e minimizar perdas de fase ativa;
- (iii) Baixa reatividade química, para restringir a ocorrência de reações secundárias entre o suporte e a fase ativa;
- (iv) Distribuição porosa apropriada à melhor difusão dos reagentes e produtos da reação; e, finalmente,
- (v) Alta condutividade térmica, que evita a formação de pontos quentes sobre a superfície do catalisador e a conseqüente destruição do suporte ou a sinterização da fase ativa.

A alumina é um suporte catalítico bastante utilizado por ser um material de baixo custo e estruturalmente estável, podendo ser preparado com uma grande variedade de volume e distribuição porosa. Apesar da aparente simplicidade da fórmula Al_2O_3 , a alumina tem sua textura consideravelmente dependente de uma série de fatores como a forma cristalina, impurezas e microestruturas. Os estudos já realizados indicam a existência de sete fases cristalográficas principais: alfa (α), gama(γ), delta (δ), eta (η), theta (θ), kappa (κ) e chi (χ). A fase alfa (α - Al_2O_3) é a mais comum e termodinamicamente estável, destacando-se também pela elevada resistência ao calor, a corrosão e a esforços mecânicos (SILVA, *et al.*, 2007).

As aluminas de interesse no campo da catálise são as aluminas de transição, em especial as chamadas "fases de transição de baixa temperatura",

quais sejam, γ e η - Al_2O_3 , cataliticamente mais ativas e com maior área específica.

A fase η possui empacotamento dos oxigênios mais denso, ou seja, distância Al-O menor, e mais desordenado que a fase γ e uma fração de cátions em posição octaédrica menor (KNÖZINGER, *et al.*, 1978).

Além das propriedades exigidas do suporte, um catalisador metálico suportado, para ser empregado na decomposição de hidrazina em sistemas micropropulsivos devem apresentar as seguintes propriedades:

- Deve ser capaz de decompor a hidrazina a baixa temperatura (275K);
- Ser resistente a altas temperaturas, pois o leito catalítico chega a atingir temperaturas maiores do que 1.000K, quando dos disparos contínuos com tempo de duração prolongado;
- Permitir centenas de partidas a frio (293K) e milhares de pulsos com partidas a quente (373K);
- Apresentar baixo tempo de resposta ao início da decomposição da hidrazina (da ordem de 10ms), após o seu contato com o catalisador;
- Possuir um suporte que apresente grande volume de micro e macroporos interligados (para facilitar a saída dos gases produzidos);
- Uma elevada área específica total (para uma boa distribuição da fase ativa metálica) e resistências térmica e mecânica, importantes para que o catalisador possa suportar as condições mais severas; e
- Conter um elevado teor metálico, o qual evita que a hidrazina líquida penetre profundamente no grão do catalisador. Caso contrário, pode haver uma quebra dos grãos do catalisador, devido ao aumento súbito da pressão dentro dos seus poros. Este fenômeno pode ocorrer no início da decomposição, com catalisadores que apresentam baixa atividade catalítica. Além disso, o elevado teor do metal favorece a dissipação do calor no interior dos grãos do catalisador, pois as reações envolvidas no

sistema são altamente exotérmicas, bem como o elevado teor metálico aumenta a resistência mecânica do suporte e a capacidade de decompor N_2H_4 , mesmo após uma perda de metal por erosão.

1.3.2. A degradação do catalisador

Segundo Schmidt, três fenômenos são causas principais da degradação do catalisador e, por conseguinte, diminuem o tempo de vida útil do micropropulsor e do satélite como um todo:

- A degradação mecânica por atrito: causada por forças externas, decorrentes de vibrações de diferentes origens, tais como: transporte do satélite em terra, lançamento do foguete, pulsos de pressão gerados por operação do propulsor em regime descontínuo e contínuo, oscilações de pressão de câmara e turbulências no escoamento. O fenômeno de degradação mecânica propicia a formação de espaços vazios dentro do leito, pela quebra e erosão do catalisador, gerando partículas menores, normalmente denominadas de finos. Assim, os vazios vão aumentando no decorrer do tempo de funcionamento do propulsor, sendo observados concomitantemente aumentos na pressão de câmara e instabilidade da mesma. Os finos formados podem também causar o entupimento do propulsor, provocando a sua explosão. Um processo de esferoidização dos grãos de alumina, em dispositivo operado sob fluxo de ar ou água, permite selecionar previamente grãos do suporte mais resistentes;
- Quebra dos grãos do catalisador: ocorre devido a um aumento rápido da pressão no interior dos mesmos. Caso o metal esteja preferencialmente depositado no interior dos poros, a hidrazina no estado líquido penetra pelos poros e, ao contato com o metal, sua decomposição em gases gera uma grande pressão no interior do grão. Por outro lado, se houver uma preponderância de metal externamente ao grão, a decomposição da hidrazina ocorrerá predominantemente fora dos grãos, mas poderá ocorrer a formação de um gradiente de temperatura no interior do grão, devido à decomposição da hidrazina na superfície externa. Portanto, a boa distribuição do metal é fundamental, evitando gradientes térmicos e a

penetração da hidrazina líquida no interior dos poros em maior profundidade, pois neste caso a pressão resultante da decomposição de hidrazina no seu interior supera a pressão capilar, ejetando o líquido para fora dos poros; e

- Perda de área específica: devido às elevadas temperaturas que o leito catalítico pode atingir. Isto ocorre devido à obstrução dos poros originada pelas transformações na estrutura do suporte, dificultando assim o contato da hidrazina com o metal ativo. Ocorre ainda perda de área metálica específica por sinterização das partículas metálicas de irídio e também por oclusão do metal. (SCHMIDT, 1984).

1.4. Objetivos do trabalho

Este trabalho visa dar continuidade àquele realizado por Jofre em sua Dissertação de Mestrado, onde foi concluído que catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ poderiam ser empregados em micropropulsores de satélites em missões envolvendo um único acionamento contínuo de longa duração, com o cuidado de utilizarem-se acionamentos com pré-aquecimento do leito catalítico no caso de emprego de catalisadores Ru/Al₂O₃ (JOFRE, 2008), tais como motores de apogeu e/ou de controle de rolamento de VLS.

Devido ao bom desempenho dos catalisadores apresentados por Jofre, foi justificável investigar neste trabalho, a performance de catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ na reação de decomposição de hidrazina em propulsor de empuxo 35N.

Assim, o presente trabalho tem como objetivos específicos um conjunto de estudos que são relacionados a seguir:

- (i) Preparação de catalisadores Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ com teores totais de 33% do metal, suportados em alumina, com duas granulometrias diferentes e preparados com precursores clorados. Tais catalisadores serão preparados empregando aluminas sintetizadas no LCP/CTE/INPE;

- (ii) Avaliação do desempenho desses catalisadores na reação de decomposição de hidrazina, em propulsor de 35N, colocado em câmara de vácuo, para simulação de altitude e com partidas a quente;
- (iii) Caracterização desses catalisadores, antes e após os testes em micropropulsor, com empuxo de 35N a fim de se determinar suas: áreas específicas, área metálicas, análise química elementar, distribuição do volume de poros na faixa de micro e mesoporos, MEV e diâmetro de partículas metálicas através de MET.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aspectos gerais da catálise

2.1.1. Importância da catálise

Mais de 80% dos produtos químicos hoje disponíveis em todo o mundo incluem, em um ou outro momento da cadeia de fabricação, uma etapa catalítica. Este aproveitamento é mais acentuado quando a preocupação é o controle da poluição ambiental (BARBALHO, 2007).

Necessidades como a racionalização de formas de utilização de energia, aprimoramento de processos de produção industrial e o desenvolvimento de métodos de obtenção de produtos com impacto menos agressivo ao meio ambiente, tem proporcionado muitos estudos a respeito do desenvolvimento de catalisadores, já que estes fazem parte das inovações tecnológicas que acompanham estas necessidades (THOMAZ, 1992).

Existem no cenário atual, diversos estudos direcionados a utilização de catalisadores, existindo a necessidade de melhoramento tanto em nível de engenharia quanto em relação à atividade e propriedades de catalisadores aplicados em processos industriais (ZAMARAEV, 1997). Tendo como diretrizes tanto o ponto de vista econômico (por exemplo, substituição por matérias-primas mais baratas) quanto o ponto de vista ambiental.

Muitos processos catalíticos apresentam grande relevância industrial e econômica. Como exemplo pode-se citar: as zeólitas aplicadas no refino de petróleo e na petroquímica; $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 e; ZnO utilizados em reação de desidrogenação; Ni , Pd , Fe e MgO em hidrogenação; os contendo Pd suportado, Pt-Pd , Ag suportada, e V_2O_5 suportado aplicados em reações de oxidação (THOMAZ, 1992); no setor espacial, com o reposicionamento de satélites artificiais.

Além disso, a catálise é uma disciplina científica multidisciplinar, que para ser compreendida e desenvolver-se deve pôr em sinergia informações provenientes de áreas como: química mineral e orgânica, ciência dos materiais, física do sólido, reatividade química, ciência das superfícies, cinética e

mecanismos reacionais, adsorção física e química, engenharia química e dos reatores, processos de difusão, etc.

No Brasil, a catálise ganhou impulso com a implantação da petroquímica e do refino - atividades inicialmente ligadas à Petrobrás, muito embora catalisadores já fossem utilizados industrialmente em pequena escala.

A pesquisa de catalisadores utilizados em sistemas micropropulsivos de satélites tem sido objeto de grande atenção por parte das maiores potências mundial. A utilização do monopropelente hidrazina (N_2H_4) na pesquisa espacial e especialmente em satélites, associada ao desenvolvimento de catalisadores eficientes para sua decomposição, proporcionou a abertura de novos horizontes no desenvolvimento do conhecimento humano (SCHMIDT, 1984).

Devido à importância dos aspectos econômicos e tecnológicos envolvidos com o desenvolvimento de tal tecnologia, surgiu a grande motivação para o desenvolvimento do presente trabalho.

2.1.2. Os catalisadores e as reações catalíticas

Os catalisadores são materiais que modificam a velocidade de uma reação química sem serem consumidos no processo. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que se traduz geralmente em uma diminuição da energia de ativação, com o conseqüente aumento da velocidade (FIGUEIREDO, *et al.*, 1989).

Dos catalisadores industriais somente uma minoria é constituída de uma substância pura. A maioria, porém, têm na sua composição outros constituintes, em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade. Esses catalisadores são geralmente constituídos por uma fase ativa depositada sobre um suporte sólido. O suporte, devido à sua alta porosidade, tem como objetivo facilitar o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos e a difusão dos produtos, reduzindo as reações secundárias nefastas à seletividade.

A maioria é preparada pelo método de impregnação do sal contendo o metal em um material de grande área superficial (suporte) que posteriormente sofre calcinação, onde ocorre a fixação de catalisadores sobre a área do suporte (CIOLA, 1981).

Quando em contato com o catalisador com alta área superficial, a razão de aumento da velocidade de reação é proporcional a essa área, contanto que as restrições de transporte das moléculas dos reagentes sejam insignificantes.

Quando uma molécula ou átomo entra em contato com a superfície, eles podem se combinar e formar uma ligação (ou mais) química, que é chamado quimissorção. Alternativamente, sua adsorção pode efetuar-se fisicamente, com forças de interação fracas. Esse processo é chamado adsorção física ou fisissorção (GATES, 1992).

A superfície dos catalisadores não é uniforme. As reações ocorrem em locais específicos da superfície, os chamados centros ativos. A reação catalítica envolve a adsorção transitória de um ou mais reagentes na superfície do catalisador, rearranjo das ligações e dessorção dos produtos. As teorias geométricas procuram explicar a catálise com base na correspondência entre a configuração geométrica dos centros ativos e a configuração dos átomos nos reagentes. As teorias eletrônicas procuram relacionar a atividade catalítica com as propriedades eletrônicas dos catalisadores. Com essas interpretações de natureza física, as teorias químicas visualizam o catalisador como um intermediário que forma com os reagentes um complexo de superfície instável e transitório, que por decomposição origina os produtos e regenera o catalisador (MA, *et al.*, 2001).

2.2. Os catalisadores para fins propulsivos

Atualmente, os catalisadores de Ir suportados sobre alumina são utilizados para micropropulsão, por serem os mais ativos na decomposição de hidrazina.

Até o ano de 2002, o melhor catalisador de Ir/Al₂O₃ (com fins propulsivos) foi o Shell 405, um catalisador desenvolvido há várias décadas

nos Estados Unidos pela Shell Chemical Inc. O desenvolvimento deste representou um verdadeiro marco tecnológico no emprego da hidrazina em sistemas micropropulsivos utilizados em satélites.

O Shell 405 é constituído de uma alumina porosa, impregnada com um teor de metal de aproximadamente 30%. Uma distribuição uniforme do metal sobre a superfície do suporte é obtida devido ao método empregado na preparação do catalisador, que consiste de cerca de vinte impregnações com solução precursora de Ir (H_2IrCl_6), intercaladas por secagens ao ar, com uma redução sob fluxo de hidrogênio no final do processo. As partículas metálicas depositadas sobre o suporte apresentam diâmetros médios de 2nm, estando uniformemente separadas umas das outras num raio médio de 5nm e sendo resistentes à sinterização (ARMSTRONG, *et al.*, 1978).

Segundo Armstrong, este tipo de catalisador é o único capaz de decompor espontaneamente a hidrazina no estado líquido e a baixa temperatura (275K), de maneira reprodutível. Em particular, a capacidade de decompor a hidrazina a baixas temperaturas é de extrema importância, no caso do sistema de aquecimento do satélite apresentar problemas ou mesmo ficar inoperante (ARMSTRONG, *et al.*, 1978a).

Tais propriedades fazem com que sistemas monopropelentes de hidrazina operados com catalisadores de Ir/ Al_2O_3 sejam extremamente simples e apresentem alto grau de confiabilidade, quando comparados a sistemas bipropelentes. Nestes, as reações ocorrem entre compostos fortemente oxidantes e redutores, os quais são chamados de pares hipergólicos, de mais difícil controle.

Os primeiros catalisadores de Ir/ Al_2O_3 foram desenvolvidos pela Shell para atender especificações de emprego modestas, ou seja, permitir 10 partidas a frio (sem necessidade de pré-aquecimento do leito catalítico), disparos de 50 a 180 segundos de duração e tempo de resposta à injeção da hidrazina de 100ms (SCHMIDT, 1984).

Posteriormente, o catalisador Shell 405 ABSG foi aperfeiçoado, sendo que o seu suporte (alumina RA-1) foi calcinado e previamente submetido a

impactos sob fluxo de ar ou água (ARMSTRONG, *et al.*, 1978a). Este catalisador permite centenas de partidas a frio (293K) sem significativa degradação mecânica (pelo menos para 100 partidas a frio), milhares de pulsos com partidas a quente (373K), tempo de resposta do início da decomposição da hidrazina menor que 10ms e tiros contínuos de várias horas (SCHMIDT, 1984).

Após 2.002, a Shell deixou de produzir o catalisador, transferindo a tecnologia de produção para a empresa Aerojet. A mesma o renomeou para S-405 e declarou que as características do S-405 seriam idênticas às do Shell 405. (GOTO, *et al.*, 2004).

Uma série de catalisadores Ir/Al₂O₃ também foram desenvolvidos pelos franceses e foi denominada CNESRO. Dentre estes, o material CNESRO III apresentou um bom desempenho em testes realizados em propulsores de 3,3N de empuxo (PFEFFER, 1976); tendo sido empregado durante 145.000s de funcionamento, com 380.000 pulsos quentes e 447 partidas a frio. Este catalisador foi preparado através de três impregnações sucessivas com solução de H₂IrCl₆, cada uma delas seguida de secagem e redução. Tal método de preparação se diferencia daquele do CNESRO I, preparado por coprecipitação de Al(OH)₃ e Ir(OH)₄, o qual não apresentou bons resultados (JOFRE, 2008).

Os alemães também procuraram desenvolver catalisadores similares ao Shell 405 (HARTUNG, 1974), (SCHMIDT, 1984). O catalisador alemão produzido pela Kalichimie AG, denominado de KC12G, apresentou um bom desempenho em propulsores de 2N, sendo que a instabilidade de pressão de câmara variou de 4% a 7% após 200 partidas a frio. Resultados de testes de laboratório mostraram que este catalisador apresentou valores de área específica total, volume de poros e resistência mecânica similar aos do Shell 405.

Goto e colaboradores fizeram um estudo comparativo entre os catalisadores Shell 405, S-405 e o KC12GA produzido pela Solvay, Bélgica. Até 2002, a Agência Aeroespacial Japonesa utilizou o catalisador Shell 405 em

seus satélites quando a Shell cessou a sua produção e transferiu a tecnologia de fabricação para a Aerojet, conforme dito anteriormente. Apesar de ser declarado que as características dos catalisadores permaneceriam idênticas, o programa de transferência demoraria no mínimo seis meses. Por isso, houve a necessidade de se buscar no mercado, alternativas de catalisadores para o lançamento dos satélites SELENE e WINDS. Antes de conduzi-los aos testes nos propulsores, foram avaliadas as propriedades físicas dos mesmos como: superfície dos grânulos por MEV, o teor de Ir, diâmetro médio das partículas metálicas, volume de microporos, área específica e área metálica; os quais apresentaram propriedades semelhantes (GOTO, *et al.*, 2004).

Os testes em propulsores de 4N e 20N mostraram que o catalisador KC12GA é apropriado para suas missões; inclusive nos propulsores de 4N, o catalisador apresentou um impulso total acima de 300N.s, enquanto que o impulso total do Shell 405 foi abaixo de 300N.s, comprovando que o KC12GA possui um tempo de vida maior que o Shell 405; e nos propulsores de 1N, não houve diferenças significativas entre os catalisadores.

A preparação inicial dos catalisadores Ir/Al₂O₃ no LCP/INPE seguiu basicamente o método desenvolvido pelos franceses, graças às informações do Professor Guy Pannetier dadas ao Instituto em visita realizada no ano de 1983.

Para esta metodologia, foram utilizadas três impregnações com solução de H₂IrCl₆, cada uma delas seguida por secagem e redução sob H₂.

O primeiro catalisador inteiramente nacional foi preparado em 1987 pelo grupo de Catálise do LCP/INPE, denominado 20/SJ/04, empregando-se uma alumina desenvolvida no LCP/INPE.

Os resultados da caracterização físico-química desse catalisador indicaram uma grande semelhança com o material S-405, no que tange à sua área específica total, área metálica específica, tamanho médio das partículas de irídio e dispersão metálica. Como principal diferença, os estudos com MEV revelaram um menor grau de cristalinidade da alumina utilizada como suporte. Segundo os autores, faltava ainda o principal teste de comparação: o emprego

do catalisador em micropropulsor, com a reação de decomposição da hidrazina.

Os testes de qualificação e comparação com o catalisador S-405 foram realizados no Laboratório de Integração e Testes (LIT), do INPE em São José dos Campos - SP, em câmara de vácuo projetada para simular as condições existentes no espaço. O catalisador 20/SJ/04, após 6 partidas a frio, apresentou altos picos de pressão de câmara e provocou entupimento no micropropulsor. Foi também constatada uma grande perda de massa catalítica (cerca de 31,8%), muito superior à do S-405 (cerca de 6,3%), o que levou à formação de um importante espaço vazio no leito do catalisador. Contudo, a instabilidade de pressão de câmara, quando de partidas a quente (cerca de 120°C), foi similar à do S-405, enquanto o micropropulsor operou satisfatoriamente.

Desses resultados preliminares concluiu-se que o principal fator que leva o catalisador a apresentar bom desempenho é a excelência das propriedades mecânicas e térmicas do suporte alumina.

A alumina RA-1, produzida pela empresa Reynolds e empregada na preparação do catalisador americano S-405, apresenta tais propriedades, que garantem seu ótimo desempenho, principalmente nas partidas a frio.

Na preparação de um catalisador destinado a um propulsor de 100N para atender uma solicitação do Grupo de Propulsão do INPE de São José dos Campos, foi utilizado outro tipo de alumina, desenvolvida por Rodrigues com a colaboração do CENPES. Os resultados obtidos durante os testes de avaliação do catalisador e do propulsor foram bastante animadores, conseguindo-se uma boa estabilidade de pressão de câmara durante os disparos realizados com partidas a 120°C.

A obtenção de uma alumina com altas resistências mecânicas e térmicas foi fruto do trabalho desenvolvido por Rodrigues no LCP/INPE, a qual permitiu a homologação de um sistema propulsivo inteiramente nacional, em parceria com a empresa Fibraforte (RODRIGUES, *et al.*, 1987).

Os catalisadores Ir/Al₂O₃ continuam sendo o melhor para aplicações em micropropulsão de satélites, principalmente pelas excelentes características do seu suporte alumina, que apresenta ótima cristalinidade e altas resistências mecânica e térmica sob as drásticas condições na decomposição da hidrazina.

2.3. Catalisadores bimetálicos a base de Ir e Ru

A patente da Shell apresentada por Armstrong contém um exemplo de catalisador bimetálico constituído de irídio e rutênio, e sugere que os teores atômicos de irídio variem entre 30 e 80%. Armstrong e colaboradores são os depositários da patente americana que originou o catalisador Shell 405 (ARMSTRONG, *et al.*, 1978).

Segundo a patente, os metais devem ser introduzidos até regiões mais profundas dos poros, em quantidades de metal cada vez maiores de modo a recobrir toda a superfície do suporte. Assim, obtém-se uma camada externa de metal com cerca de 0,1 - 0,5mm de espessura. Os resultados de testes em micropropulsor mostraram que tais catalisadores bimetálicos são bastante eficientes na decomposição de hidrazina em propulsores.

Cruz estudou catalisadores Ir/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ com teores metálicos totais compreendidos entre 2,0 e 18,0% em peso utilizando o método de impregnações sucessivas para preparação, intercaladas por tratamento de redução sob H₂, sendo que no caso dos catalisadores bimetálicos o Ir foi sempre o primeiro metal a ser depositado. Através de estudos de descloração dos sólidos, realizados por condutimetria, o autor constatou que, após tratamento de redução a 678K por 4h, os catalisadores de Ir/Al₂O₃ com teores metálicos de até 3% apresentavam-se parcialmente reduzidos, enquanto os catalisadores de Ru/Al₂O₃ mostraram ser de redução mais difícil. No caso dos bimetálicos, somente os materiais com 18% de metal se mostraram bem desclorados. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão de ultra alta resolução mostraram que a dispersão do Ir é bem superior à do Ru nos sólidos monometálicos. Análises realizadas por EDX evidenciaram uma discrepância entre os resultados obtidos de razão atômica Ru/Ir na superfície do catalisador e os valores teóricos impregnados. Esta diferença diminuiu à

medida que cresceu o teor metálico impregnado. Dentre as quatro séries de catalisadores bimetálicos estudadas, formados por sólidos contendo teores totais de 2, 4, 10 e 18% de metal, tendo-se em cada série razões mássicas de Ir/Ru iguais a 3/1, 1/1 e 1/3, apenas as duas séries de mais baixo teor metálico não apresentaram indícios da existência de interação entre os dois metais. Tal informação tem por base os resultados catalíticos obtidos na reação de hidrogenação do benzeno, que para essas duas séries apresentaram uma relação linear entre a velocidade específica da reação e a razão metálica Ir/Ru, comportamento este semelhante ao de uma mistura física dos respectivos catalisadores monometálicos. Já para a série de 10%, dois catalisadores bimetálicos apresentaram ganhos expressivos de atividade, enquanto todos os sistemas da série de 18% apresentaram significativos aumentos de atividade, quando comparados aos monometálicos de igual teor. Cruz concluiu que somente os catalisadores com teores de Ir superiores a 4% apresentaram uma redução completa desse metal, o qual adsorveria os complexos de Ru adicionados ao sólido na impregnação sucessiva deste segundo elemento, levando à formação de partículas bimetálicas onde pode ocorrer uma interação eletrônica entre os dois metais (CRUZ, 1992).

Catalisadores de Ir-Ru suportados em SiO₂ pelo método da coimpregnação foram preparados, e o desempenho catalítico desses materiais na reação de transformação do gás de síntese (razão molar CO:H₂:ar igual a 3:6:1) foram estudados por Hamada e colaboradores. Os testes catalíticos foram efetuados em reator tubular de aço inoxidável, a temperaturas entre 553K e 573K e pressão total de 5kPa. Os autores observaram que o aumento do teor de Ru no catalisador, elevou a conversão de CO e a seletividade em hidrocarbonetos C₂ a C₅, embora houvesse um decréscimo na seletividade em metanol. Para a razão molar Ru/(Ru+Ir) igual a 1/4, a reação apresentou a maior seletividade para produção de compostos C₂ oxigenados, principalmente o etanol. A adição de Li ao catalisador bimetálico provocou um aumento na atividade e na seletividade em compostos C₂ oxigenados (HAMADA, *et al.*, 1984).

Utilizando o mesmo catalisador citado anteriormente para a reação de hidrogenólise do n-butano, Hamada apresentou os resultados de quimissorção

de H₂, que revelaram um aumento da quantidade de metal exposto na superfície, quando o teor de Ru no catalisador bimetálico foi diminuído. (HAMADA, 1986). Ao mesmo tempo, o autor concluiu que a composição da superfície das partículas bimetálicas era homogênea e igual aquela no interior das mesmas, com base nos resultados das análises realizadas com IV (infravermelho), RTP e DTP de CO quimissorvid. Na referida reação, o catalisador monometálico de Ru foi cerca de três vezes mais ativo do que o de Ir, havendo um decréscimo de atividade com a elevação do teor de Ir nos catalisadores bimetálicos. Esses resultados foram interpretados com base na formação de grandes partículas de rutênio, necessárias à reação de hidrogenólise (sensível à estrutura), supondo-se que o Ir poderia estar atuando como um inerte.

Hamada e colaboradores complementaram a caracterização dos catalisadores de Ir/SiO₂, Ru/SiO₂ e Ir-Ru/SiO₂, através das técnicas de DRX e EXAFS. As raias de difração de raios-X dos catalisadores bimetálicos foram muito largas, indicando a presença de "clusters" metálicos menores que 2 nm. Os resultados obtidos por EXAFS mostraram que as partículas metálicas no sistema Ru/SiO₂ são menores do que no sólido Ir/SiO₂. No caso dos sistemas bimetálicos, a referida técnica possibilitou as observações seguintes: os valores das distâncias Ru-Ru e Ir-Ru são praticamente iguais, mas diferentes da distância Ir-Ir; existe a presença de duas fases metálicas diferentes, sendo uma de Ir puro e a outra liga Ir-Ru; o tamanho das partículas bimetálicas é menor do que o das de Ir; o número de átomos de Ru que circundam os de Ir é maior do que o da situação inversa, indicando que a superfície da liga é mais rica em Ru do que o interior da partícula bimetálica. A partir dessas observações, os autores propuseram que duas situações podem estar ocorrendo: a coexistência de partículas de Ir separado e de liga Ir-Ru, ou existência de uma segregação da liga Ir-Ru na superfície de partículas de Ir. (HAMADA, *et al.*, 1986). A última hipótese foi escolhida como sendo a mais provável, pois Sugi, utilizando catalisadores bimetálicos na reação de hidrogenação de CO, concluíram que Ir e Ru estavam homogeneamente misturados na superfície, não havendo segregação de fases (SUGI, *et al.*, 1984).

Finalmente, Hamada e colaboradores observaram, a partir de medidas de absorção de ressonância limiar da banda LIII do Ir, que este metal é mais

deficiente em elétrons nos catalisadores Ir/SiO₂ e Ir-Ru/SiO₂ do que no respectivo sólido mássico. Um aspecto que permaneceu incompreensível foi o fato de que tal deficiência eletrônica do Ir não é afetada pela adição do Ru ao sistema Ir/SiO₂.

Saymeh estudou catalisadores bimetálicos preparados a partir de soluções precursoras metálicas de IrCl₃.3H₂O e RuCl₃.3H₂O e utilizou como suporte a sílica Cab-O-Sil M-5 (200m²/g), com diâmetro médio de poros de 14nm. A sílica foi impregnada com determinado volume de solução e colocado em um dessecador à vácuo para secagem, a temperatura ambiente, por vários dias. O teor total de metal impregnado foi sempre de 0,3mmol de metal/g catalisador, sendo que foram preparados catalisadores de Ir, Ru e Ir/Ru com as seguintes razões atômicas Ir/Ru: 75/25, 40/60, 25/75 e 10/90. Para efeito de comparação, também foram preparadas misturas mecânicas de catalisadores com as seguintes razões atômicas: 25/75, 50/50 e 75/25 de Ir/Ru, a partir de catalisadores monometálicos reduzidos. Os sólidos foram aquecidos sob fluxo de He (25ml/min) a 304K por meia hora, sendo então aumentada esta temperatura até 673K, à uma taxa de 10K/min, e mantida neste patamar por 3h. Posteriormente, os catalisadores foram submetidos a um fluxo de He (25cm³/min) a 723K e então resfriados até a temperatura ambiente. Antecedendo as medidas de quimissorção, foi realizado o mesmo pré-tratamento descrito anteriormente. O autor caracterizou os catalisadores bimetálicos através de medidas de dispersão (quimissorção de CO) e de composição da superfície (baseadas na diferença da estequiometria de titulação O₂-CO). Os resultados obtidos mostraram que não ocorreu enriquecimento de um dos metais na superfície, e que a dispersão metálica diminuiu quando aumentou o teor de Ru impregnado. O autor obteve resultados de medidas de atividade dos catalisadores nas reações de oxidação catalítica de CO e hidrogenação de CO, sugerindo que houve a formação de verdadeiros “clusters” bimetálicos na superfície dos sólidos. Ainda, resultados de frequência de rotação para a reação de hidrogenação de CO, na temperatura de 498K, indicaram que houve um decréscimo nesta velocidade, quando aumentou a concentração de Ir na superfície, chegando ao valor zero, quando esta composição foi superior a 45%. Já no caso de catalisadores

bimetálicos preparados por mistura física, houve uma variação linear desta frequência de rotação com a variação da composição superficial de Ru. A análise dos resultados de frequência de rotação para a reação de oxidação de CO mostrou valores muito mais elevados para os sólidos bimetálicos quando comparados com os obtidos para os monometálicos, ou seja, a frequência de rotação obtida variou de forma não linear com a variação da composição superficial. Segundo o autor, esses resultados reforçam a proposição de que realmente foram formados sítios bimetálicos na superfície do catalisador, sendo tal hipótese também confirmada por medidas de adsorção de CO (SAYMEH, 1986).

Soares Neto e colaboradores prepararam catalisadores de Ir/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃, com teores totais de metais de 30%, pelos métodos de impregnação incipiente e co-impregnação, e foram testados em micropropulsores de 2N. O desempenho dos catalisadores foi comparado com a do catalisador comercial Shell 405 (30% Ir/Al₂O₃). A alumina utilizada para preparação dos catalisadores foi preparada no INPE de Cachoeira Paulista. O catalisador Ir/Al₂O₃ foi preparado pelo método de impregnação incipiente, utilizando 3 impregnações, utilizando como precursor da fase ativa do metal uma solução de H₂Ir₂O₃ com uma acidez de 0,6N. Já o catalisador Ru/Al₂O₃ foi preparado da mesma forma que o anterior, utilizando como precursor RuCl₃ com uma acidez de 0,22N. Para a preparação dos catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃, dois métodos diferentes foram utilizados:

- pelo método de impregnação incipiente foram preparados uma série de catalisadores com 30% de metal, nas proporções em massa de Ir/Ru de 2/1, 1/1 e 1/2, sempre com o metal Ir depositado primeiramente e H₂IrCl₆ (0,6N acidez livre) e RuCl₃ (0,22N acidez livre) como soluções precursoras;
- método de co-impregnação, onde os mesmos materiais são produzidos, utilizando a mesma metodologia, precursores, mas a diferença é que os metais foram introduzidos simultaneamente em três impregnações consecutivas.

Os catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de gravimetria, adsorção de N₂, porosimetria de Hg, adsorção de H₂ irreversível e MET. Os resultados obtidos por quimissorção de H₂ mostram claramente que o metal Ru é muito menos disperso do que o Ir. Mesmo nos catalisadores bimetálicos, à medida que aumenta o conteúdo de Ru, a dispersão diminui. No cálculo dos diâmetros médios de partículas, pode ser visto que as partículas de Ru são cerca de 60% maior do que as partículas de Ir. Os testes no micropropulsor de 2N foram realizados seguindo a mesma sequência para todos os catalisadores e foi observado que os catalisadores de Ru apresentaram uma degradação de 50% mais rápida e uma instabilidade mecânica mais elevada na decomposição da hidrazina. Ao mesmo tempo, demonstra que seu desempenho é compatível com a sua aplicação em curtos períodos de tempo onde se requer uma grande quantidade de catalisador a um custo consideravelmente menor do que os catalisadores comerciais Ir/Al₂O₃ (SOARES NETO, *et al.*, 2003b).

Soares Neto e colaboradores também prepararam catalisadores Ir/Al₂O₃, Ru/Al₂O₃, e Ir-Ru/Al₂O₃ com teores metálicos totais de 30% em massa pelo método de impregnação incipiente. Catalisadores de Ir/Al₂O₃ foram preparados com três impregnações. Como precursor metálico da fase ativa, foi utilizado H₂IrCl₆ (Engelhard Co., França, 99,99%) dissolvido em água deionizada com uma acidez livre de 0,6N de HCl. Após cada impregnação, o material foi secado sob vácuo primário a 298K por 1h, colocado em estufa a 423K durante 12h, e em seguida, reduzido sob H₂ durante 4h de fluxo a 673K. Catalisadores Ru/Al₂O₃, 30% de catalisador (w/w) foi preparado pelo mesmo método descrito acima, utilizando RuCl₃ (Engelhard Co.) como precursor metálico com uma acidez livre de 0,22N em termos de HCl. Para o catalisador bimetálico, dois métodos diferentes foram empregados na preparação de catalisador Ir-Ru/Al₂O₃ com 30% em massa de catalisadores bimetálicos: impregnações sucessivas, com soluções aquosas de H₂IrCl₆ (0,6N HCl) e RuCl₃ (0,22N HCl), sendo o Ir o primeiro metal a ser depositado. Uma segunda série de catalisadores com teores metálicos de 30% em massa foi preparada pelo método da co-impregnação. Aqui, os mesmos precursores e tratamentos do método de impregnação sucessivas foram utilizados. A caracterização destes materiais, antes e após a sua aplicação na decomposição de hidrazina em um

micropropulsor, foram realizadas por técnicas de medição de volume específico da área de superfície, distribuição do tamanho dos poros, quimissorção de H₂, MET e análise química. Uma diminuição média de 11% na área de superfície foi observada, independente da composição do catalisador.

O volume total dos poros específico manteve-se inalterado, porque a redução de volume nos diâmetros de dimensão compreendida entre 1,0 e 10nm foi compensada pelo aumento na gama de tamanhos nos diâmetros entre 10 e 100nm. Uma redução da quantidade de H₂ adsorvido sobre o catalisador Ir/Al₂O₃ pode ser explicado pela perda de metal através de erosão, bem como pela sua oclusão parcial dentro dos poros do suporte de alumina. Por outro lado, os catalisadores contendo Ru mostraram um aumento na quantidade de H₂ quimissorvido, atribuída a uma redução mais completa do presente material após a decomposição da hidrazina, apesar das perdas por erosão e oclusão. Tais observações foram confirmadas por MET, que mostrou uma grande estabilidade nas distribuições dos tamanhos de partículas metálicas em todos os catalisadores (SOARES NETO, *et al.*, 2003).

2.4. Catalisadores monometálicos a base de Ru

Wu e colaboradores prepararam catalisadores Ru/SiO₂ a partir de RuCl₃.3H₂O, os quais continham cloro residual mesmo após tratamento de redução sob fluxo de hidrogênio, cuja quantidade foi determinada por fluorescência de raios-X. Estudos de quimissorção de H₂, tanto pelo método volumétrico como por RMN, indicaram uma redução na capacidade de adsorção de H₂ associada à presença do cloro residual, que pode ser eficientemente removido dos sólidos por sucessivas lavagens com água quente. A diminuição da capacidade de quimissorção com o aumento da cobertura de cloro levou a crer que se pode bloquear (envenenar) completamente a superfície de Ru, com uma cobertura superficial de aproximadamente 76% pelo cloro. O efeito do cloro residual, observado pelo deslocamento do pico de ressonância relativo à adsorção de hidrogênio no Ru, bem como pelas mudanças no tempo de relaxamento, indica uma interação eletrônica entre as espécies cloro e o Ru de superfície, que pode resultar num enfraquecimento da ligação H-Ru. Tal efeito pode conduzir a um aumento da

razão H₂ adsorvido reversivelmente e adsorvido irreversivelmente. Os autores propuseram que a diminuição da capacidade de quimissorção do H₂ pelo Ru, devida ao cloro, envolve o bloqueio físico de sítios e também pequenas interações eletrônicas entre os átomos de cloro e de Ru, aos quais o cloro estaria ligado diretamente (WU, *et al.*, 1992).

Reys e colaboradores estudaram a influência do suporte nas propriedades superficiais e atividade catalítica de catalisadores de rutênio. Os catalisadores foram preparados usando precursores Ru(acac)₃ (acetil acetato de rutênio III) com três diferentes suportes: Al₂O₃, TiO₂ e SiO₂. Os catalisadores foram preparados pela impregnação do suporte com uma solução de Ru(acac)₃, tendo tolueno como solvente, na temperatura ambiente. Os catalisadores impregnados foram drenados por uma noite a 393K e então calcinados a 573K ou 673K, e finalmente reduzidos a 773K. Os autores ressaltam a influência do tamanho de partícula no desempenho catalítico, sendo destacado também o efeito da temperatura de calcinação. Os autores observaram que os catalisadores suportados em Al₂O₃ tiveram uma grande dispersão, enquanto os suportados em SiO₂ tiveram uma baixa dispersão. Eles sugeriram que a dispersão pode ser explicada em termos de força de interação metal-suporte. Para todos os catalisadores a elevada temperatura de calcinação induz a migração das espécies de RuO₂, levando a partículas de Ru sinterizadas. O diâmetro de partículas para o Ru suportado em alumina foi de 3,3nm para o catalisador calcinado a 573K e de 5,7nm para o calcinado a 673K (REYS, *et al.*, 1997).

Catalisadores Ru/Al₂O₃ contendo 5% em massa de Ru foram preparados por Mazzieri e colaboradores. O precursor metálico utilizado foi o RuCl₃ na concentração adequada para obter os catalisadores na concentração desejada, e o método empregado foi o da impregnação incipiente. A caracterização foi feita através das técnicas de quimissorção de H₂, RTP (redução à temperatura programada) e XPS (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X). Os catalisadores foram reduzidos sob fluxo de hidrogênio a 400°C por diferentes períodos, com a finalidade de investigar a influência do tempo de redução nas propriedades catalíticas. A dispersão metálica medida por quimissorção de H₂ variou cerca de 10% com o aumento

do tempo de redução de 3 a 6 horas. Por XPS, foi visto nas amostras reduzidas por 3 horas, Ru⁰ e duas espécies de Ru eletro-deficientes (amostras com baixo e alto estado de oxidação, respectivamente). As amostras reduzidas por 6 horas não apresentaram picos correspondentes aos maiores estados de oxidação do Ru, indicando que esta última espécie é mais facilmente reduzida que as espécies menos eletro-deficientes. Isto significa que as espécies mais eletro-deficientes necessitam de mais de 3 horas para serem completamente eliminadas. A razão atômica Ru⁰/Ru^{+δ} aumenta proporcionalmente com o tempo de redução, no entanto, mesmo após 6 horas uma pequena percentagem de Ru^{+δ} ainda permanece (MAZZIERI, *et al.*, 2002).

Prosseguindo com o estudo, Mazzieri e colaboradores prepararam catalisadores Ru/Al₂O₃ contendo 4% em massa de Ru. O precursor metálico utilizado foi o RuCl₃ e o método empregado foi o da impregnação incipiente. Os materiais foram caracterizados pelas técnicas de quimissorção de H₂, RTP, FTIR e XPS. Após a impregnação, os catalisadores foram divididos em cinco lotes e cada um foi submetido a um tratamento térmico diferente, como:

- calcinação a 500°C/3h;
- calcinação a 500°C/3h seguido de lavagem com solução NH₄OH;
- redução a 400°C/6h;
- calcinação a 500°C/3h seguido de redução a 400°C/6h; e
- calcinação a 500°C/6h seguido de lavagem com solução de NH₄OH e posterior redução a 400°C/6h.

Observou-se um decréscimo na razão atômica Cl/Al após calcinação seguida ou não de redução, e este decréscimo foi maior ainda após lavagem com solução de amônia. A etapa de redução foi mais efetiva na eliminação do cloro quando comparada com a calcinação, mas apesar disto, o cloro não foi completamente eliminado em nenhum dos lotes. Os catalisadores calcinados apresentam dispersões cerca de 4 vezes menores que os catalisadores reduzidos. Como consequências dos diferentes tratamentos térmicos após a impregnação, várias espécies de Ru com diferentes estados de oxidação aparecem nos catalisadores: Ru⁰, RuCl₃, óxidos e oxicloretos de Ru. O tratamento de calcinação, lavagem com amônia seguida de redução foi mais

eficaz na obtenção da espécie Ru^0 quando comparado com os outros tratamentos térmicos apresentados neste trabalho, mas mesmo assim ainda não foi encontrada uma grande quantidade de oxicloretos de Ru (MAZZIERI, *et al.*, 2003).

Lin e colaboradores prepararam catalisadores de Ru isento de cloro residual através da redução do RuCl_3 por hidrazina para uso em síntese da amônia. O suporte alumina foi impregnado com $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa na temperatura ambiente. Após secagem a 393K por 3 horas, os catalisadores foram colocados sob agitação em uma solução de 0,1M de KOH com diferentes concentrações de hidrazina. Os catalisadores foram caracterizados por MET, difração de raios-X e quimissorção de CO. Foi observada maior atividade nos catalisadores preparados por redução com hidrazina do que nos catalisadores reduzidos com H_2 . O tamanho de partícula e a dispersão do catalisador, reduzido com hidrazina, foram dependentes da razão molar hidrazina/rutênio, influenciando assim a atividade do catalisador $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. O catalisador mais promissor foi obtido quando a razão hidrazina/rutênio (mol/mol) ficou na faixa de 1 a 3. Observações desse estudo sugerem que a redução com hidrazina é mais interessante que o método de redução com H_2 e poderia ser usada para a preparação de catalisador de Ru suportado sobre óxidos livre de cloro (LIN, *et al.*, 2007).

Lin e seus colaboradores, em outro trabalho, concentraram-se nos estudos de composição, propriedades físico-químicas, dessorção à temperatura programada de H_2 (H_2 -TPD) e efeito do cloro em catalisadores preparados por tratamentos de redução com H_2 e com hidrazina, para compreender mais sobre o efeito dos diferentes métodos de redução. Para tanto, uma série de catalisadores de Ru suportados em alumina, preparados por redução com H_2 ou com hidrazina, foram caracterizados por adsorção de N_2 , difração de raios-X, fluorescência de raios-X, quimissorção de CO, e H_2 -TPD. Uma primeira série de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram impregnadas com uma solução aquosa do precursor metálico RuCl_3 , onde a mistura foi agitada durante 10 minutos a temperatura ambiente em uma solução de KOH 0,1mol/L com hidrazina, aquecidas a 80-90°C, filtradas e lavadas com água destilada até sua total neutralidade quanto aos íons cloretos presentes na solução de lavagem;

estes catalisadores foram chamados de Ru/Al₂O₃ (h). Ru/Al₂O₃ (H) foram obtidos por redução com H₂ a 450°C durante 4 horas. Uma parte desse catalisador foi separada e a outra parte, lavada com água destilada até o desaparecimento do cloro residual na água de lavagem Ru/Al₂O₃ (H+W).

O teor de cloro permaneceu alto nos catalisadores submetidos a redução com H₂. Mesmo as amostras sendo lavadas com água destilada e prolongando o tempo de redução, não foi possível remover completamente o cloro residual. Em contrapartida, a maior parte do cloro pôde ser facilmente removida pela redução com hidrazina em solução básica. Na caracterização por H₂-TPD, três picos principais em torno de 150°C, 375°C e 650°C foram observados nos catalisadores Ru/Al₂O₃ reduzidos com H₂ que apresentaram alto teor de cloro residual. Um pico em torno de 240°C foi suprimido nestes catalisadores devido ao alto teor de cloro, mas foi observado nos perfis das amostras de catalisadores reduzidos com hidrazina Ru/Al₂O₃ (h) e nos catalisadores lavados com água após procedimento de redução Ru/Al₂O₃ (H+W). Os picos de dessorção observados em temperaturas abaixo de 500°C foram relativos à dissociação do H₂ adsorvido e o fenômeno do “spillover” do H₂ simultaneamente, já o pico observado em temperaturas acima de 500°C foi causado pelo “spillover” do H₂ localizado no suporte, que foi estabilizado pelos grupos hidroxilas na superfície da alumina (LIN, *et al.*, 2008).

Jofre preparou catalisadores Ir/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ com teores metálicos próximos a 30% em peso, preparados em vinte etapas de impregnação utilizando-se uma alumina sintetizada no LCP/INPE como suporte. Os catalisadores de Ir e Ir-Ru foram preparados a partir de soluções contendo precursores metálicos clorados pelo método de impregnação incipiente. Os catalisadores de Ru foram preparados a partir de dois precursores metálicos: um clorado e um não clorado. Neste caso, o catalisador originado do precursor clorado foi preparado por impregnação incipiente, enquanto que o catalisador originado do precursor não clorado foi preparado pelo método de impregnação por excesso de volume. Todos os catalisadores foram caracterizados antes e depois dos testes em micropropulsor pelas técnicas de absorção atômica para a determinação do teor metálico; fisissorção de N₂, para determinações de área específica e distribuição do volume de

mesoporos; quimissorção de H_2 e MET, para determinações da dispersão e do diâmetro médio das partículas metálicas (d_{QH} e d_{MET}). Os catalisadores foram testados na reação de decomposição de hidrazina em micropropulsor de empuxo 5N e comparados com o catalisador comercial S-405. O autor atribuiu que catalisadores contendo Ir apresentaram desempenho similar ao catalisador comercial, já os catalisadores Ru/Al_2O_3 e $Ir-Ru/Al_2O_3$ poderiam ser empregados em micropropulsores de satélites em missões envolvendo um único acionamento contínuo de longa duração, com partidas a quente (JOFRE, 2008).

Faita Rodrigues estudou os efeitos da morfologia do suporte notadamente do diâmetro da partícula e da área específica, de catalisadores de Ru/Al_2O_3 e Ru/Nb_2O_5 destinados a reação de hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida. Para tanto, catalisadores de Ru/Al_2O_3 e Ru/Nb_2O_5 foram preparados através de impregnação incipiente, a partir de uma solução aquosa do precursor $RuCl_3 \cdot xH_2O$, empregando-se os respectivos suportes com granulometrias e áreas específicas diversas. Os sólidos obtidos foram caracterizados através das técnicas Distribuição do Tamanho de Partícula, Difração de Raios-X, Adsorção de N_2 (método B.E.T.), MET com Microsonda para Análise Espectrométrica de Raios-X e RTP. Os desempenhos catalíticos foram avaliados na reação de hidrogenação do benzeno. A reação foi conduzida sob pressão constante de 5,0MPa de H_2 e a temperatura de 373K, em meio reacional trifásico contendo água. Durante o processo de redução dos catalisadores, os resultados obtidos indicaram que a diminuição do diâmetro médio de partícula e o aumento da área específica do catalisador facilitam a redução do metal, aparentemente mais difícil no caso do suporte de Nb_2O_5 com relação a alumina. As áreas específicas obtidas para os catalisadores de Ru/Al_2O_3 se revelaram muito próximas as dos respectivos suportes, evidenciando que a impregnação praticamente não modifica a área específica do suporte empregado, para as condições empregadas neste estudo (catalisadores com fração mássica de Ru em torno de 5%). Na hidrogenação parcial do benzeno, a diminuição do diâmetro médio de partícula aumentou o rendimento de cicloexeno para catalisadores de Ru/Al_2O_3 , de forma mais marcante para os catalisadores com menor área específica. Um aumento do

rendimento também se deu com a diminuição da área específica do catalisador, notadamente para conversões abaixo de 60% no caso dos catalisadores de Ru/Al₂O₃, e ao longo de toda a reação com Ru/Nb₂O₅. Quanto à natureza do suporte, o catalisador Ru/Al₂O₃ conduziu a rendimentos mais elevados que o catalisador de Ru/Nb₂O₅, para conversões de até 50%. Para conversões mais elevadas, a situação se inverte, tendo-se maiores rendimentos com Ru/Nb₂O₅. Em geral, a natureza do suporte parece ter pequena influência sobre o rendimento de cicloexeno ao longo da reação. Para as condições empregadas neste estudo, os resultados obtidos mostram que praticamente não há influência da natureza dos suportes Al₂O₃ e Nb₂O₅ sobre a seletividade de cicloexeno. No entanto, o aumento do diâmetro de partícula ou da área específica do suporte diminui o rendimento do produto desejado (FAITA RODRIGUES, 2008).

Okal examinou a interação do O₂ em catalisadores Ru/γ-Al₂O₃ com partículas de metal com tamanhos entre 1,0-16,0 nm em intervalos de temperatura compreendendo de 20-400°C. O catalisador foi preparado pelo método de impregnação incipiente utilizando uma solução de RuCl₃ como precursor metálico, reduzido sob fluxo de H₂ a 500°C durante 20h e apresentou um teor metálico de 10,8% em massa. Parte desse catalisador foi lavado várias vezes com água destilada quente para a remoção dos íons cloreto, e novamente reduzido sob fluxo de H₂ a 500°C durante 5 horas. A estrutura dos catalisadores contendo íons cloreto e após a eliminação destes foram caracterizadas através de Quimissorção de H₂ e O₂, Absorção de O₂, BET, DRX e MET. O autor mostrou que os íons cloreto presentes no catalisador diminuíram a capacidade da quimissorção de H₂ e O₂ sob o Ru e causou grande discrepância entre o tamanho de partícula calculado a partir da quimissorção de gás e de MET. Durante a avaliação de oxidação, após a eliminação dos íons cloreto nos catalisadores, a captação do O₂ (O/Ru razão = 1,50) foi maior do que nas amostras com grande quantidade de íons cloreto (O/Ru razão=1,34), indicando que a presença de cloreto inibe a oxidação no catalisador de rutênio Ru/Al₂O₃ (OKAL, 2009).

Hinckel e seus colaboradores compararam catalisadores de baixo custo de produção para decomposição da hidrazina em propulsores

monopropelentes de 35N de empuxo. Catalisador Ru/Al₂O₃ e um catalisador homogêneo, o carbeto de tungstênio foram testados. A sequência de testes incluíram modos de tiro pré-aquecidos e frios, pulsados e contínuos, em uma faixa de pressão de alimentação e ciclo de vida que excediam os pré-requisitos dos sistemas de controle de rolamento dos satélites. As características dos catalisadores antes e após os ensaios estão mostrados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Características dos catalisadores antes e após os ensaios

Propriedades texturais	Catalisadores antes dos testes		Catalisadores após os testes	
	Esferas/ <i>pellets</i>	Carbeto tungstênio	Esferas/ <i>pellets</i>	Carbeto tungstênio
Área específica (m ² /g)	93 / 103	70	81 / 73	22
Volume de poros (cm ³ /g)	0,15 / 0,16	0,09	0,15 / 0,16	0,04
Média diâmetro de poros (Å)	64 / 59	51	74 / 80	76

O motor de 35N foi projetado para operação na faixa de pressão de alimentação de 2,2MPa a 0,55MPa com impulso nominal de 35N em 2,2MPa na pressão de alimentação; a carga do leito catalítico é de 2,75-0,9g/m².s. A câmara catalítica desse motor deve ser preenchida por 2 camadas de catalisador com granulometrias diferentes. Dois ensaios foram realizados, onde no 1º ensaio, ambas as camadas foram carregadas com catalisador Ru/Al₂O₃ preparados com granulometrias diferentes; já no 2º ensaio, a primeira camada foi carregada com catalisador Ir/Al₂O₃ e a segunda camada com catalisador metálico de carbeto de tungstênio. O programa de ensaio contemplou 3 níveis de pressão: 2,2, 1,2 e 0,55MPa, e para cada nível foram realizados tiros no modo contínuo e pulsado. Um teste a frio foi realizado também como o último teste da sequência. Em ambos os ensaios, foram encontrados valores um pouco maiores do que o valor de referência (35N para uma pressão de alimentação de 2,2MPa). A razão para isso é que a queda de pressão do injetor e a queda de pressão catalítica foram inferiores aos valores de referência. A perda de massa para o carbeto de tungstênio foi desprezível, enquanto que, uma perda de 20% de massa no catalisador de Ru foi observada. O mecanismo responsável por essa perda ainda está sendo

investigada. Os autores concluíram que esses catalisadores podem reduzir significativamente o custo de produção para utilização em propulsores para controle de rolamentos de veículos lançadores, de maiores empuxos, que apresentam tempos de operações mais curtos (HINCKEL, *et al.*, 2009).

2.5. Análise química de catalisadores metálicos

Qi e colaboradores estudaram a determinação exata e precisa de elementos do grupo da platina (PGEs) em concentrações a nível de ppb em amostras geológicas. Os autores relataram um método analítico melhorado para a determinação de Pt, Pd, Ru, Ir e Rh a níveis sub-ppb por “Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ID-ICP-MS)”, através da fusão das amostras com peróxido do sódio em cadinhos de corundum. São combinadas a digestão ácida e a fusão com peróxido, e a solução contendo os elementos do grupo da platina é pré-concentrada usando a técnica da co-precipitação com Telúrio. A determinação limite para os elementos do grupo de platina está na faixa de 0.01–0.19 ng.g⁻¹ (QI, *et al.*, 2004).

Jofre fez uma adaptação do método citado acima para a caracterização dos teores metálicos dos catalisadores de Ir e Ir-Ru suportados em alumina preparados em seu trabalho. O método empregado para a digestão da amostra foi o de fusão dos catalisadores com peróxido de sódio em pó. Cerca de 100mg de catalisador foram moídos e misturados com peróxido de sódio em pó em cadinhos de curundum, na proporção de 1/8, respectivamente. A mistura foi levada à mufla a 973K por cinco minutos. Após a fusão, o material foi resfriado, e para finalizar a digestão, aproximadamente 15ml de ácido clorídrico P.A. foi adicionado lentamente, até a total solubilização da mistura. O material solubilizado foi transferido para um Becker e diluído em uma mistura de 100ml de HCl+H₂O (1/1). A solução foi levada à fervura em placa de aquecimento e deixada refluxando por 24 horas, até quase a sua secura. Após o resfriamento, adicionou-se se 25mL de HCl P.A., transferiu-se a mistura para um balão volumétrico de 250ml e completou-se com água deionizada até a marca. O teor de metal foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica.

2.6. O emprego da hidrazina em sistemas propulsivos

Como já mencionado anteriormente, a maior parte dos satélites em órbita utiliza um sistema micropropulsivo para operações de correção de órbita, controle de altitude e posicionamento (VIEIRA, *et al.*, 2005).

Motores monopropelentes são empregados nessas operações, cujo combustível é a hidrazina. O empuxo é gerado pela decomposição da hidrazina que, ao passar por um leito catalítico, produz gases quentes que são acelerados pelo bocal convergente-divergente do motor. A decomposição deste combustível ocorre espontaneamente pela ação do catalisador (SERRA JR, *et al.*, 2008).

A utilização da hidrazina em sistemas propulsivos advém da baixa energia de ativação da decomposição sobre catalisadores de metais suportados e da alta exotermicidade de sua decomposição, combinando duas propriedades importantes em aplicações espaciais: injeção de reagentes líquidos a temperatura ambiente e formação de produtos gasosos a alta temperatura ($> 1.000\text{K}$) em curto espaço de tempo ($< 1\text{s}$).

Na década de 40 o Jet Propulsion Laboratory (JPL) começou a estudar a hidrazina, N_2H_4 , e seu emprego como monopropelente líquido em micropropulsores corretores de atitude de satélite. Sendo a decomposição térmica da hidrazina lenta, mostrando resultados insatisfatórios, iniciaram-se então, estudos com materiais capazes de promover sua decomposição de forma catalítica. Um dos primeiros sólidos testados como catalisador na decomposição da hidrazina foi o Fe-Ni-Co/ Al_2O_3 , no entanto a reação só ocorre acima de 588K. Com esse catalisador, o uso da hidrazina mostrava-se viável em sistemas micropropulsivos, mas se restringia a partidas a quente. Tais restrições levaram o JPL a pesquisar novos materiais capazes de decompor a hidrazina a frio, na ordem de 290K. No entanto foi a Shell que nos anos 60 preparou o catalisador Shell 405. O fato deste catalisador permitir várias partidas a frio se torna a principal razão da opção do seu emprego em sistemas propulsivos (SANTOS, 1998).

Maurel e colaboradores desenvolveram trabalhos, visando comparar as atividades específicas de diversos metais de transição na decomposição de hidrazina em fase vapor. A ordem decrescente de atividade obtida, normalizada por grama de metal, foi Ir > Rh > Ni = Pt = Co = Ru > Pd = Ag = Cu. Além disso, esses autores também compararam a seletividade na reação de decomposição de hidrazina, admitindo que a decomposição pode ocorrer através de duas reações em paralelo:



A seletividade foi definida como a razão entre a velocidade da reação (2.1) e a soma das velocidades das duas reações. Pt, Pd e Rh apresentaram alta seletividade para a reação (2.1), enquanto Ir, Ru e os outros metais apresentaram alta seletividade para reação (2.2) (MAUREL, *et al.*, 1974).

A característica de baixa seletividade para a reação (1), apresentada pelo Ir, é desejável para um sistema propulsivo, pois a reação (2) é bem mais exotérmica produzindo gases mais quentes e com maior capacidade de empuxo (MAUREL, *et al.*, 1973).

George e colaboradores estudaram a decomposição da hidrazina sobre Ir, e afirmaram que a reação de decomposição é muito rápida quando comparada com outras reações unimoleculares. Confirmaram que os produtos de decomposição são H_2 , N_2 , e NH_3 , e que a taxa de formação de amônia é igual à da formação de N_2 em uma faixa de temperatura de 700-800K, dependendo da pressão mas, a taxa de formação de amônia rapidamente decresce acima dessa temperatura (GEORGE, *et al.*, 1993).

2.7. Desenvolvimento de catalisadores para sistemas propulsivos no LCP – INPE

O Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) foi instalado, em 1968, inicialmente na unidade do INPE de São José dos Campos, sob a designação de Laboratório de Processos de Combustão. Tal laboratório foi idealizado para assessorar o governo, a universidade e a indústria na

concepção, no desenvolvimento e na otimização de sistemas não apenas propulsivos, mas, em geral, de combustão.

A criação do LCP deveu-se principalmente à visão do Dr. Demétrio Bastos Netto, oficial da Marinha do Brasil e assessor da direção do INPE nas décadas de 1960 e 1970. O Dr. Demétrio orientou os primeiros alunos de mestrado na área de combustão: Wilson Antunes de Almeida, José Artur Pinheiro Alonso, Sérgio Nascimento e Darcy das Neves Nobre.

Em 1976, o laboratório foi transferido para instalações provisórias do INPE em Cachoeira Paulista. Essa transferência foi ditada pela necessidade de manuseio, de realização de testes com substâncias perigosas (propelentes, explosivos, materiais químicos, etc.) e, portanto, de espaço para operação com segurança.

Em 1979, o estabelecimento da Missão Espacial Completa Brasileira (MECB) previa o desenvolvimento pelo LCP de um sistema propulsivo monopropelente para satélites de sensoriamento remoto, empregando a decomposição catalítica de hidrazina (N_2H_4). No mesmo ano, foram iniciadas as obras de construção do prédio de pesquisadores e do prédio de ensaios de propulsão e combustão.

O grupo de catálise heterogênea do LCP pertencente ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) em Cachoeira Paulista–SP começou a ser formado em 1982. Desde então, inúmeros trabalhos têm sido publicados pelo grupo, a grande maioria na área de catalisadores destinados à micropropulsão de satélites.

O firme propósito da equipe de trabalho é conseguir nacionalizar a produção de catalisadores para fins propulsivos, a fim de permitir sua utilização em micropropulsores dos futuros satélites brasileiros de sensoriamento remoto e em outras aplicações afins.

Em 2004, foram realizados testes no BTSA de um modelo de engenharia do propulsor monopropelente a hidrazina de 5N, desenvolvido pela empresa Fibraforte de São José dos Campos, SP, empregando o catalisador americano

Shell-405. Neste mesmo ano, qualificaram o propulsor de 5N e um catalisador denominado LCP-33R (33,2% Ir/Al₂O₃), obtendo excelentes resultados com a decomposição de hidrazina. Isto demonstrou que a parceria formada entre a indústria nacional e o LCP, contando com o apoio da FAPESP, viabilizou a qualificação de um propulsor e de um catalisador que podem ser utilizados em missões espaciais nacionais e internacionais. (SALLES, *et al.*, 2005).

Em 2007, foram preparados e testados catalisadores de Ru suportados em alumina para decomposição de hidrazina, uma alternativa de baixo custo para substituição dos catalisadores de Ir em propulsores de maior empuxo, que utilizam uma maior quantidade de catalisador, mas a previsão de seu funcionamento é um acionamento único durante o voo do foguete, por um tempo de cerca de 2 a 3 minutos, no seu máximo.

Considerando então, o maior consumo de catalisador nos propulsores de maior empuxo, e visando baratear o custo de produção para grandes lotes, surgiu a idéia de produzir catalisadores bimetálicos Ir-Ru/Al₂O₃, bem como catalisadores substituindo o Ir em 100% por Ru.

A patente da Shell apresenta um exemplo de catalisador bimetálico constituído de Ir e Ru, e sugere que os teores atômicos de Ir variem entre 30 e 80% (ARMSTRONG, *et al.*, 1978).

Segundo os principais fornecedores de Ir e Ru, o precursor metálico de irídio custa cerca de seis vezes mais quando comparado ao Ru. Um outro emprego destes catalisadores bimetálicos seria em propulsores para colocar satélites em órbitas mais altas, com empuxos maiores que 2N, disparados poucas vezes.

Segundo Schmidt, um catalisador somente à base de Ru, denominado de Shell X-4, foi testado com grande sucesso em propulsores de 330N (SCHMIDT, 1984).

3 PARTE EXPERIMENTAL

No presente capítulo serão apresentadas as diferentes técnicas experimentais empregadas neste trabalho. Para tanto, as técnicas foram divididas em quatro etapas distintas:

- preparação dos catalisadores;
- caracterização dos catalisadores antes dos testes no micropropulsor;
- avaliação do desempenho dos catalisadores na reação de decomposição de hidrazina, e;
- caracterização dos catalisadores após os testes no micropropulsor.

3.1. Preparação dos catalisadores

3.1.1. O suporte

A alumina (Al_2O_3) tem inúmeras aplicações na catálise. Este trabalho aborda o seu uso na indústria aeroespacial como suporte de catalisador presente nos micropropulsores de satélites (FIGUEIREDO, *et al.*, 1989), tendo com principal função expor a área do metal utilizado em sua composição, garantindo uma eficaz decomposição do monopropelente hidrazina e, conseqüentemente, o empuxo necessário para a execução das manobras exigidas do satélite.

Dentre as inúmeras características que o suporte deve apresentar para uso na área espacial, pode-se destacar a elevada resistência mecânica à compressão, e a presença de uma estrutura altamente cristalina que garanta uma macroporosidade e conseqüentemente, a eliminação rápida do calor e dos gases gerados em grandes quantidades durante o acionamento dos micropropulsores do satélite (SALLES, *et al.*, 2005).

As aluminas utilizadas para a preparação dos catalisadores foram sintetizadas pelo grupo de catálise do LCP/INPE. Foram empregados dois tipos de aluminas e suas principais características morfológicas são as descritas na Tabela 3.1.

Tabela 2: Características morfológicas das aluminas utilizadas

Características morfológicas	Tipo de alumina	
	Esferoidizada (E)	Peletizada (P)
lote	SuAl09E e SuAl10E	M03AIE e SuAl12E
área específica	165 m ² /g e 155m ² /g	184 m ² /g e 181 m ² /g
volume de poros (ponto úmido)	0,38 cm ³ /g e 0,35 cm ³ /g	0,38 cm ³ /g
distribuição do tamanho de poros	bimodal com mesoporos e macroporos	bimodal com mesoporos e macroporos
fases cristalográficas	γ e η	γ e η
forma dos grãos	ovóides	cilíndricos
diâmetro médio dos grãos	0,59 a 0,84 mm	2,35 mm
comprimento médio dos pellets	-	2,2 mm

Antes da impregnação do metal, os suportes foram lavados com água destilada para remoção dos finos resultantes do processo de fabricação, e em seguida, colocados em estufa a 120°C para secagem por um período de 24 horas.

O método do ponto úmido foi empregado para determinar o volume total de poros (V_p) dos suportes utilizados neste trabalho.

3.1.2. Preparação da solução de impregnação – precursor de Ru

A solução de impregnação teve como precursor metálico o $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (Cloreto de rutênio III hidratado) fornecido pela Sigma-Aldrich (lote 14018LH417), e foi preparada com uma acidez livre de 0,3N de HCl e uma concentração de 205,16g/L de Ru. Para tal, 25,397g de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ foram diluídos em 50mL de água destilada e acrescidos de HCl para se obter a acidez livre desejada.

3.1.3. Preparação da solução de impregnação – precursores de Ir-Ru

Os precursores metálicos usados para o preparo da solução de impregnação mista foram o ácido hexacloroirídico (H_2IrCl_6) da Sigma-Aldrich

(lotes 05929AH e 15528TD) e solução de $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ previamente preparada, contendo quantidades equimolares de Ir e Ru, a fim de se obter uma razão atômica de 1/1 desses elementos no catalisador final.

Para a preparação da solução mista, utilizou-se uma solução contendo Ir com concentração de 320,00g/L e uma solução contendo Ru com concentração de 215,02g/L. Uma quantidade de HCl foi adicionada à mistura a fim de se obter uma acidez livre de 0,3N em termos de HCl.

3.1.4. Preparação dos catalisadores de Ru/Al₂O₃

Os catalisadores de Ru/Al₂O₃ na forma de *pellets* (P-Ru/Al₂O₃) e Ru/Al₂O₃ na forma de partículas esferoidizadas (E-Ru/Al₂O₃) foram preparados pelo método da impregnação incipiente, o qual consiste em colocar uma solução contendo o precursor metálico em contato com o suporte de modo que, sob a ação de forças capilares, a solução seja incorporada nos poros do suporte.

Para cada catalisador foram utilizadas seis etapas de impregnação para se obter um teor metálico total de 33% (porcentagem em peso).

Primeiramente os suportes sofreram secagem prévia a 120°C em estufa por 24 horas.

Nas etapas de impregnação, quantidades em massa conhecidas da solução foram adicionadas lentamente em, inicialmente, 14,71g de alumina peletizada e 6,12g de alumina esferoidizada.

Antecedendo a cada impregnação, os suportes foram secados em estufa à temperatura de 120°C por aproximadamente 20 horas e submetidos a um vácuo primário (10^{-3} bar), por uma hora, em temperatura ambiente.

Após cada etapa de impregnação, os suportes foram secados novamente sob vácuo primário, à temperatura ambiente por 1h, permitindo, assim, que a água em excesso fosse eliminada inicialmente mais lentamente do interior dos poros do suporte; e, posteriormente, secados em estufa à temperatura de 120°C por aproximadamente 18 horas.

Após cada etapa de secagem os sólidos foram reduzidos sob H₂. Antecedendo o processo de redução, os sólidos foram submetidos, no interior de um reator tubular, a um fluxo de He por 15 minutos em temperatura ambiente para a purga do ar no sistema. Em seguida, os materiais foram reduzidos sob fluxo constante de 120mL/min de H₂, a uma taxa média de aquecimento de 7°C/min desde a temperatura ambiente até 400°C, permanecendo a essa temperatura de redução durante 4 horas. A cada ciclo de redução, os sólidos foram resfriados até temperatura ambiente e passivados durante 20 minutos sob um fluxo de uma mistura de He e ar sintético com cerca de 2% de oxigênio.

3.1.5. Preparação do catalisador Ir-Ru/Al₂O₃

O catalisador bimetálico contendo 33% em peso de metal foi preparado da mesma forma que os catalisadores de Ru/Al₂O₃. Neste caso, utilizou-se apenas a alumina na forma de partículas esferoidizadas.

As sequências de secagem, impregnação e redução seguiram as mesmas rotinas dos catalisadores monometálicos do item 3.1.4.

3.1.6. Dispositivos utilizados para impregnação e tratamentos térmicos

3.1.6.1. Dispositivo de controle de massa da solução de impregnação

O dispositivo de controle de massa é o mesmo utilizado por Jofre. O método desenvolvido para o controle de massa foi otimizado para se preparar todos os catalisadores; neste caso, cada um com seis etapas de impregnação. (JOFRE, 2008). O dispositivo está mostrado na Figura 3.1.

Esse método consiste em se pesar a massa da solução de impregnação, conhecendo-se previamente sua densidade, numa balança de 0,001g de precisão, numa temperatura ambiente controlada de 25°C ± 2°C.

A massa a ser impregnada é pesada com auxílio de uma micropipeta e vertida, de forma homogênea, diretamente sobre a superfície da alumina que se encontra no dispositivo rotatório para impregnação.



Figura 3.1: Dispositivo de controle de massa da solução de impregnação

Fonte: JOFRE (2008).

3.1.6.2. Dispositivo rotatório para impregnação

O dispositivo rotatório para impregnação foi utilizado para auxiliar na distribuição uniforme da solução de impregnação no suporte alumina, conforme mostrado na Figura 3.2. Ele consiste em um motor elétrico e uma base de fixação para o recipiente que acomoda o suporte. Quando acionado, o motor gira o recipiente em uma rotação controlada. Com o auxílio da micropipeta previamente pesada com a solução de impregnação, esta foi adicionada gota a gota sob o material a ser impregnado disposto em um bécker.

Para cada etapa foi adicionado um volume diferente da solução de impregnação, pois uma massa de aproximadamente 0,20g foi retirada dos lotes de forma intercalada, para acompanhamento das caracterizações nas etapas intermediárias.

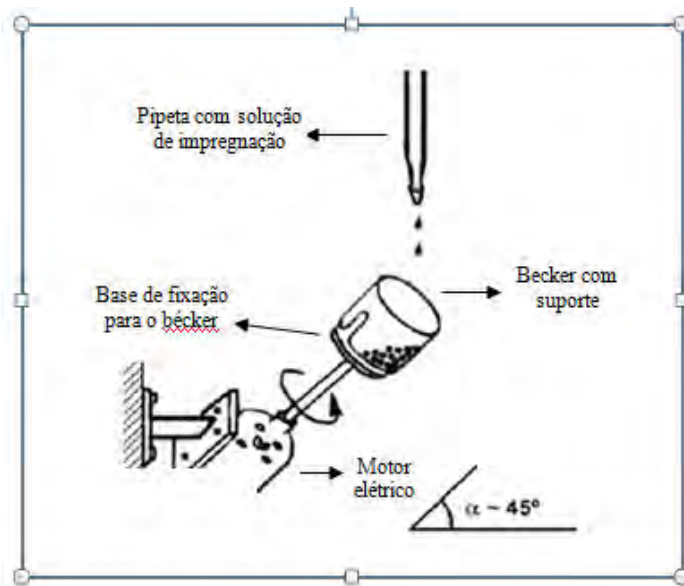


Figura 3.2: Dispositivo rotatório para impregnação

O controle de massa e volume foi feito através da tabela de controle de massa de solução de impregnação, que está apresentada no anexo 1.

3.1.6.3. Dispositivo de redução/calцинаção

O dispositivo de redução utilizado neste trabalho foi o mesmo apresentado por Jofre e está mostrado na Figura 3.3.

Ele é composto por:

- 1 forno tubular, fabricado pelo Departamento de Materiais da EEL-USP;
- 1 controlador de temperatura da marca Sensun, capaz de armazenar 33 programas com 67 passos cada;
- 1 termopar tipo K, calibrado e rastreado à Rede Brasileira de Calibração, da marca Salcas;
- 1 reator de vidro;
- 1 sistema de válvulas e engates rápidos para gases.

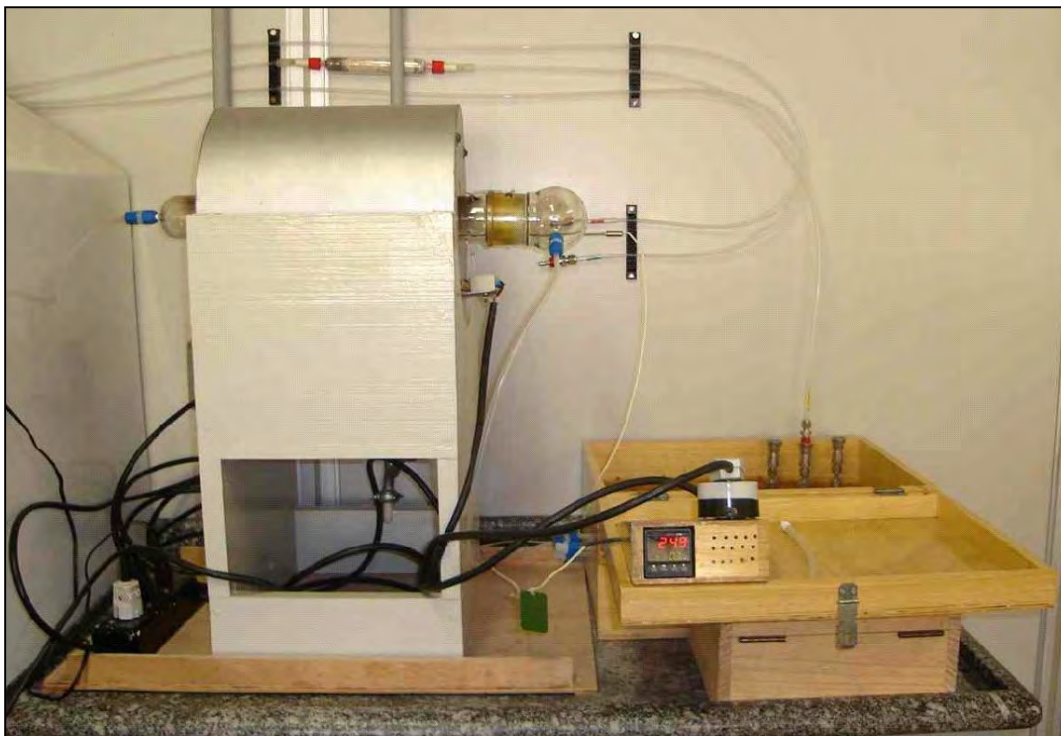


Figura 3.3: Dispositivo de redução/calcinação

3.2. Técnicas de caracterização dos catalisadores

A caracterização possui um papel fundamental para se conhecer melhor as propriedades do catalisador, pois define as características físico-químicas, texturais e o comportamento catalítico do mesmo. Os métodos de caracterização mais frequentemente utilizados e que já se encontram padronizados foram selecionados e aplicados neste trabalho.

3.2.1. Gravimetria

A técnica de gravimetria foi usada para se obter o teor metálico após cada ciclo de impregnação. O catalisador após cada impregnação e cada redução foi mantido por aproximadamente 20 horas em estufa a 120°C. Antecedendo a cada novo ciclo de impregnação o catalisador foi pesado para verificar, pela diferença de massa, seu teor metálico em função do número de impregnações. Para isso utilizou-se uma balança semi-analítica da marca Mettler Toledo pertencente ao LCP/INPE, modelo Pr1203, rastreada pela Rede Brasileira de Calibração (RBC).

3.2.2. Análise química elementar

Para a análise química, utilizou-se um espectrofotômetro de Absorção Atômica de chama da Perkin Elmer, modelo AA300 e padrões certificados e rastreados ao NIST.

Inicialmente, foram feitas análises para se determinar as concentrações de Ru e Ir nas soluções de impregnação. Construiu-se uma curva de calibração com as concentrações dos padrões na faixa linear, sendo mantidas idênticas as propriedades físico-químicas dos padrões e amostras.

Para os catalisadores, o método empregado foi o de fusão com peróxido de sódio.

Este método foi adaptado para se determinar Ru e Ir suportados em alumina, usando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica.

Aproximadamente 100 mg de catalisador foram moídos finamente e misturados com peróxido de sódio em pó em cadinho de curundum na razão de 1/8. A mistura foi levada à mufla a 973K por cinco minutos. Após a fusão, o cadinho foi resfriado e o material fundido foi dissolvido com cerca de 20mL de ácido clorídrico P.A., até sua total solubilização. O material solubilizado contendo o elemento de interesse foi transferido para um bécker de 200mL e diluído em 20mL de H₂O, respeitando a proporção de H₂O/HCl de 1/1. A solução foi levada a fervura em placa de aquecimento e deixada refluxando até quase secura. Após o resfriamento, adicionou-se 20mL de HCl P.A., transferiu-se a mistura para um balão volumétrico de 200ml e completou-se com água deionizada. Três padrões foram preparados, adicionando solução padrão do metal correspondente em concentrações pré-determinadas, e completando-se o volume com a solução recém-preparada do metal solubilizado.

O teor de metal foi determinado por Espectrometria de Absorção Atômica e o método analítico usado foi o da adição de padrão descrito por (BARROS NETO, *et al.*, 2002).

3.2.3. Área específica

A área específica de um sólido poroso é geralmente determinada através da fisissorção de N₂ à temperatura de nitrogênio líquido segundo o método desenvolvido por BET (BRUNAUER, *et al.*, 1938).

As áreas específicas do suporte e dos catalisadores foram determinadas empregando-se um aparelho modelo Nova 1000 da marca Quantachrome. Antecedendo as medidas de adsorção, uma limpeza da superfície dos catalisadores foi efetuada. Para tanto, os mesmos foram aquecidos a 573K por 2h, sob vácuo primário (10⁻³ bar).

3.2.4. Distribuição do tamanho de poros

Medidas de volume e de distribuição do tamanho de micro e mesoporos foram efetuadas para os catalisadores, a fim de se acompanhar a evolução destas propriedades em função do número de impregnações e do teor metálico total. O aparelho usado foi o modelo Nova 1000 da Quantachrome, pertencente ao LCP/INPE, que utiliza o método estático para efetuar as medidas de volume de N₂ adsorvido, à sua temperatura normal de condensação.

Para poros com diâmetros compreendidos entre 1 e 20nm, dois métodos de cálculos foram utilizados:

- Gráficos de distribuição pelo método BJH (BARRET, *et al.*, 1951) e
- Tabelas de distribuição usando o programa computacional apresentado por (PALAZZO, 1976), adaptado ao sistema computacional do INPE (SOARES NETO, *et al.*, 1993).

3.2.5. Quimissorção de H₂

A adsorção de H₂ tem importância fundamental na determinação da área metálica dos catalisadores.

As áreas metálicas específicas dos catalisadores foram determinadas pelo método volumétrico, utilizando-se um aparelho que emprega o método estático convencional para a quimissorção de H₂. O tratamento de limpeza da

superfície do sólido consistiu inicialmente em submetê-lo ao vácuo à temperatura ambiente. Posteriormente, a amostra foi colocada sob fluxo de H₂ (60cm³/min), à temperatura ambiente e durante 15 minutos, aquecendo a seguir até 400°C, permanecendo nesta temperatura por 1h. A seguir a amostra foi purgada sob fluxo de He, à mesma temperatura por 1h, para a remoção do H₂ adsorvido. O catalisador foi então resfriado até a temperatura ambiente e a seguir submetido a um vácuo secundário, para a obtenção das isotermas de adsorção total e de adsorção reversível. Os valores de adsorção irreversível foram determinados pela diferença entre tais isotermas no eixo das ordenadas, por extrapolação da parte linear das mesmas à pressão zero.

A estequiometria de adsorção química adotada tanto para o Ir quanto para o Ru foi de um átomo de hidrogênio para cada átomo metálico na superfície.

As medidas de quimissorção de H₂ permitiram determinar parâmetros importantes de caracterização de catalisadores, tais como:

- Número de sítios por grama de catalisador (Y), que pode ser definido como:

$$Y = \frac{\text{número de átomos de H adsorvidos irreversivelmente}}{\text{massa do catalisador (g)}} \quad (3.1)$$

- Dispersão metálica (D), definida conforme a equação abaixo:

$$D(\%) = \frac{\text{número de átomos de metal na superfície}/g_{cat}}{\text{número de átomos metálicos}/g_{cat}} \times 100 \quad (3.2)$$

- Área metálica específica (S_M): definida conforme equação abaixo:

$$S_M = \frac{Y}{A} \quad \text{em (m}^2\text{/g)} \quad (3.3)$$

onde: A= número de átomos de metal por unidade de área superficial:

Ir=1,3 * 10¹⁹ átomos/m² e Ru=1,63 * 10¹⁹ átomos/m² (FIGUEIREDO, et al., 1989).

- Diâmetro médio das partículas metálicas:

$$d_{p(nm)} = \frac{f \cdot V_{esp} \cdot 10^3}{S_{M1}} \quad (3.4)$$

onde: f = fator de forma, admitindo-se que as partículas sejam semi-esféricas;

V_{esp} = volume específico do metal (cm^3/g);

S_{M1} = área específica metálica (m^2/g metal), dada por:

$$S_{M1} = \frac{S_M}{\% \text{ Met}} \times 100 \quad (3.5)$$

Pode-se utilizar a equação empírica para cálculo de diâmetro de partícula:

$$d_{p(nm)} = \frac{90}{D \%} \quad (3.6)$$

3.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que permite avaliar as características morfológicas das partículas metálicas dos catalisadores após seu processo de obtenção e as suas modificações após os testes em micropropulsores. Desta forma, foi possível obter informações sobre a distribuição e tamanho das partículas metálicas na superfície dos catalisadores. O método utilizado para contagem estatística é o descrito por (SOARES NETO, 1998). Utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão JEM 2010 – operado a 200kV de voltagem, pertencente ao Centro de Microscopia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras foram dispersas em etanol (moagem e uso de banho de ultra-som) e depositadas sobre uma grade de transmissão de cobre, recoberta por um filme de carbono.

As amostras foram observadas com dois graus de ampliação: 80.000 e 150.000 vezes.

3.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas.

Seu princípio de funcionamento é baseado na análise de elétrons secundários ou elétrons retro-espalhados resultante do bombardeamento da amostra com auxílio de um canhão de elétrons. O feixe fino de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra provoca uma interação. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em uma imagem. Cada feixe derivado fornece um tipo de informação, que está relacionada com a topografia da superfície, contornos e tamanhos de grãos, contrastes entre elementos de diferentes números atômicos, regiões interfaciais, taxa de nucleação, etc.

As imagens de MEV deste trabalho foram obtidas através de um microscópio JEOL, modelo JSM 5310 do Laboratório de Microscopia, pertencente ao LAS-INPE.

Os catalisadores foram colocados diretamente no equipamento, não necessitando qualquer tratamento superficial.

3.2.8. Espectrometria dispersiva de energia acoplada a MEV (MEV/EDS)

Visando obter informações sobre as características texturais e também a quantificação dos elementos presentes nas superfícies, os catalisadores foram analisados empregando a técnica de espectrometria dispersiva de energia (EDS- Energy Dispersive Spectrometry) acoplada a um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Os testes com as amostras foram realizados num modo retroespalhado. As amostras em pó foram fixadas em uma porta-amostra de grafite com o auxílio de fita adesiva (também de grafite).

Estas análises permitiram a identificação dos diferentes elementos químicos em cada sólido, através da emissão de raios-X pelo mesmo, tendo sido utilizadas para tanto tabelas das raias de emissão características de cada elemento. A partir das intensidades das raias de radiação foram estimados os teores da cada componente da amostra.

Um fato a ser destacado é a sensibilidade do aparelho utilizado no EDS, da ordem de 1% em massa, razão pela qual esta análise torna-se inviável para a determinação de elementos contendo teores menores do que 1%.

3.2.9. Reação de decomposição da hidrazina em micropropulsor

O propulsor utilizado possui um leito catalítico com volume de 12 cm³ e 2 telas de separação. A tela 1 foi colocada entre a saída do injetor e a 1^a camada de catalisador. A tela 2 foi posicionada entre a 1^a e 2^a camada, para separar os 2 tipos de catalisadores utilizados. O esquema pode ser visualizado na figura 3.4.

A 1^a camada foi preenchida com 1/3 do valor em massa do catalisador esferoidizado, já a 2^a camada foi preenchida com 2/3 do catalisador peletizado.

Os procedimentos dos testes para avaliação do desempenho dos catalisadores na reação de decomposição da hidrazina em micropropulsores foram apresentados, de forma detalhada, no trabalho de (CUNHA, *et al.*, 1989b). Sem dúvida, estes são os testes fundamentais no caso de um catalisador destinado ao emprego em um sistema propulsivo de satélites artificiais.

Resumidamente, os procedimentos adotados para tais testes de avaliação dos catalisadores foram os seguintes:

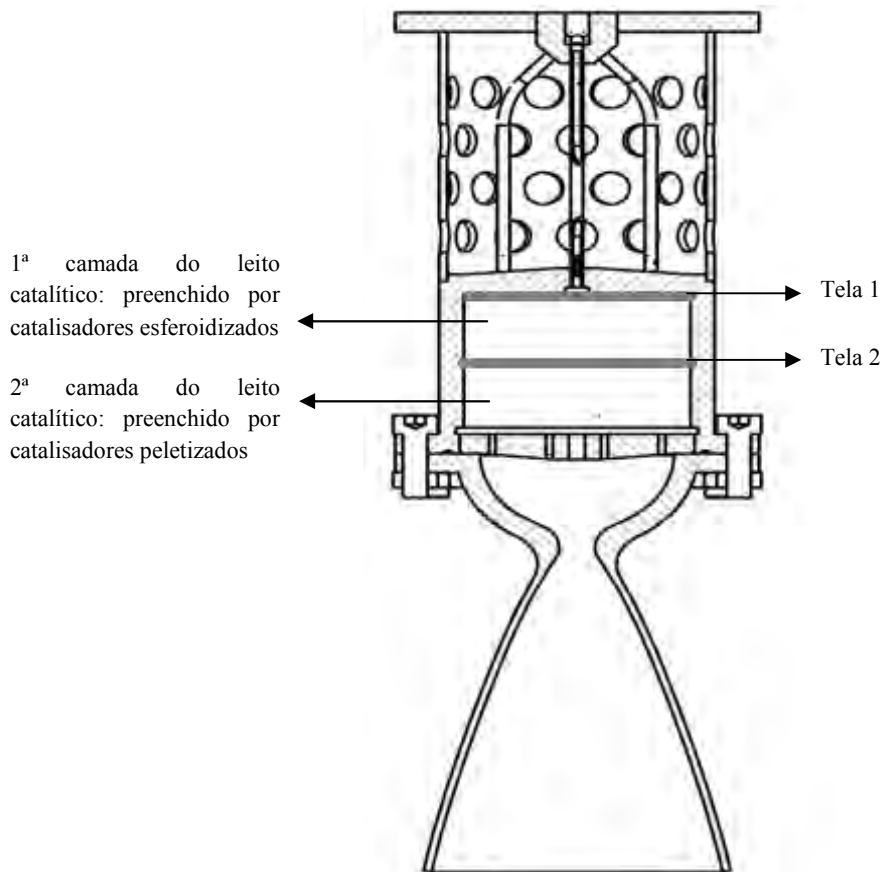


Figura 3.4: Esquema de divisão do leito catalítico do propulsor

- Secagem de uma determinada massa de catalisador a 393K por cerca de 12h;
- Empacotamento do leito catalítico no micropropulsor, mediante o uso de mesa vibratória, a fim de maximizar e homogeneizar a compactação dos catalisadores;
- Fixação da tubeira e eletroválvula no leito catalítico carregado;
- Instalação do micropropulsor no interior da câmara de vácuo, junto à balança de empuxo;
- Estabelecimento de vácuo primário no interior da câmara;
- Aquecimento do leito catalítico a 393K por 2h para retirada da umidade;
- Realização dos testes reacionais, através da injeção de N_2H_4 no leito catalítico pré-aquecido a cerca de 393K (disparos quentes) ou a cerca de 298K (disparos frios), acompanhando-se a evolução da

temperatura, estabilidade da pressão de câmara, empuxo, vazão de propelente e tempo de resposta.

Após os testes, o catalisador foi retirado do micropropulsor e secado a 393K por 12 horas para se determinar a perda de massa ocorrida durante os mesmos.

Foram realizados 2 ensaios, seguindo um protocolo padrão sequencial, detalhado nas Tabelas 3.2 e 3.3, e compreendem: de disparos com e sem aquecimento do leito catalítico e pulsos contínuos e intermitentes.

Tabela 3.2: Protocolo do 1º ensaio: catalisadores E-Ru/Al₂O₃ – P-Ru/Al₂O₃

CAMPANHA B200N-30 – MOTOR DE 35N MONOPROPELENTE						
Nome ensaio		Pressão [plf / pif] Combustível [bar]	Nº de Pulsos	Tempo ON [ms]	Tempo OFF [ms]	Tempo total ON [ms]
B200N-30-01-01	1	12.01 / 12.53	1	5.000	-	5.000
B200N-30-02-01	1	12.05 / 12.70	10	500	500	5.000
B200N-30-03-01	1	12.03 / 12.73	100	500	500	50.000
B200N-30-04-01	1	12.01 / 12.50	1	30.000	-	30.000
B200N-30-05-01	1	22.07 / 22.32	100	500	500	50.000
B200N-30-06-01	1	22.08 / 22.33	1	30.000	-	30.000
B200N-30-07-01	1	5.54 / 5.96	100	500	500	50.000
B200N-30-08-01	1	5.63 / 6.08	100	200	800	20.000
B200N-30-09-01	1	5.60 / 6.03	1	90.000	-	90.000
B200N-30-10-01	1	12.05 / 12.44	100	200	800	20.000
B200N-30-11-01	1	12.10 / 12.48	1	30.000	-	30.000
B200N-30-12-01	2	11.88 / 12.79	20	500	500	10.000
B200N-30-13-01	2	11.83 / 12.80	1	30.000	-	30.000
B200N-30-14-01	1	22.05 / 22.45	100	200	800	20.000
B200N-30-15-01	1	22.15 / 22.59	1	90.000	-	90.000
Tempo total em funcionamento [ms] =						530.000

1 – disparos quentes
2 – disparos frios

Tabela 3.3: Protocolo do 2º ensaio: catalisadores IrRu/Al₂O₃ – P-Ru/Al₂O₃

CAMPANHA B200N-33 – MOTOR DE 35N MONOPROPELENTE CATALISADOR IR + RU (1ª CAMADA) e RU (2ª CAMADA)						
Nome ensaio		Pressão [plf / pif] Combustível [bar]	Nº de Pulsos	Tempo ON [ms]	Tempo OFF [ms]	Tempo total ON [ms]
B200N-33-00-01	1	11.97 / 12.13	1	5.000	-	5.000
B200N-33-01-01	1	12.03 / 12.19	1	5.000	-	5.000
B200N-33-02-01	1	12.03 / 12.19	10	500	500	5.000
B200N-33-03-01	1	12.03 / 12.19	100	500	500	50.000
B200N-33-04-01	1	12.00 / 12.16	1	30.000	-	30.000
B200N-33-05-01	1	21.89 / 22.08	100	500	500	50.000
B200N-33-06-01	1	21.86 / 22.05	1	30.000	-	30.000
B200N-33-07-01	1	5.59 / 5.47	100	500	500	50.000
B200N-33-08-01	1	5.74 / 5.58	100	200	800	20.000
B200N-33-09-01	1	5.74 / 5.58	1	90.000	-	90.000
B200N-33-10-01	1	12.09 / 12.25	100	200	800	20.000
B200N-33-11-01	1	12.06 / 12.22	1	30.000	-	30.000
B200N-33-12-01	1	12.06 / 12.22	20	500	500	10.000
B200N-33-14-01	1	21.92 / 22.11	100	200	800	20.000
B200N-33-15-01	2	21.95 / 22.14	1	90.000	-	90.000
Tempo total em funcionamento [ms]						505.000

1 – disparos quentes

2 – disparos frios

3.2.10. Perda de massa de catalisador após o teste em micropropulsor

O fenômeno de perda de massa dos catalisadores ocorre devido às condições severas de temperatura e pressão as quais os mesmos são submetidos durante os testes em micropropulsor.

Os catalisadores foram secados por 16 horas em estufa a 120°C e pesados, antecedendo cada carregamento do leito catalítico. Após cada teste os catalisadores foram novamente secados e pesados. Para isso, utilizou-se uma planilha do controle de massa mostrado no anexo 2 e uma balança analítica da Mettler Toledo pertencente ao LCP/INPE, modelo AT 261.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentados neste capítulo os resultados obtidos através do uso das técnicas experimentais descritas no capítulo anterior. Serão discutidos os resultados obtidos nas caracterizações dos catalisadores antes e após os testes no micropropulsor de 35N, bem como os testes envolvendo a decomposição catalítica da hidrazina. A interpretação dos resultados se fundamenta na comparação com os dados já divulgados na literatura, quando possível.

4.1. Caracterizações dos catalisadores antes dos testes

4.1.1. Determinação do teor metálico real

4.1.1.1. Gravimetria

Os teores de metal foram determinados por gravimetria, utilizando a tabela para controle de massa de solução de impregnação.

Os teores de metais encontrados durante a 1^a, 2^a, 4^a e 6^a etapas de impregnação são apresentados na tabela 4.1.

Os valores encontrados para os catalisadores de Ru estão muito próximos quando comparados com o valor esperado que é de 31,3%.

Este valor esperado pode ser explicado pelo fato de que, a solução de impregnação foi preparada com uma concentração de 205,16g/L, e não na concentração nominal de 216,00g/L necessária para preparar um catalisador com 33% de Ru. Esta diferença de concentração é referente à variação do teor de metal e a massa do material entre um frasco do sal e outro, já que o frasco é utilizado em sua totalidade para otimizar a preparação da solução de impregnação.

Tabela 4: Teor metálico de Ir e Ru nas etapas intermediárias e final.

Catalisador	Gravimetria (% em massa)			
	Número de impregnações			
	1 ^a	2 ^a	4 ^a	6 ^a
P-Ru/Al ₂ O ₃	7,5	13,8	23,8	31,7
E-Ru/Al ₂ O ₃	7,6	13,7	24,0	32,0
E-IrRu/Al ₂ O ₃	5,4 Ir - 2,7 Ru	9,6 Ir - 4,8 Ru	16,4 Ir - 8,2 Ru	21,9 Ir - 10,9 Ru

Já para a solução bimetálica, foi possível obter uma solução de impregnação com as concentrações muito próximas aos valores nominais de 33%, o que garantiu um teor de metal com diferença menor que 1% deste valor nominal.

4.1.1.2. Análise química elementar de metal

O objetivo desta análise foi o de verificar se os teores reais metálicos dos catalisadores preparados correspondiam aos teores nominais.

A fim de se caracterizar os catalisadores durante as etapas de impregnação, uma massa conhecida foi retirada do lote do catalisador P-Ru/Al₂O₃ após a 2^a, 4^a e 6^a impregnações, e dos demais catalisadores foram retiradas após a 1^a, 2^a, 4^a e 6^a impregnações.

A tabela 6 apresenta os teores metálicos dos catalisadores, quanto aos teores de Ir e Ru, determinados por absorção atômica.

De uma forma geral, os teores experimentais obtidos por absorção atômica para o Ru estão próximos dos respectivos valores nominais. A partir da comparação dos resultados obtidos por gravimetria (tabela 4.1) e absorção atômica (tabela 4.2) pode-se observar uma diferença de 4,0% e 6,4% para catalisadores Ru/Al₂O₃ peletizados e esferoidizados, respectivamente.

Tabela 4.2: Teores metálicos de Ir e Ru determinados por absorção atômica antes dos testes

Catalisador	Análise química (%)			
	Número de impregnações			
	1 ^a	2 ^a	4 ^a	6 ^a
P-Ru/Al ₂ O ₃	*	9,7	18,8	30,1
E-Ru/Al ₂ O ₃	6,1	10,0	18,3	29,3
E-IrRu/Al ₂ O ₃	4,9 Ir - 2,1 Ru	7,7 Ir - 5,0 Ru	13,5 Ir - 8,4 Ru	23,0 Ir - 11,2 Ru

(1) - Não foi coletada amostra

Para os teores do catalisador bimetálico, foi possível observar um teor ligeiramente acima do nominal, o que não é esperado, já que no procedimento analítico como um todo, possivelmente há perdas durante as etapas. Como os teores não ultrapassam um erro de mais ou menos 5%, é possível considerá-los.

Narita e colaboradores já haviam constatado que para um catalisador 10,8% Ru/Al₂O₃, cerca de 50% do cloro total fica incorporado à alumina após a redução. (NARITA, *et al.*, 1987). Miura e seus colaboradores também constataram que no caso particular dos catalisadores Ru/Al₂O₃, não foi possível remover completamente o cloro, mesmo quando a redução foi feita a 900K. Nesse caso, parte do cloro residual permaneceria ligado ao metal. A retenção do cloro pelo suporte alumina pode levar a teores metálicos mais altos do que os seus valores reais se a evolução de massa for acompanhada apenas por gravimetria. (MIURA, *et al.*, 1988).

4.1.2. Evolução da área específica durante as etapas de impregnação

Os catalisadores foram caracterizados durante as etapas de impregnação com o objetivo de se verificar a evolução da área específica em função do número de impregnações. Os resultados são apresentados na tabela 4.3. A diminuição da área específica para catalisadores com elevado teor metálico (33%), quando comparada com a área específica original do suporte é esperada, devido ao fato da massa do suporte, teoricamente, diminuir de 100% para 67% quando da última etapa de impregnação.

Tabela 4.3: Evolução da área específica em função do número de impregnações

Catalisador	Área específica (m ² /g catalisador)				
	Suporte	Número de impregnações			
		1 ^a	2 ^a	4 ^a	6 ^a
P-Ru/Al ₂ O ₃	182 ⁽¹⁾	-	141	116	103
E-Ru/Al ₂ O ₃	165	142	132	109	93
E-IrRu/Al ₂ O ₃	155	140	135	109	96

(1) valor médio dos dois lotes

Os valores esperados de área específica para os catalisadores Ru/Al₂O₃ com os teores de metais encontrados por absorção atômica seria em torno de 127m²/g para o catalisador na forma de pellets e 117m²/g para o catalisador esferoidizado. Para o catalisador bimetálico seria esperado um valor de 104m²/g.

A tabela 4.3 mostra claramente uma diminuição da área específica com o aumento do teor metálico depositado sobre a alumina, quando comparada aos valores finais esperados. O valor da área específica final foi cerca de 18% menor do que o valor esperado para ambos os catalisadores de Ru, e cerca de 8% para o catalisador bimetálico. A evolução da área específica dos catalisadores em função do número de impregnação pode ser visualizada na Figura 4.1.

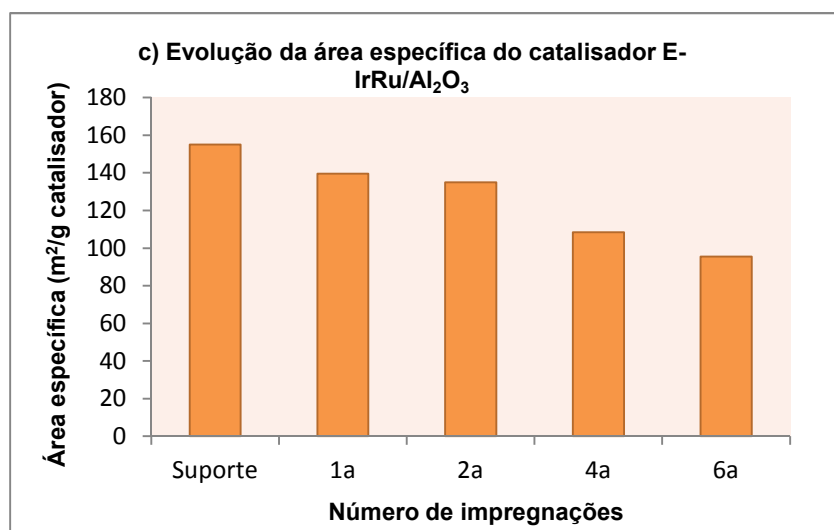
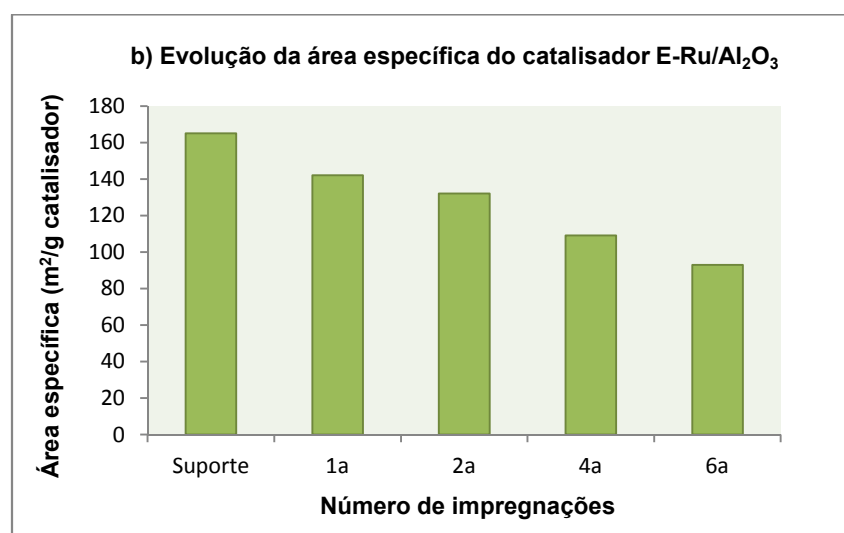
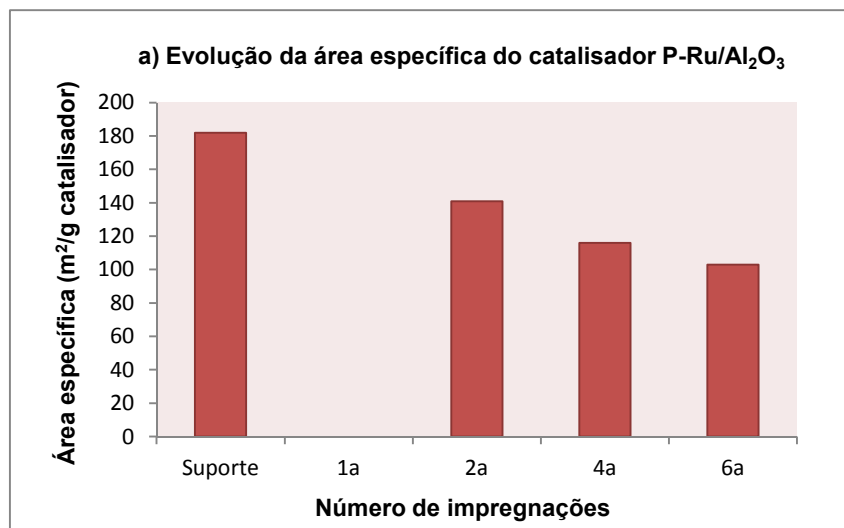


Figura 4.1: Evolução da área específica dos catalisadores em função do número de impregnações: a) P-Ru/Al₂O₃, b) E-Ru/Al₂O₃ e c) E-IrRu/Al₂O₃.

A diminuição da área específica, inicialmente, pode ser atribuída à oclusão dos poros de pequenos diâmetros pelas partículas metálicas. Além da oclusão de poros pelas partículas metálicas, outro fator deve ser levado em consideração: o ataque ácido que a alumina sofre quando da preparação dos catalisadores a partir de soluções levemente ácidas de precursores metálicos clorados. O repetitivo ataque ácido ao suporte pode levar ao alargamento de uma pequena porcentagem dos poros de menor diâmetro durante todo o processo de impregnação e, conseqüentemente, à diminuição da área específica dos catalisadores clorados.

Se os valores obtidos neste trabalho forem comparados aos valores apresentados por Jofre, pode-se comprovar a influência do ataque ácido, pois os catalisadores foram preparados com 6 impregnações neste trabalho, enquanto que os catalisadores apresentados por Jofre, foram preparados com 20 impregnações. Catalisadores E-Ru/Al₂O₃ e E-IrRu/Al₂O₃ preparados por Jofre apresentaram uma área específica 10% menor quando comparadas com as áreas obtidas neste trabalho. (JOFRE, 2008).

Assim, quanto menor o número de impregnações, menor será o ataque ácido. Porém, para soluções de Ru, a concentração da solução de impregnação é um fator limitante para a diminuição do número de impregnações, pois se deve levar em consideração a solubilidade do precursor metálico.

4.1.3. Evolução da distribuição do volume de poros por faixas de diâmetros de poros durante as etapas de impregnação.

Para poros com diâmetros compreendidos entre 1 e 20nm, dois métodos de cálculos foram utilizados: a distribuição em forma de tabelas usando o programa computacional apresentado por Palazzo (1976), adaptado ao sistema computacional do INPE (SOARES NETO, *et al.*, 1993), e a distribuição em forma de gráficos pelo método BJH (BARRET, *et al.*, 1951). A evolução da distribuição do volume de poros por faixas de diâmetros dos poros foi avaliada durante as etapas de impregnação e apresentada da mesma forma que a evolução da área específica.

A distribuição do volume de poros para os catalisadores de Ru estão apresentadas nas Tabelas 4.4 e 4.5. Para uma melhor visualização, esses resultados são apresentados também nas Figuras 4.2 e 4.3 na forma de gráficos conforme o modelo BJH (BARRET, *et al.*, 1951).

O valor esperado de volume total de poros para o catalisador P-Ru/Al₂O₃ com teor de metal próximo a 30% seria em torno de 0,226cm³/g. Foi observado uma queda significativa de volume poros nas duas primeiras faixas de volume que correspondem às faixas de 1,8-4,2nm e 4,2-7,6nm. Duas explicações podem ser consideradas: a primeira está relacionada com a deposição do metal preferencialmente nestas faixas. No caso de catalisadores de Ru, como será visto mais adiante, o diâmetro médio das partículas são superiores a 5nm, então não seria coerente afirmar que uma quantidade significativa de partículas metálicas teriam penetrado nas faixas e 1,8 a 4,2nm, apesar de ter sido quantificada partículas menores que 4nm. Mas um provável ataque ácido com um conseqüente alargamento de poros não pode ser descartado.

Tabela 4.4: Distribuição do volume de poros do catalisador P-Ru/Al₂O₃ em função do número de impregnações

Nº de impregnação	V _P ⁽¹⁾ [cm ³ /g]			V _P ⁽²⁾ [cm ³ /g]
	Faixa de diâmetro de poros [nm]			
	1,8 – 4,2	4,2 – 7,6	7,6 – 18,0	
0 ⁽³⁾	0,108	0,174	0,042	0,324
1	-4	-4	-4	-4
2	0,068	0,117	0,043	0,227
4	0,049	0,093	0,039	0,182
6	0,046	0,068	0,045	0,159

(1) - Volume específico por faixa de diâmetros dos poros

(2) - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm

(3) - Suporte sem impregnação

(4) - Valor não medido

Esta última explicação pode justificar o aumento significativo do volume de poros na última faixa de diâmetros, bem como a queda na área específica deste material acima do esperado, conforme discutido no item 3.1.2.

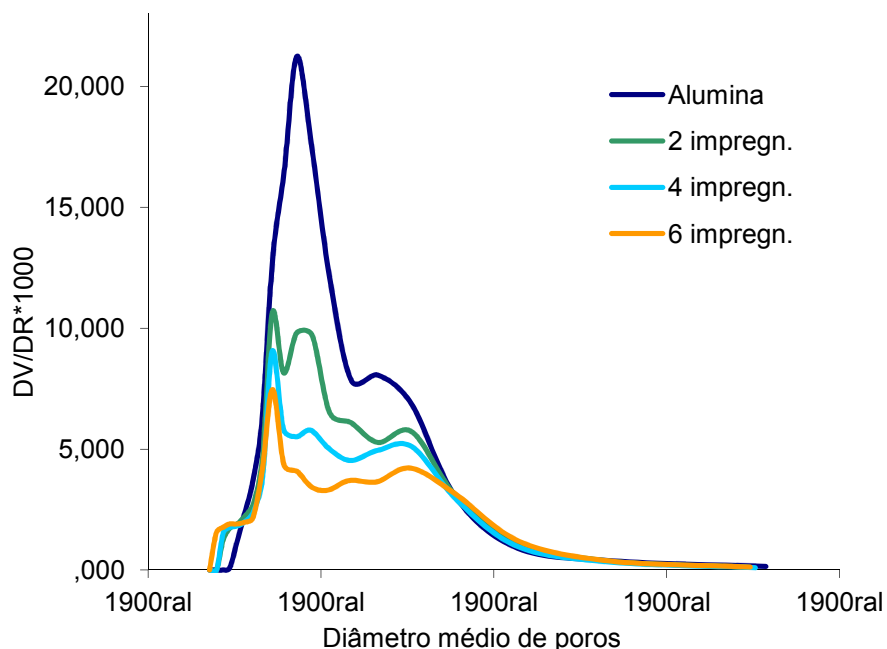


Figura 4.2: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do catalisador P-Ru/Al₂O₃ em função do número de impregnações.

De acordo com a tabela 10, o valor total de volume de poros esperado para o catalisador E-Ru/Al₂O₃ com teor de metal próximo a 29% seria em torno de 0,235cm³/g. Efetivamente a diminuição do volume de poros para catalisadores com elevado teor metálico, quando comparada com o volume original do suporte, é previsível. Ficou evidenciado para este material que houve uma maior deposição do metal preferencialmente na faixa de diâmetro de poros de 4,2 a 7,6nm, devido à maior queda do volume de poros nessa faixa, conforme apresentado na tabela 10. Ou ainda, conforme já discutido acima, pode ter ocorrido um alargamento de uma pequena porcentagem desses poros devido ao ataque ácido, o que justifica a queda da área específica acima do valor esperado.

Tabela 4.5: Distribuição do volume de poros do catalisador E-Ru/Al₂O₃ em função do número de impregnações.

Nº de impregnação	V _P ⁽¹⁾ [cm ³ /g]			V _P ⁽²⁾ [cm ³ /g]
	Faixa de diâmetro de poros [nm]			
	1,8 – 4,2	4,2 – 7,6	7,6 – 18,0	
0 ⁽³⁾	0,057	0,16	0,113	0,331
1	0,053	0,116	0,081	0,251
2	0,047	0,107	0,082	0,235
4	0,036	0,073	0,072	0,181
6	0,034	0,052	0,066	0,153

(1) - Volume específico por faixa de diâmetros dos poros

(2) - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm

(3) - Suporte sem impregnação

Na sequência são apresentados os resultados da evolução do volume poroso em função do número de impregnações para o catalisador E-IrRu/Al₂O₃, onde os mesmos efeitos já discutidos podem ser observados (Tabela 4.6 e Figura 4.4). Pode-se apenas destacar que ocorreu a diminuição nominal esperada de volume de poros na faixa de 1,8 a 4,2nm.

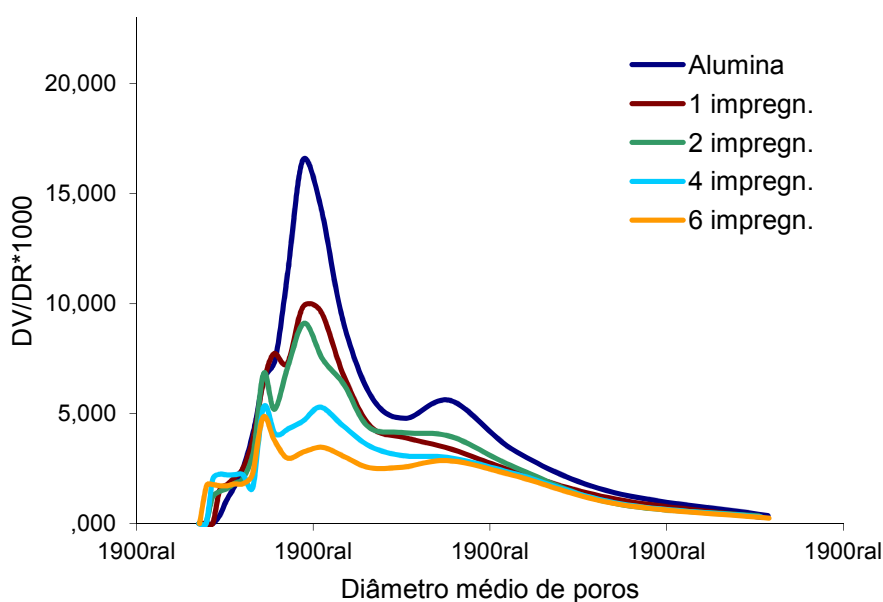


Figura 4.3: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do catalisador E-Ru/Al₂O₃ em função do número de impregnações.

Tabela 4.6: Distribuição do volume de poros do catalisador E-IrRu/Al₂O₃ em função do número de impregnações.

Nº de impregnação	V _P ⁽¹⁾ [cm ³ /g]			V _P ⁽²⁾ [cm ³ /g]
	Faixa de diâmetro de poros [nm]			
	1,8 – 4,2	4,2 – 7,6	7,6 – 18,0	
0 ⁽³⁾	0,040	0,125	0,211	0,377
1	0,041	0,096	0,153	0,290
2	0,039	0,084	0,133	0,257
4	0,030	0,060	0,125	0,215
6	0,030	0,045	0,100	0,175

(1) - Volume específico por faixa de diâmetros dos poros
 (2) - Volume específico total de poros para diâmetro de poro menor que 20nm
 (3) - Suporte sem impregnação

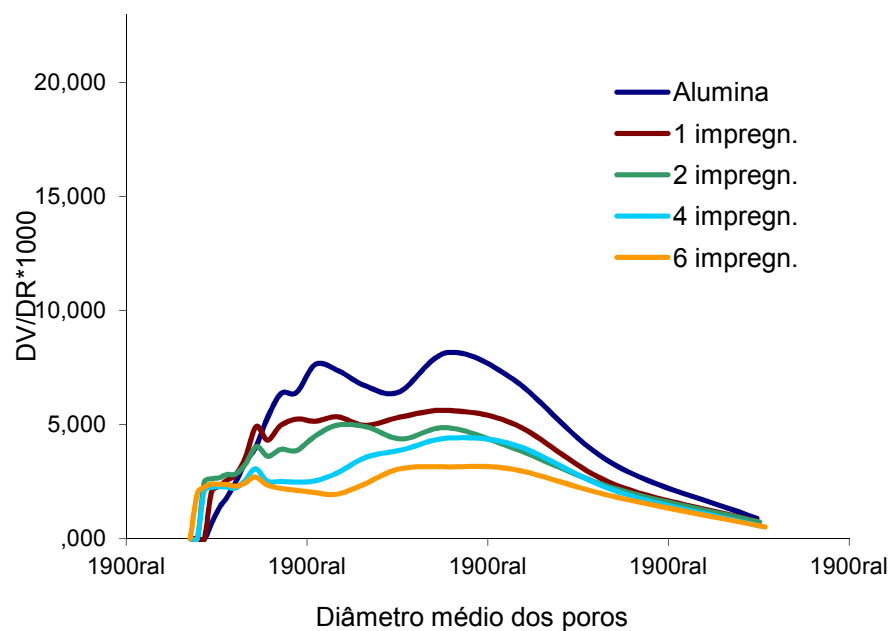


Figura 4.4: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do catalisador E-IrRu/Al₂O₃ em função do número de impregnações.

4.1.4. Quimissorção de H₂

Foram efetuadas as medidas de quimissorção de H₂ dos catalisadores reduzidos a 400°C. Os resultados são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Medidas de quimissorção de H₂ antes dos testes em propulsor.

Catalisador	μmoles / g.cat.]	A _M [m ² /g.cat.]	D (%)	$\overline{d_p}$ [nm]
P-Ru/Al ₂ O ₃	57,1	4,2	3,8	23,4
E-Ru/Al ₂ O ₃	78,2	5,7	5,4	16,7
E-IrRu/Al ₂ O ₃	109,3	-	6,7	13,4

A caracterização da fase metálica em catalisadores de Ru suportado utilizando adsorção de H₂ foi apontada Narita por como uma técnica não muito precisa, devido à forte influência do cloro residual o qual leva a uma subestimativa grosseira da quantidade de metal exposto na superfície. Sabe-se que a concentração relativamente alta do cloro residual na superfície é exclusiva do Ru (NARITA, *et al.*, 1987).

Além do trabalho de Narita mostrar que catalisadores de Pd, Rh, Pt suportados em SiO₂ apresentam somente traços de cloro após redução sob H₂ a 427°C (NARITA, *et al.*, 1987), no caso de catalisadores de Ir/Al₂O₃, Jofre mostrou que o Ir não sofre influência do cloro residual através do valor encontrado para a área metálica de 34m²/g para catalisador Ir/Al₂O₃, valor próximo à área do catalisador de referência, o S-405, que apresentou uma área metálica de 33,5m²/g (JOFRE, 2008).

Já o catalisador bimetálico E-IrRu/Al₂O₃ apresentou um valor maior de H₂ quimissorvido em comparação com os catalisadores de Ru, devido ao fato de que no metal Ir não ocorre a interferência do cloro.

Os valores de dispersão apresentados na Tabela 4.7 estão muito baixos, devido também à interferência do cloro. Baixos valores de dispersão correspondem a elevados diâmetros de partículas metálicas.

É possível obter uma informação mais precisa desses diâmetros de partículas metálicas através da caracterização por medidas de MET, pois se tem uma medida direta dos diâmetros de partículas. Os resultados da microscopia serão apresentados no item 4.1.5.

4.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os catalisadores foram caracterizados por MET de alta resolução, técnica a partir da qual foram obtidas as micrografias mostradas nas Figuras 4.5 e 4.6 para o catalisador E-Ru/Al₂O₃ e Figuras 4.7 e 4.8 para o catalisador P-Ru/Al₂O₃. Para ambos os catalisadores, identificam-se facilmente as partículas de Ru, uniformemente distribuídas pela superfície do suporte.

As Figuras 4.9 e 4.10 apresentam os histogramas de distribuição dos tamanhos das partículas, onde foi feita uma contagem média de 1000 partículas para os catalisadores P-Ru/Al₂O₃ e E-Ru/Al₂O₃.

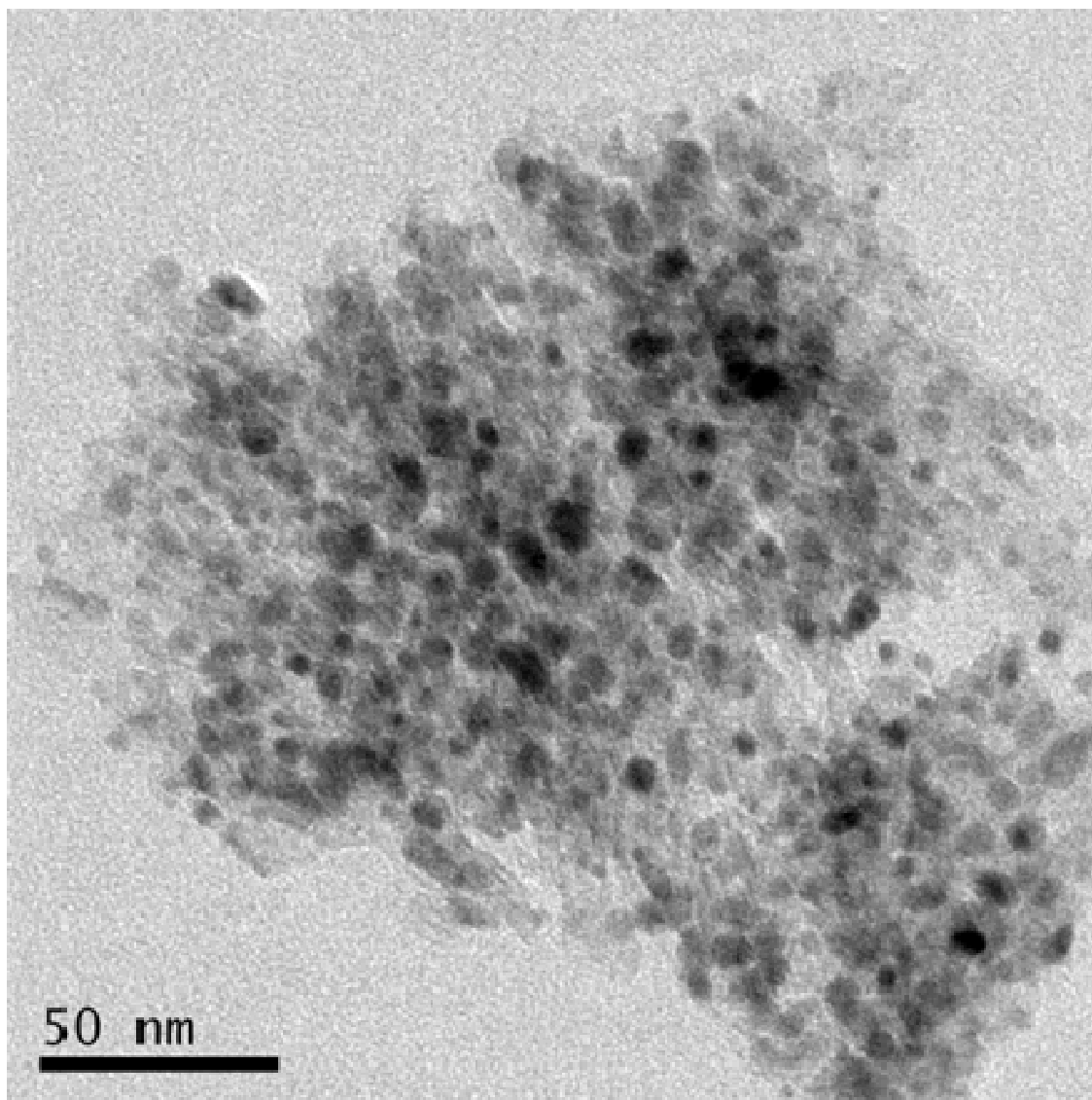


Figura 4.5: Micrografia do catalisador E-Ru/Al₂O₃ antes dos testes, ampliada em 80.000 vezes.

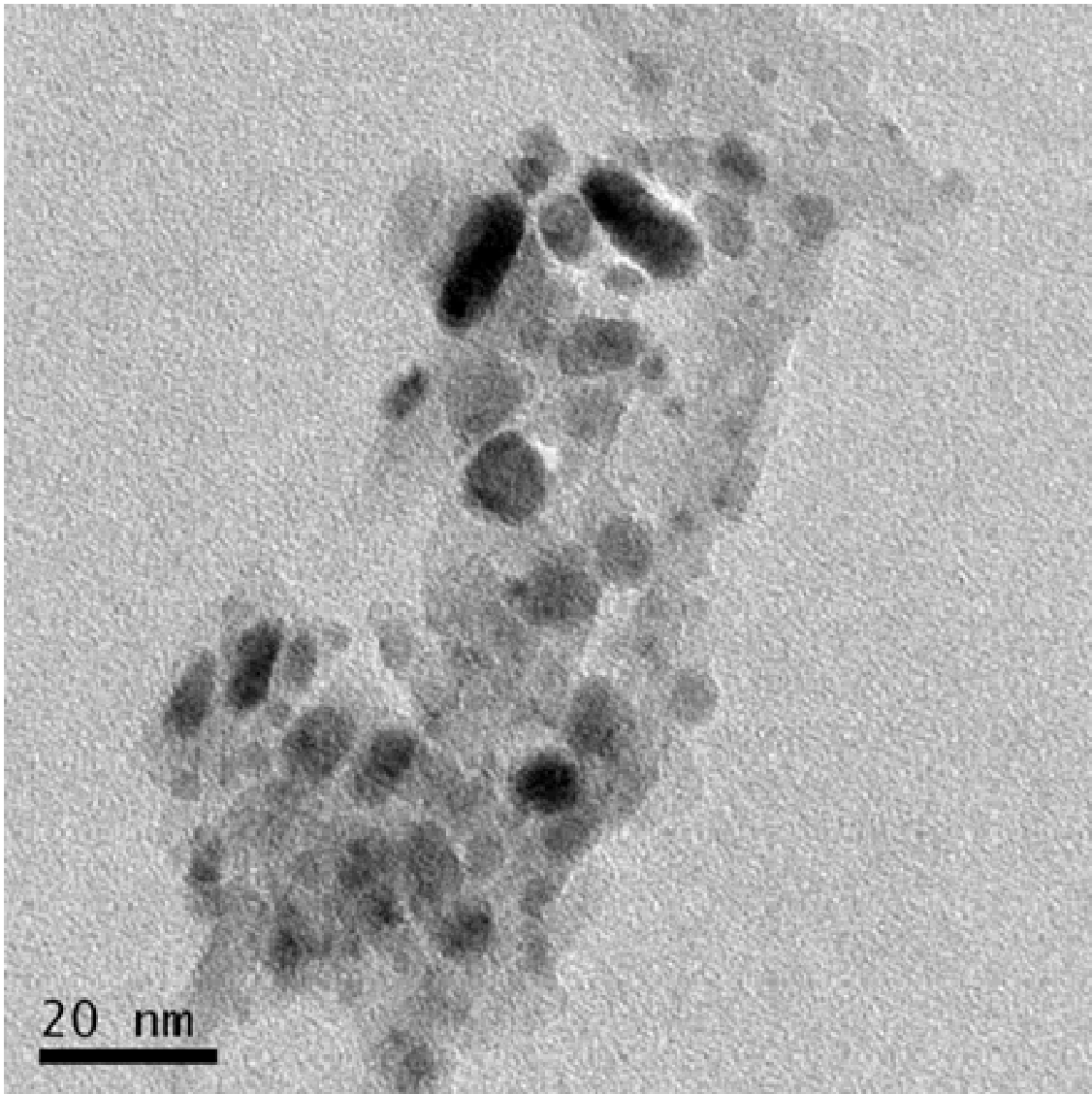


Figura 4.6: Micrografia do catalisador E-Ru/Al₂O₃ antes dos testes, ampliada em 150.000 vezes.

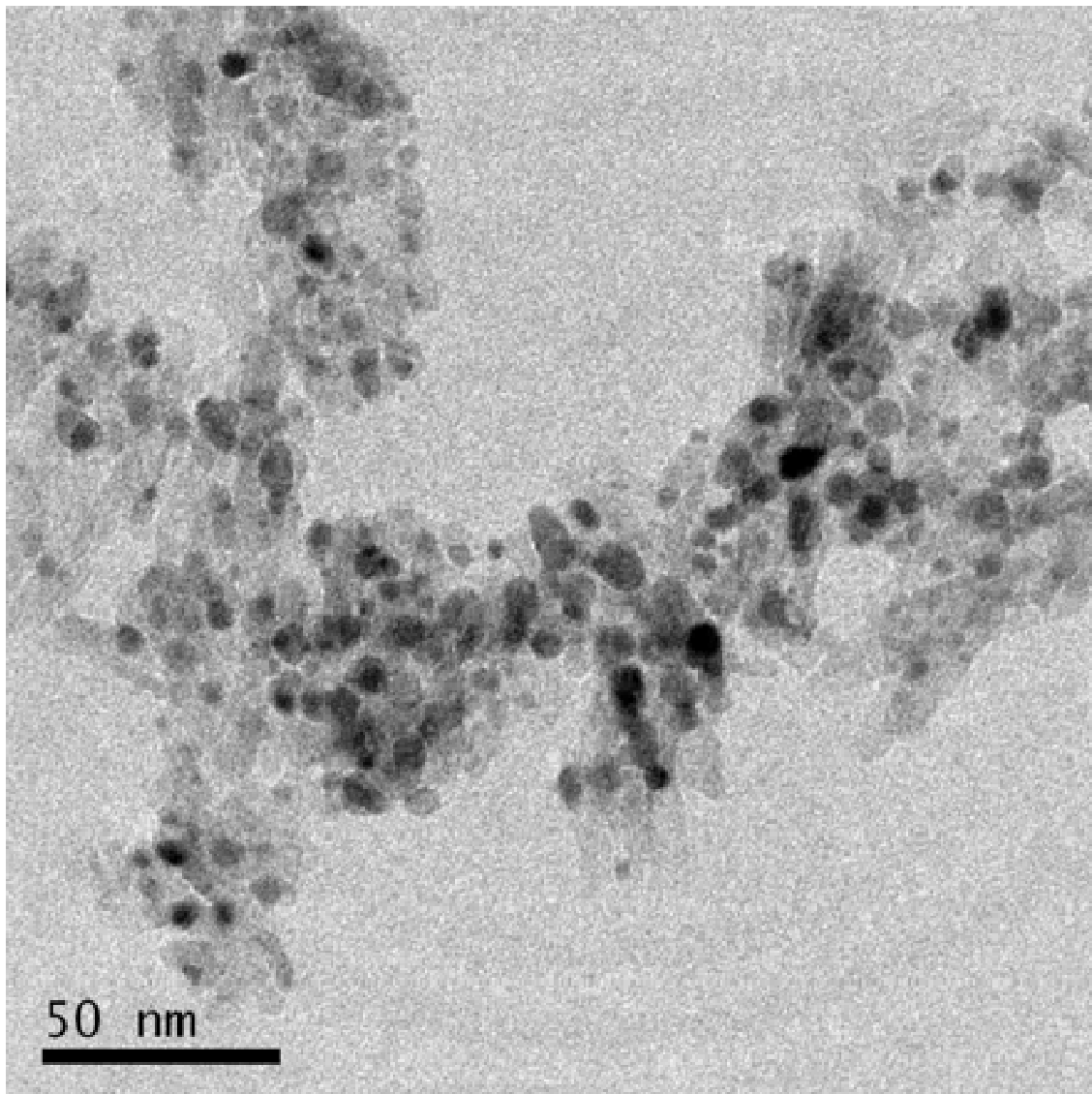


Figura 4.7: Micrografia do catalisador P-Ru/Al₂O₃ antes dos testes, ampliada em 80.000 vezes.

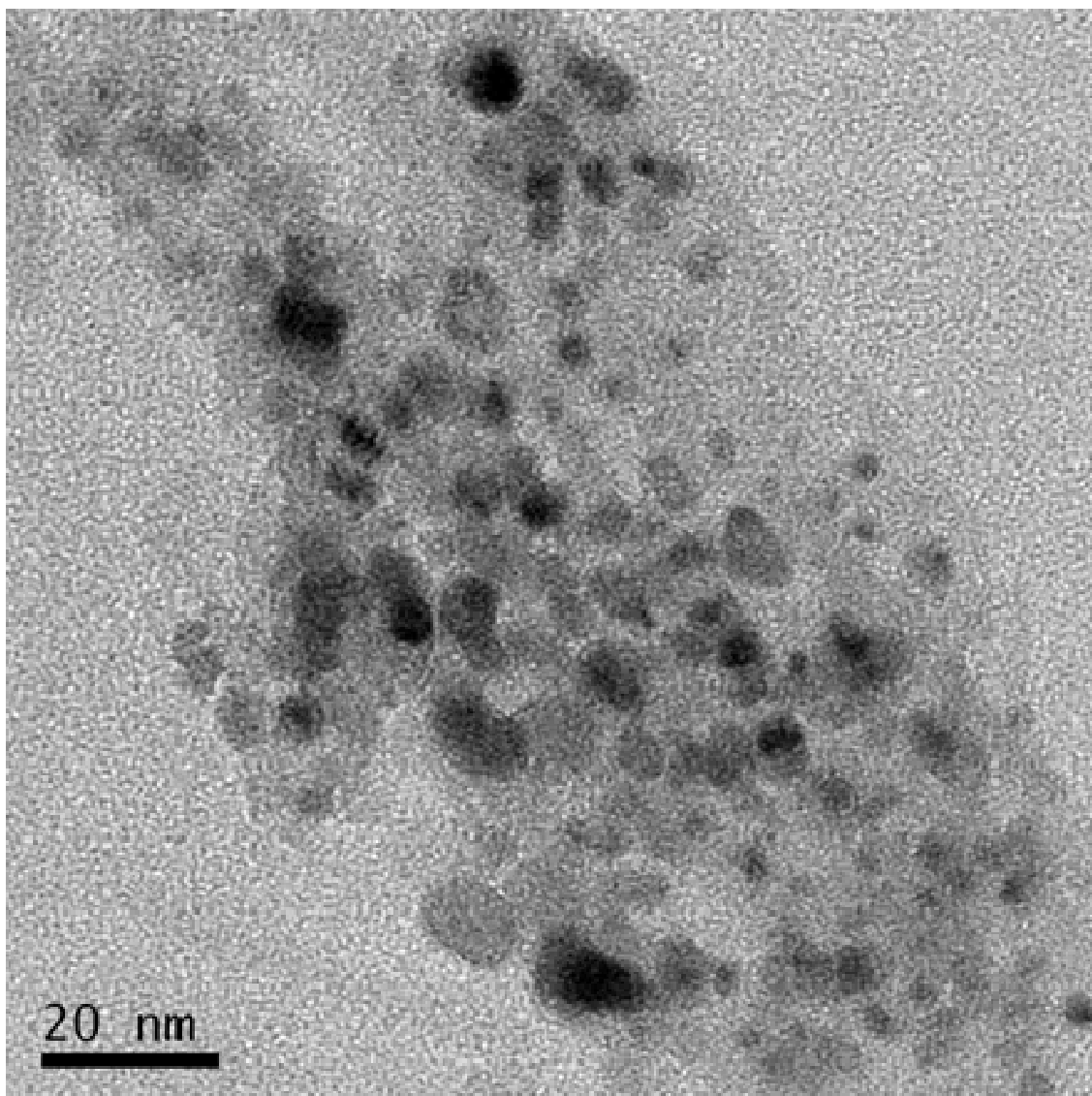


Figura 4.8: Micrografia do catalisador P-Ru/Al₂O₃ antes dos testes, ampliada em 150.000 vezes.

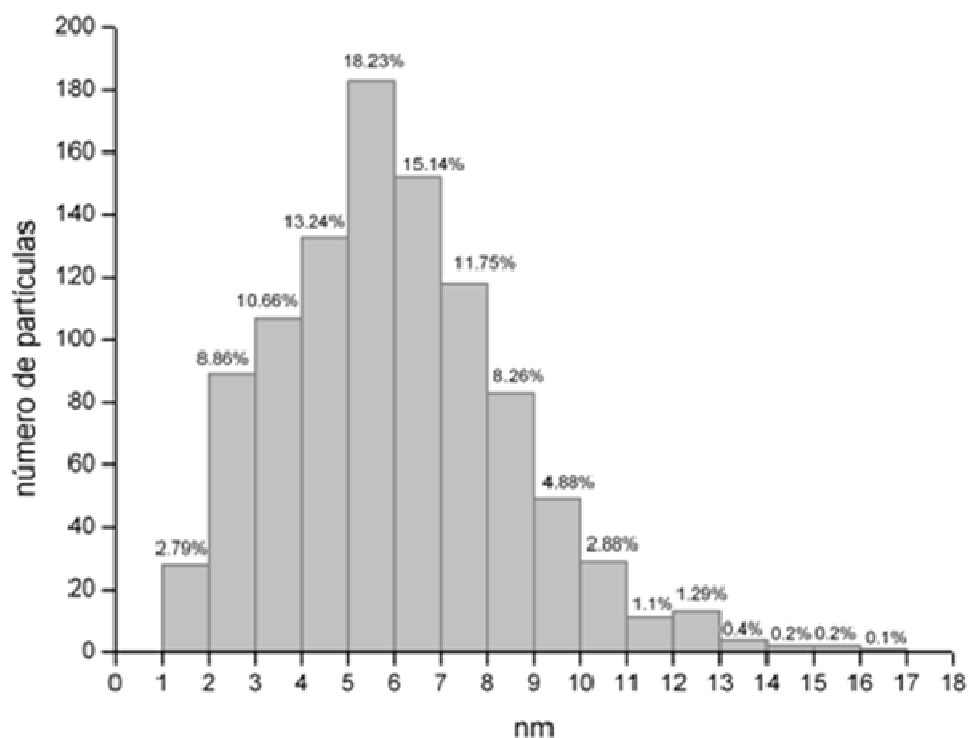


Figura 4.9: Histograma da distribuição do tamanho de partículas do catalisador E-Ru/Al₂O₃.

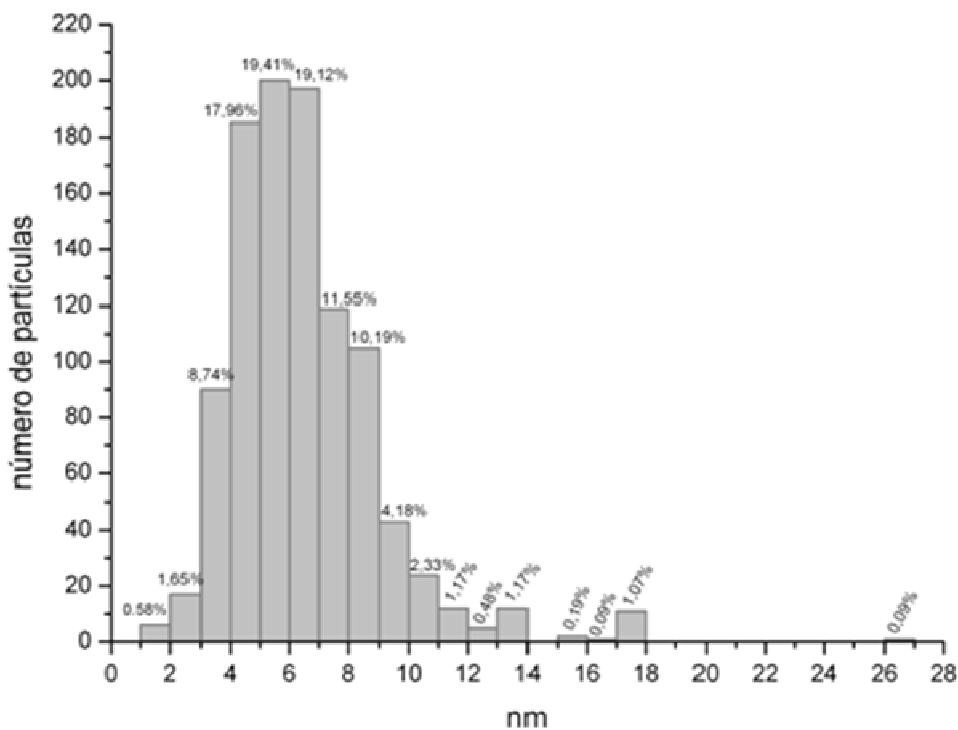


Figura 4.10: Histograma da distribuição do tamanho de partículas do catalisador P-Ru/Al₂O₃.

Na tabela 4.8 é apresentada a distribuição dos diâmetros das partículas para os catalisadores P-Ru/Al₂O₃ e E-Ru/Al₂O₃.

Tabela 4.8: Distribuição dos diâmetros das partículas antes do teste.

Ensaio	Catalisador	Diâmetro	Diâmetro	Fração do número de partículas (%) por faixas de Diâmetro (nm)						
		Médio	Médio	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	>12
		d _V ⁽¹⁾	d _L ⁽²⁾							
[nm]	[nm]									
1º	E-Ru/Al ₂ O ₃	7,6	5,5	2,8	19,5	31,5	26,9	13,1	3,9	2,3
	P-Ru/Al ₂ O ₃	8,3	5,7	0,5	10,4	37,4	30,7	14,4	3,5	3,1

$$(1) - \bar{d}_{VA} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}; \quad (2) - \bar{d}_L = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

A comparação dos dados obtidos para os catalisadores P-Ru/Al₂O₃ e E-Ru/Al₂O₃ mostram que na forma de pellets, há um pequeno alargamento na distribuição de tamanho das partículas, assim como o aumento do diâmetro das partículas. Isso é devido a maior área superficial apresentado pelo suporte em pellets.

Os resultados de diâmetros médios das partículas metálicas (d_P) são comparados na tabela 4.9 e deveriam ser semelhantes quando obtidos pelas duas técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho. Os catalisadores P-Ru/Al₂O₃ e E-Ru/Al₂O₃, preparados com precursores clorados em soluções contendo HCl, apresentam divergências nos resultados de d_P, sendo que os valores de d_{QH} são muito maiores do que os seus correspondentes de d_{MET}.

É possível admitir que os resultados obtidos por MET sejam os mais corretos, já que esta é uma técnica direta de caracterização. Em consequência, é possível concluir que a presença de cloro, parte dele permanecendo ligado ao metal Ru, diminui o número de sítios efetivamente metálicos, diminuindo as quantidades de H₂ quimissorvido e, assim, levando a valores errôneos de d_{QH}. Esta mesma discrepância dos resultados de d_P obtidos pelas duas técnicas de caracterização, quando de catalisadores

Ru/Al₂O₃ preparados em presença de cloro, foi observada anteriormente por Soares Neto (2003) e também por Jofre (2008).

Tabela 4.9: Comparação dos diâmetros médios das partículas metálicas antes do teste, obtidos por quimissorção de H₂ (d_{QH}) e por MET (d_{MET}).

Catalisador	d _{QH} (nm)	d _{MET} (nm)
P-Ru/Al ₂ O ₃	23,4	8,3
E-Ru/Al ₂ O ₃	16,7	7,6

Jofre evidenciou a interferência do cloro residual apresentando os resultados de diâmetro de partículas metálicas de catalisadores de Ru clorados e não clorados. Os resultados de (d_P) em catalisador de Ru preparado a partir de precursor não-clorado e em ausência de acidez livre (HCl) na solução de impregnação foram semelhantes quando obtidos pela técnica de MET e Quimissorção de H₂ utilizadas em seu trabalho (JOFRE, 2008).

É possível observar também que o número de impregnações não interferiu no tamanho das partículas dos metais no suporte. Este fato pode ser evidenciado através de comparação dos diâmetros médios obtidos nos 2 catalisadores de Ru de valores de 7,6nm e 8,3nm neste trabalho e os diâmetros apresentados por Jofre, que foi de 7,4nm, quando empregou 20 impregnações sucessivas.

Não foi possível obter os diâmetros médios das partículas por MET do catalisador E-IrRu/Al₂O₃ até a finalização deste trabalho, não sendo possível fazer a comparação com os valores encontrados por quimissorção.

4.1.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostram a constituição física dos catalisadores esferoidizados e peletizados, como pode ser visualizada na Figura 4.11, em aumentos de 50 (P-Ru/Al₂O₃), 100 (E-Ru/Al₂O₃), 2.000 e 5.000 vezes.

A presença de macroporos nos catalisadores é uma característica essencial para a aplicação dos catalisadores em questão, uma vez que ela viabiliza a rápida liberação dos gases e do calor gerados quando da decomposição do propelente hidrazina no leito catalítico. Também é possível avaliar que os materiais não apresentam trincas, e nenhuma fissura em sua superfície.

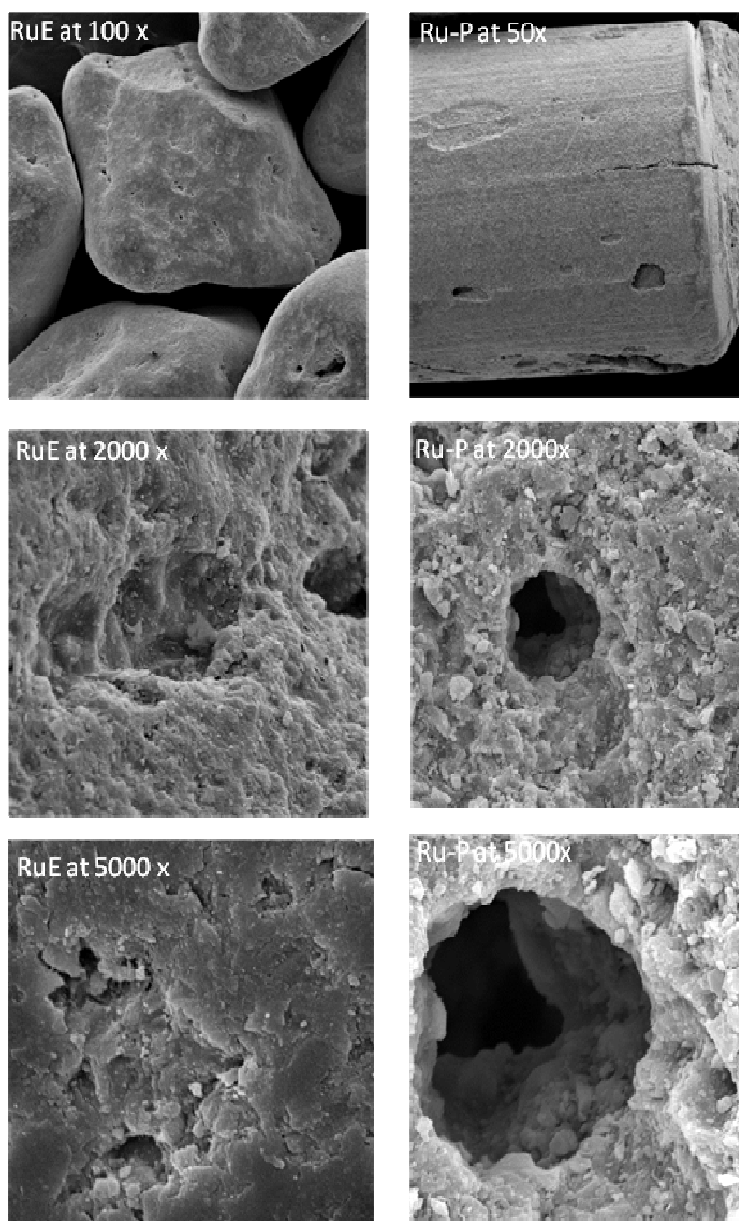


Figura 4.11: Micrografias obtidas dos catalisadores E-Ru/ Al_2O_3 e P-Ru/ Al_2O_3

A figura 4.12 apresenta a micrografia do catalisador S-405 em aumento de 1.000 vezes. A imagem deixa evidente uma ligeira similaridade entre os catalisadores de Ru e o catalisador de Ir, S-405, no que se refere à sua porosidade.

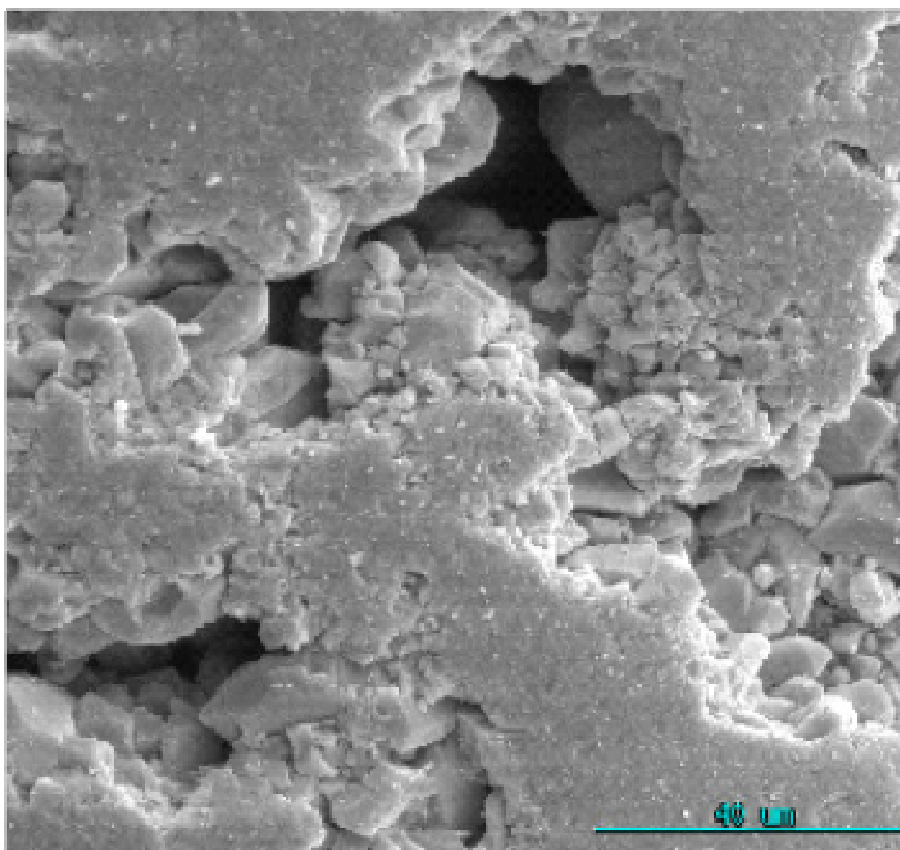


Figura 4.12: Micrografia do catalisador S-405, ampliada em 1.000 vezes.

Fonte: SERRA JR, *et al.* (2008).

4.1.7. Espectrometria dispersiva de energia acoplada a MEV (MEV/EDS)

Esta técnica é capaz de identificar os elementos presentes superficialmente de forma semi-quantitativa nos catalisadores. Mas, devem-se levar em consideração duas questões: a sensibilidade de o aparelho ser da ordem de 1% em massa, o que se torna inviável a determinação de elementos contendo teores menores do que 1%; e também o fato dos elementos presentes com teores menores que 1% serem lançados como teores adicionais em outros elementos presentes para completar o valor de 100% em massa.

Com a técnica de EDS, acoplada ao MEV, foi possível verificar e quantificar os elementos presentes nos catalisadores. A tabela 4.10 mostra os catalisadores e suas composições em peso e atômica. Fica evidente também a presença de cloro nos catalisadores de Ru preparados a partir de precursores clorados. Os teores de Ru baseados na porcentagem em peso se aproximam dos valores obtidos para os teores metálicos pela técnica de absorção atômica. Estes valores estão comparados na tabela 4.11.

Tabela 4.10: Composição dos elementos presentes nos catalisadores de Ru caracterizados por MEV/EDS.

Ensaio	Catalisadores	Elementos analisados	% em peso	% atômica
1° ensaio	E-Ru/Al ₂ O ₃	O	40,39	64,97
		Al	27,22	25,96
		Cl	1,74	1,27
		Ru	30,65	7,8
	P-Ru/Al ₂ O ₃	O	41,48	66,41
		Al	24,95	23,68
		Cl	2,06	1,49
		Ru	30,94	7,84
2° ensaio	E-IrRu/Al ₂ O ₃	O	19,17	51,85
		Al	16,62	26,66
		Cl	1,71	2,09
		Ru	19,95	8,54
		Ir	41,69	9,39

Tabela 4.11: Comparação dos teores de metais obtidos pelas técnicas de absorção atômica e MEV/EDS.

Ensaio	Catalisador	Teor de metal (%)	
		AA	MEV/EDS
1º	P-Ru/Al ₂ O ₃	30,1	30,9
	E-Ru/Al ₂ O ₃	29,3	30,6
2º	E-IrRu/Al ₂ O ₃	23,0 Ir - 11,2 Ru	41,7 Ir – 20,0 Ru

4.2. Caracterizações dos catalisadores após os testes

4.2.1. Perda de massa dos catalisadores durante os testes no propulsor

A Tabela 4.12 apresenta as variações de massa dos catalisadores ocorridas durante os ensaios no propulsor.

Tabela 4.12: Perda de massa de catalisador durante os testes no propulsor.

Ensaio	Catalisador	Massa antes [g]	Massa após [g]	Perda de massa [%]
1º	P-Ru/Al ₂ O ₃	10,11666	9,33902	7,7
	E-Ru/Al ₂ O ₃	5,37073	3,30733	38,4
2º	E-IrRu/Al ₂ O ₃	4,52684	0,4359	88,1
	P-Ru/Al ₂ O ₃	11,12420	1,8516	8,2

O percentual de perda de massa total foi bastante significativo para o catalisador E-Ru/Al₂O₃ no 1º ensaio, e também para o catalisador E-IrRu/Al₂O₃ no 2º ensaio.

A elevada perda de massa apresentada nos ensaios pode ser explicada pelo fenômeno de degradação mecânica por atrito, que devido aos espaços vazios gerados dentro do leito, ocorreram quebra e erosão dos catalisadores, gerando finos (partículas menores) e aumentando os espaços vazios dentro do leito catalítico.

O principal motivo desta significativa quebra e erosão dos grãos, foi associado a um pequeno espaço observado entre a tela que separa as duas granulometrias de catalisador no leito catalítico e a parede do propulsor.

É extremamente importante que não exista possibilidade de passagem de catalisador de uma camada para outra, por isso a presença das telas separando as 2 camadas. Provavelmente isto ocorreu, e pode ter formado espaços vazios na primeira camada constituída do catalisador de menor granulometria. À medida que foi acionado o propulsor, devido à degradação mecânica dos catalisadores, um espaço vazio foi gerado e evoluiu com a continuidade do teste, favorecendo a grande perda de massa observada.

O espaço observado entre a tela e a parede do propulsor pode ter sido causado pelo estado de degradação da tela, pois a mesma não se apresentava de forma lisa e uniforme, e sim com ondulações. A fotografia da tela após o 2º ensaio está mostrada na figura 4.13.

As ondulações apresentadas podem ter gerados os espaços entre a tela e a parede do propulsor nos 2 ensaios, ocasionando a migração no momento da vibração dos catalisadores de menor granulometria para os catalisadores de maior granulometria.

É possível que a cada novo ensaio tenha ocorrido uma maior degradação da tela, o que explica o 2º ensaio ter apresentado uma maior perda de massa de catalisador.

Para minimizar a perda de massa nos próximos ensaios é aconselhável que se adquira novas telas para o leito catalítico. Outra sugestão seria adaptar um sistema de fixação desta tela, impedindo assim a passagem de catalisador da primeira camada para a segunda camada e evitando-se a rápida degradação do leito catalítico.

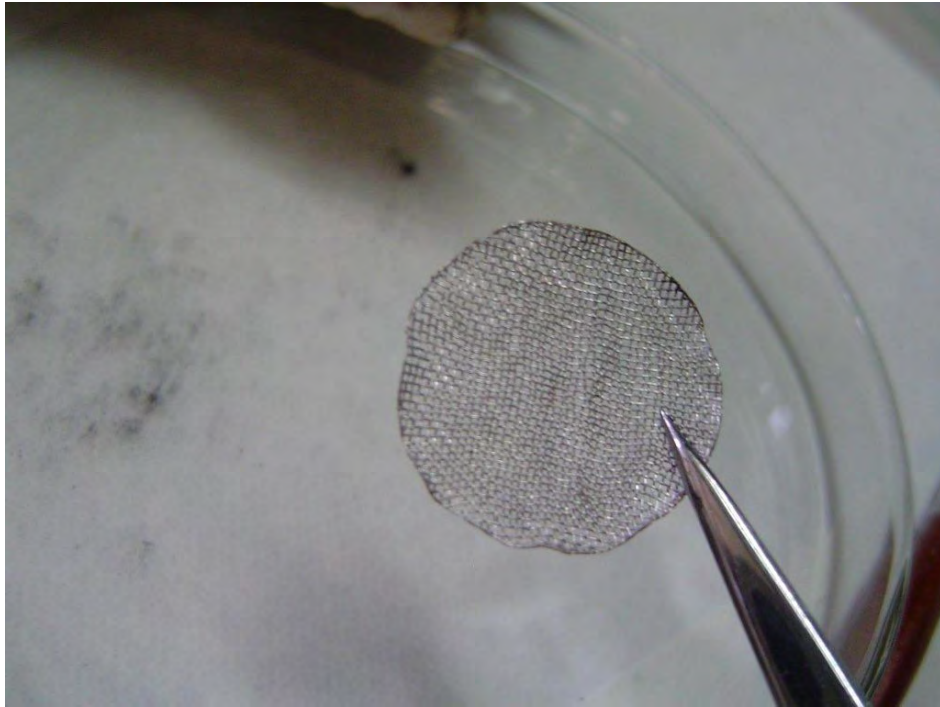


Figura 4.13: Tela pertencente ao propulsor de 35N após o 2º ensaio.

Os catalisadores na forma de pellets sofreram uma menor degradação, porém acima do valor esperado em ambos os ensaios, pois se sabe que a alumina apresenta uma resistência mecânica adequada para o emprego em propulsor. Esta perda foi muito mais significativa quando comparada ao trabalho desenvolvido por Jofre, o qual utilizou uma alumina com características semelhantes.

4.2.2. Determinação do teor metálico real

A tabela 4.13 apresenta os valores de teores metálicos reais de Ru, determinados por absorção atômica nos catalisadores após os testes. Estes valores foram adotados para os cálculos de quimissorção de H_2 .

As variações ocorridas nos teores de metais foram bastante significativas. A grande perda de massa ocorrida nos catalisadores durante os testes (tabela 4.12) pode ter possibilitado a perda de metal por erosão.

Tabela 4.13: Comparação entre os teores metálicos determinados por absorção atômica antes e após os testes.

Ensaio	Catalisador	Teor total de metal (%)		Variação (%)
		Após o teste	Antes do teste	
1º	P-Ru/Al ₂ O ₃	25,3	30,1	19
	E-Ru/Al ₂ O ₃	27,9	29,3	5
2º	E-IrRu/Al ₂ O ₃	15,3 Ir - 11,4 Ru	23,0 Ir - 11,2 Ru	33,5 Ir - 0 Ru
	P-Ru/Al ₂ O ₃	(1)	(1)	(1)

(1) Valores não obtidos

Uma exceção ocorrida foi com o metal Ru presente no catalisador bimetalico. O seu teor metálico se manteve, mas esse fato não é suficiente para se supor um comportamento diferenciado nesse material, pois deve-se levar em consideração as variações ocorridas durante todas as etapas de análise: foi-se necessário utilizar um segundo equipamento de absorção atômica e analista diferentes daqueles utilizados na análise dos demais catalisadores. Como ainda não existe uma metodologia validada, não é possível quantificar a incerteza desse método para concluir se o valor apresentado está dentro ou não dos limites de tolerância da metodologia.

4.2.3. Área Específica

Os resultados de área específica após os testes são mostrados na tabela 4.14, apresentando uma comparação com os valores desse parâmetro antes e após os testes.

Sabe-se que durante a reação de decomposição da hidrazina no propulsor, inicialmente sob condição a uma pressão próxima de zero (vácuo) e em regime transiente, N₂H₄ líquida, finamente dividida em pequenas gotículas é alimentada pelo injetor, reage sobre a superfície ativa dos catalisadores para produzir moléculas gasosas (N₂, H₂, e NH₃), reação esta que é acompanhada por forte elevação da temperatura e da pressão no leito catalítico do propulsor. Estas variações de pressão e temperatura afetam a estrutura dos

catalisadores, particularmente durante as primeiras partidas, a quente e principalmente a frio.

Como pode ser observado na tabela 4.14, é possível constatar que os percentuais de diminuição de área específica são maiores no catalisador P-Ru/Al₂O₃ e menores no catalisador bimetálico E-IrRu/Al₂O₃. As variações podem ser explicadas avaliando-se as tabelas de distribuição do volume de poros por faixas de diâmetros de poros apresentadas no tópico 4.2.4.

Tabela 4.14: Comparação das áreas específicas dos catalisadores antes e após os testes.

Ensaio	Catalisador	Área específica (m ² /g catalisador)		Variação (%)
		Antes do teste	Após o teste	
1º	P-Ru/Al ₂ O ₃	103	73	29,1
	E-Ru/Al ₂ O ₃	93	81	12,9
2º	P-Ru/Al ₂ O ₃	103	94	8,7
	E-IrRu/Al ₂ O ₃	96	92	4,2

Um grande volume correspondendo a poros de pequenos diâmetros leva a altos valores de área específica. Comparando os 3 catalisadores, o P-Ru/Al₂O₃ é o que demonstra possuir uma maior deposição de metal preferencialmente na faixa intermediária de diâmetro, de 4,2 a 7,6nm, diferentemente dos catalisadores E-Ru/Al₂O₃ e E-IrRu/Al₂O₃, que mostraram uma maior deposição entre a intermediária e maior faixa de diâmetro, de 4,2nm a 7,6 e 7,6 a 18,0nm, respectivamente. No catalisador E-IrRu/Al₂O₃ esse fato é mais evidente devido à sua estrutura já apresentar uma distribuição do volume de poros em maiores faixas de diâmetro. Isso permite supor que tal distribuição das partículas metálicas em poros de maior diâmetro pode ser uma das justificativas para uma menor diminuição da área específica.

Sendo assim, a presença de grandes quantidades de partículas metálicas nas menores faixas de volume de poros, justifica uma maior perda de área específica, já que a reação, durante as partidas a quente ou a frio, ocorre

onde houver mais sítios ativos, fato que pode ser exemplificado pelo catalisador P-Ru/Al₂O₃.

4.2.4. Distribuição do Tamanho de Poros

As tabelas 4.15 e 4.16 apresentam a evolução da distribuição dos diâmetros de poros dos catalisadores, antes e após os testes no micropropulsor.

As figuras 4.14 e 4.15 mostram que as distribuições dos diâmetros de poros dos catalisadores de Ru sofreram deslocamentos para maiores valores no 1º ensaio. Apesar de haver uma tendência de alargamento dos poros, o volume total de poros permanece inalterado para os dois catalisadores. As figuras 4.16 e 4.17 são referentes aos deslocamentos sofridos na distribuição do volume de poros para os catalisadores utilizados no 2º ensaio.

Na tabela 4.15 pode ser observado que no catalisador P-Ru/Al₂O₃ ocorreu uma queda mais acentuada na faixa de poros de 1,2 a 4,2nm e um maior aumento na faixa de diâmetro de poros de 7,6 a 18,0nm em comparação com o catalisador E-Ru/Al₂O₃. Mais uma vez fica evidente que o catalisador que apresenta volumes maiores nas menores faixas de diâmetro de poros, apresenta uma maior tendência em alargamento dos poros durante os testes no propulsor. Para os dois catalisadores a faixa mais baixa de poros sofreu diminuição de seu volume o que corrobora a perda de área específica após os testes.

Tabela 4.15: Distribuição do volume de poros dos catalisadores de Ru antes e após os testes.

Ensaio	Material	$V_p^{(1)}$ [cm ³ /g]			$V_p^{(2)}$ [cm ³ /g]
		Faixa de diâmetro de poros [nm]			
		1,8 – 4,2	4,2 – 7,6	7,6 – 18,0	
1°	P-Ru/Al ₂ O ₃ - antes	0,046	0,068	0,045	0,159
	P-Ru/Al ₂ O ₃ - depois	0,019	0,074	0,064	0,158
	E-Ru/Al ₂ O ₃ - antes	0,034	0,052	0,066	0,153
	E-Ru/Al ₂ O ₃ - depois	0,020	0,065	0,072	0,157

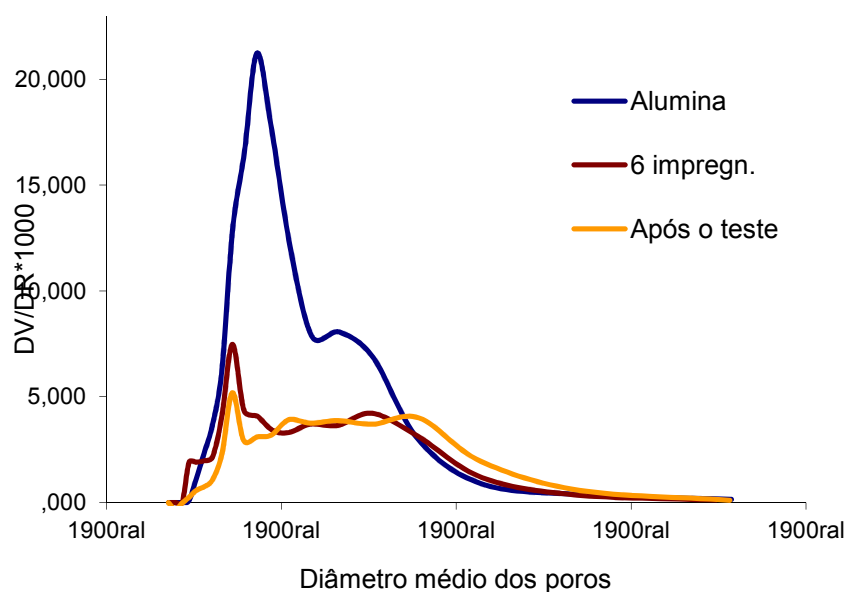


Figura 4.14: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do suporte, catalisador P-Ru/Al₂O₃ antes e após 1° ensaio.

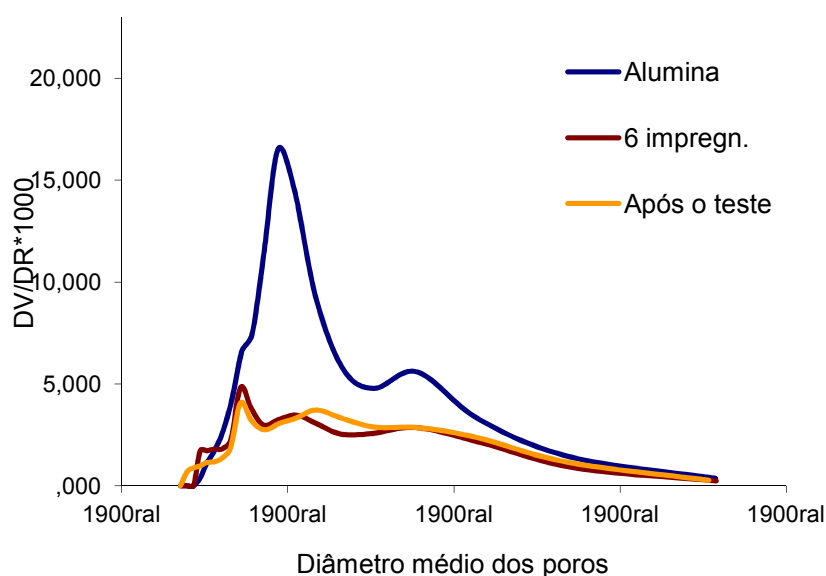


Figura 4.15: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do suporte, catalisador E-Ru/Al₂O₃ antes e após o 1º ensaio.

Para o 2º ensaio, a distribuição do volume de poros está apresentada na tabela 4.16. Esta tabela confirma uma maior variação no volume total de poros para ambos os catalisadores. É possível justificar através da maior degradação ocorrida nesses catalisadores durante os testes, que ocasionou uma maior fragmentação nos mesmos, bem como um aumento mais significativo na faixa de volume de poros entre 7,6 e 18nm.

Tabela 4.16: Distribuição do volume de poros do catalisador de Ru e Ir-Ru antes e após os testes.

Ensaio	Material	V _p ⁽¹⁾ [cm ³ /g]			V _p ⁽²⁾ [cm ³ /g]
		Faixa de diâmetro de poros [nm]			
		1,8 – 4,2	4,2 – 7,6	7,6 – 18,0	
2º	E-IrRu/Al ₂ O ₃ - antes	0,030	0,045	0,100	0,175
	E-IrRu/Al ₂ O ₃ - depois	0,021	0,038	0,131	0,191
	P-Ru/Al ₂ O ₃ - antes	0,046	0,068	0,045	0,159
	P-Ru/Al ₂ O ₃ - depois	0,028	0,072	0,079	0,179

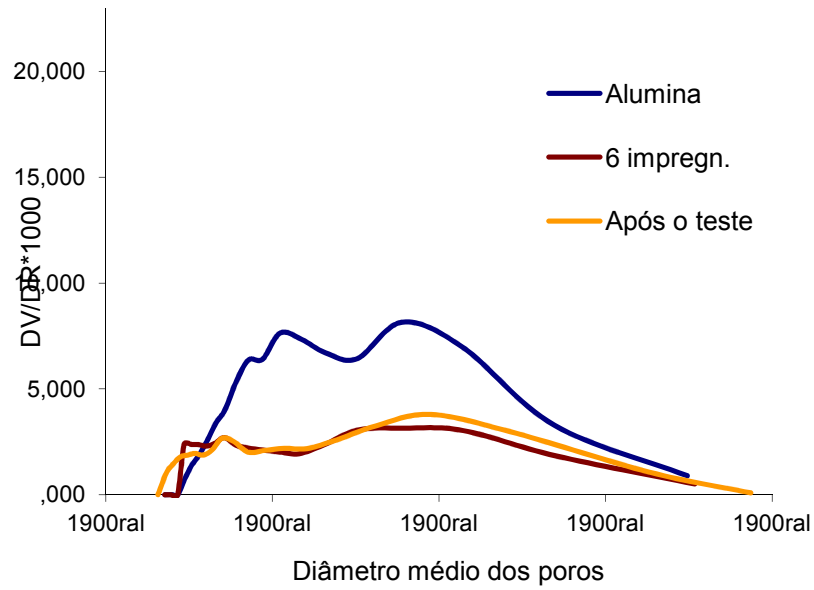


Figura 4.16: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do suporte, catalisador E-IrRu/Al₂O₃ antes e após o 2º ensaio.

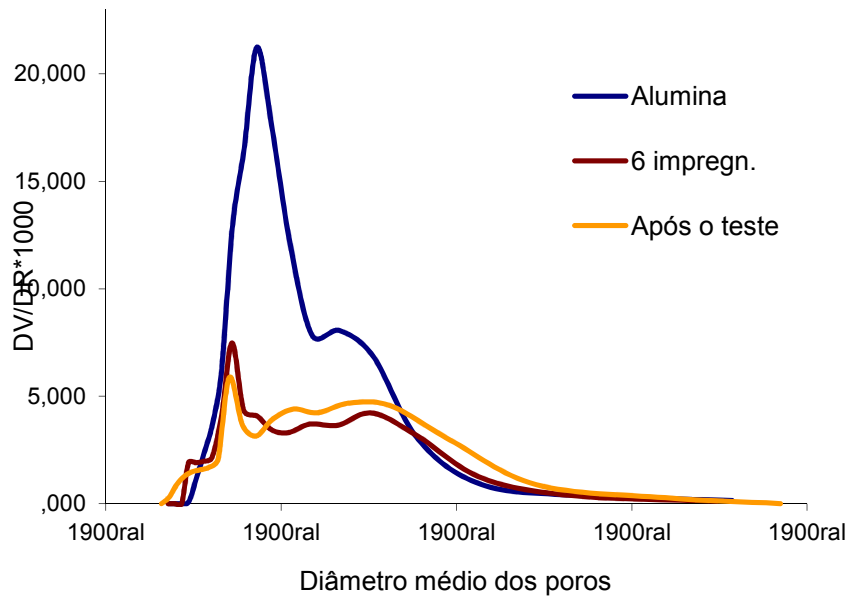


Figura 4.17: Gráfico da evolução da distribuição do volume de poros do suporte, catalisador P-Ru/Al₂O₃ antes e após o 2º ensaio.

A tabela 4.17 apresenta uma comparação dos volumes de poros totais dos catalisadores antes e após os testes. A variação ocorrida durante o ensaio no micropropulsor pode ser melhor observada, ou seja, no 1º ensaio essa variação é praticamente nula, sendo mais considerável no 2º ensaio.

Tabela 4.17: Comparação dos volumes de poros dos catalisadores antes e após os testes.

Ensaio	Material	Antes	Depois	Varição
		Vp [cm ³ /g]	Vp [cm ³ /g]	[%]
1º	P-Ru/Al ₂ O ₃	0,159	0,158	0,0
	E-Ru/Al ₂ O ₃	0,153	0,157	0,0
2º	E-IrRu/Al ₂ O ₃	0,175	0,191	9,1
	P-Ru/Al ₂ O ₃	0,159	0,179	12,6

4.2.5. Quimissorção de H₂

Os resultados das medidas de quimissorção de H₂ dos catalisadores após os testes no micropropulsor são apresentados na tabela 4.18.

Tabela 4.18: Resultados de Quimissorção de H₂ dos catalisadores após os testes.

Ensaio	Catalisador	[µmoles / g.cat.]	A _M [m ² /g.cat.]	D (%)	\bar{d}_p [nm]
1º	P-Ru/Al ₂ O ₃	75,07	5,55	6,00	15,01
	E-Ru/Al ₂ O ₃	151,08	11,16	10,95	8,22
2º	P-Ru/Al ₂ O ₃	(1)	(1)	(1)	(1)
	E-IrRu/Al ₂ O ₃	106,2	-	8,2	10,9

(1) Valores não obtidos

Para uma melhor compreensão dos dados, na tabela 4.19 se faz uma comparação com os resultados obtidos de quimissorção de H₂ antes e depois dos testes. Observa-se nesta tabela que os catalisadores contendo Ru, ou

seja, preparados a partir de precursores clorados, apresentaram aumentos nos valores de quimissorção de H₂, o que evidencia a melhor redução do catalisador e conseqüentemente uma maior remoção do cloro durante o ensaio no micropropulsor. Interessante observar também que a redução dos dois materiais durante a reação de decomposição da hidrazina foi mais efetiva no catalisador na forma esferoidizada, posicionado na primeira camada do leito, que recebeu diretamente a hidrazina.

Tabela 4.19: Comparação entre a quimissorção de H₂ antes e após os testes.

Ensaio	Catalisador	Antes	Após
		[μ Moles H ₂ / g.cat.]	[μ Moles H ₂ / g.cat.]
1º	P-Ru/Al ₂ O ₃	57,12	75,07
	E-Ru/Al ₂ O ₃	78,19	151,08
2º	E-IrRu/Al ₂ O ₃	109,3	106

A tabela 4.20 apresenta uma comparação entre a dispersão e o diâmetro de partícula entre os materiais antes e após os testes, onde se observa um aumento na dispersão e também uma aparente diminuição nos diâmetros de partículas. Como já foi explicado, após o ensaio, há uma melhor redução dos catalisadores de Ru e conseqüentemente uma maior remoção do cloro residual, levando a valores de quimissorção de H₂, dispersão e tamanho de partículas mais realistas. O mesmo aconteceu para o catalisador bimetálico, onde observou-se um aumento na dispersão e conseqüentemente uma diminuição no diâmetro das partículas.

O valor de d_p de 8,22nm obtido por quimissorção para o catalisador E-Ru/Al₂O₃ após o teste no micropropulsor se aproxima bastante do valor de d_p 7,7nm obtido por MET após o teste. No caso do catalisador P-Ru/Al₂O₃, os valores se apresentam com uma considerável diferença, ocasionada possivelmente pela não remoção do cloro residual, o que condiz com os valores de quimissorção apresentados na Tabela 4.19. Por se tratar do catalisador posicionado na segunda camada do leito catalítico, não houve a redução de Ru e remoção do cloro residual tão efetiva quanto o catalisador

presente na primeira camada. O valor de d_p de 7,1nm obtido por MET após o teste pode auxiliar na explicação dada acima.

Tabela 4.20: Comparação entre a dispersão e diâmetro de partícula antes e após os testes.

Ensaio	Catalisador	Antes		Após	
		D [%]	d_p [nm]	D [%]	d_p [nm]
1º	P-Ru/Al ₂ O ₃	3,85	23,39	6,00	15,01
	E-Ru/Al ₂ O ₃	5,39	16,68	10,95	8,22
2º	E-IrRu/Al ₂ O ₃	6,70	13,44	8,24	10,92

4.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Os catalisadores foram caracterizados por MET após os testes, da qual foram obtidas as micrografias aumentadas em 80.000 vezes para o 1º ensaio. Nas figuras 4.19 e 4.20 estão apresentados os histogramas de distribuição dos tamanhos das partículas, onde foi feita uma contagem média de 1.000 partículas aproximadamente para os catalisadores E-Ru/Al₂O₃ e P-Ru/Al₂O₃. As micrografias estão mostradas na figura 4.21 para o catalisador E-Ru/Al₂O₃ e a figura 4.22 para o catalisador P-Ru/Al₂O₃.

Não foi possível obter as micrografias para os catalisadores utilizados no 2º ensaio.

Os resultados de distribuição do tamanho das partículas metálicas, após os testes, estão representados na tabela 4.21.

Tabela 4.21: Distribuição dos diâmetros das partículas após os testes.

Ensaio	Catalisador	Diâmetro	Diâmetro	Fração do número de partículas (%) por faixas de Diâmetro (nm)						
		Médio	Médio	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10-12	> 12
		$d_V^{(1)}$	$d_L^{(2)}$							
		[nm]	[nm]							

1º	E-Ru/Al ₂ O ₃	7,70	5,26	2,48	25,30	31,46	22,73	10,86	5,06	1,94
	P-Ru/Al ₂ O ₃	7,11	4,75	4,47	29,3	33,47	20,12	8,17	3,39	0,91

$$(2) - \bar{d}_{VA} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}; \quad (2) - \bar{d}_L = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

As variações das dimensões das partículas obtidas por MET são muito menos significativas e possuem a característica de não sofrerem influências pelo estado de redução do rutênio e da presença de cloro residual. A figura 4.18 é uma representação gráfica dos dados apresentados na tabela 4.21 para melhor visualização.

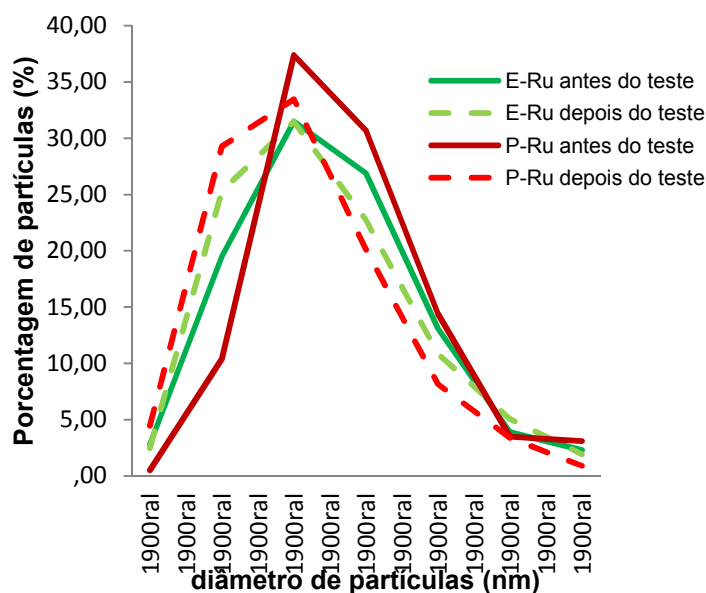


Figura 4.18: Perfil da distribuição do tamanho das partículas, antes e após os testes.

A tabela 4.22 mostra uma comparação dos valores de d_{MET} , obtidos antes e após os testes no propulsor para os catalisadores de Ru.

Tabela 4.22: Evolução de d_{MET} durante os testes em propulsor.

Ensaio	Catalisador	d_{MET} (nm)	
		antes	depois
1º	E-Ru/Al ₂ O ₃	7,6	7,7
	P-Ru/Al ₂ O ₃	8,3	7,1

É possível observar que utilizando a técnica por MET, uma caracterização não influenciada pelo estado de redução parcial de rutênio e, também, praticamente não influenciada pelo fenômeno de oclusão, já que esta técnica utiliza amostra finamente pulverizada em gral com pistilo, fica evidenciado que catalisadores contendo rutênio, preparados a partir de precursores metálicos clorados, apresentam uma excelente resistência à sinterização das partículas metálicas durante as condições dos testes de decomposição de hidrazina utilizadas neste trabalho.

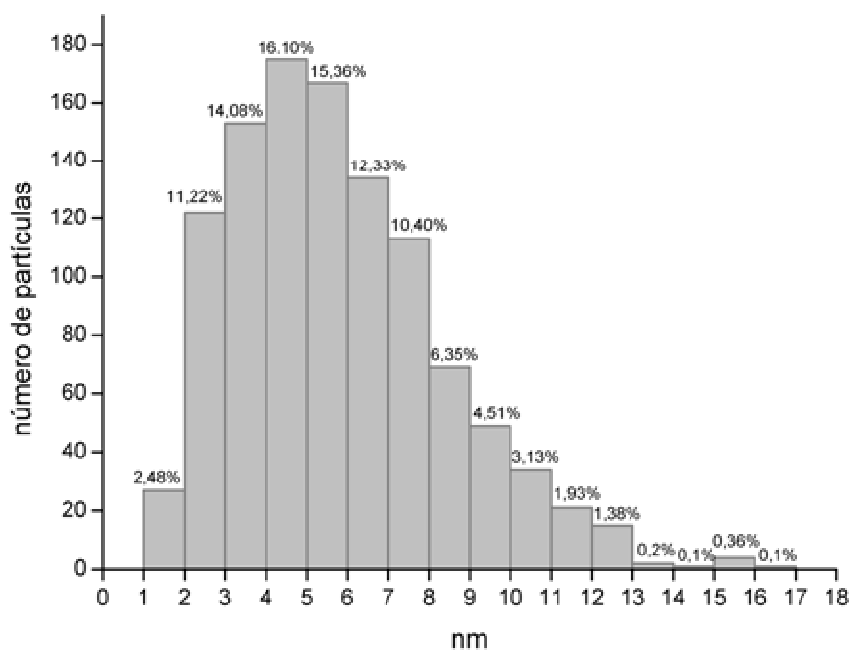


Figura 4.19: Histograma do catalisador E-Ru/Al₂O₃ após os testes no propulsor

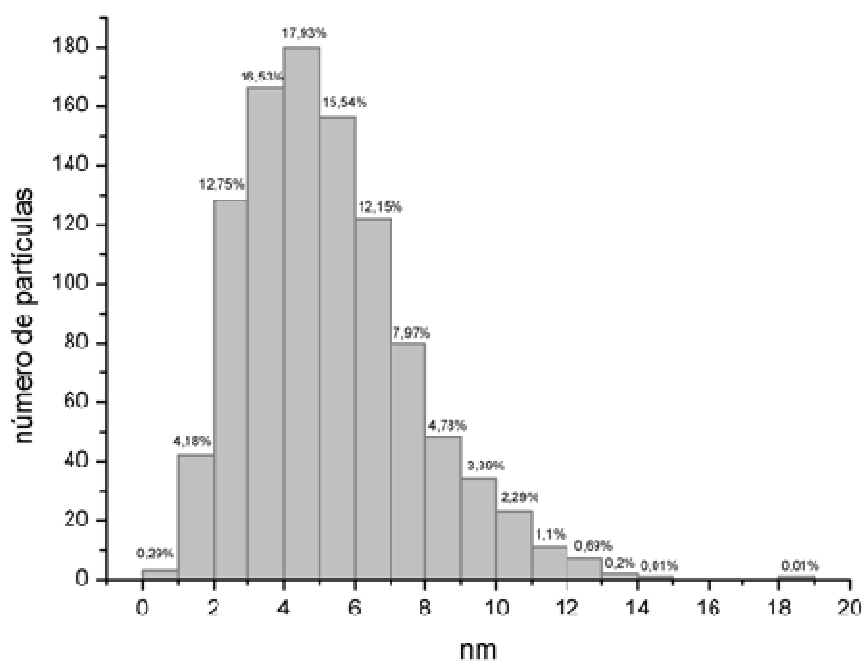


Figura 4.20: Histograma do catalisador P-Ru/Al₂O₃ após os testes no propulsor.

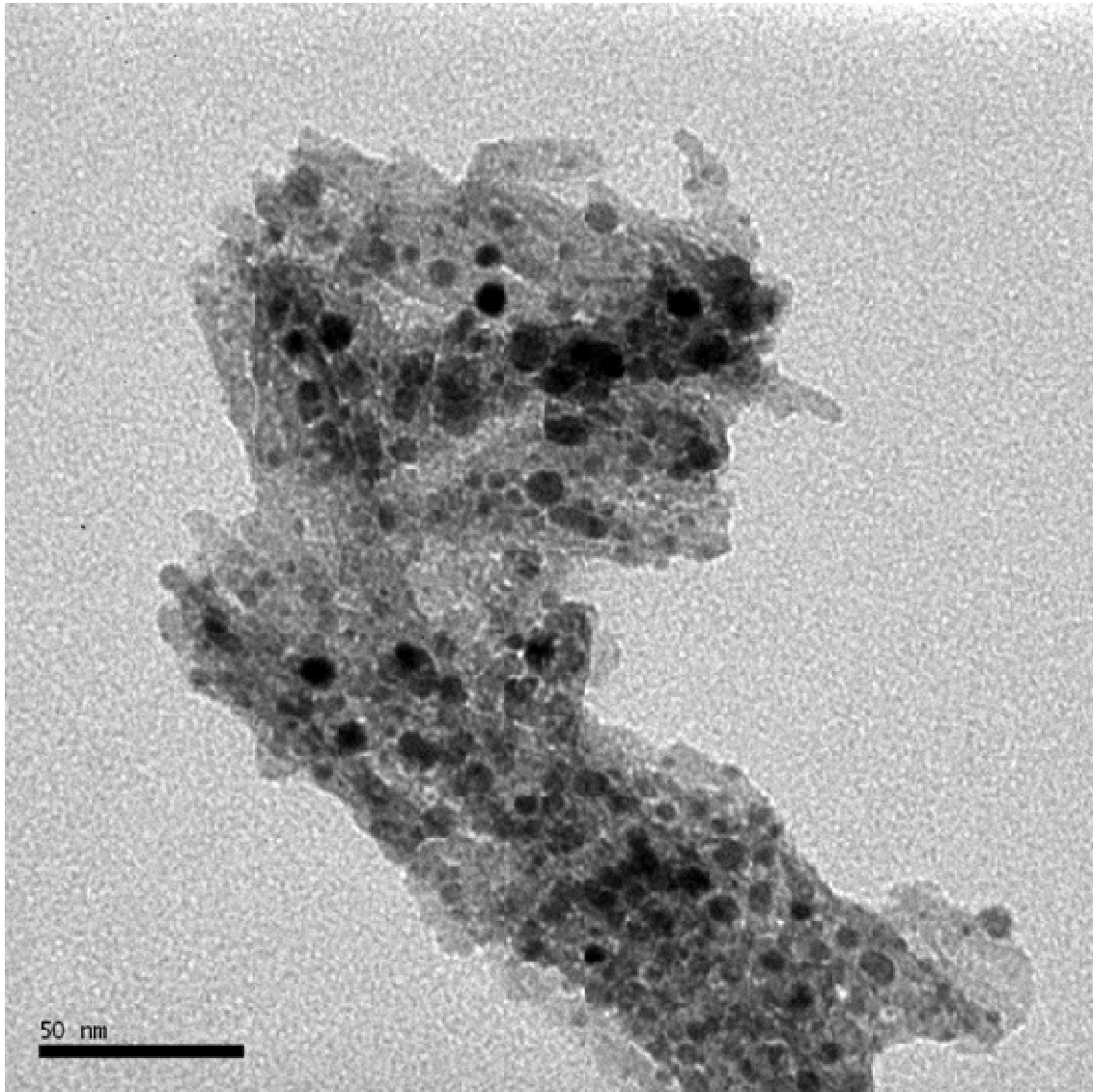


Figura 4.21: Micrografia do catalisador E-Ru/Al₂O₃, ampliada em 80.000 vezes.

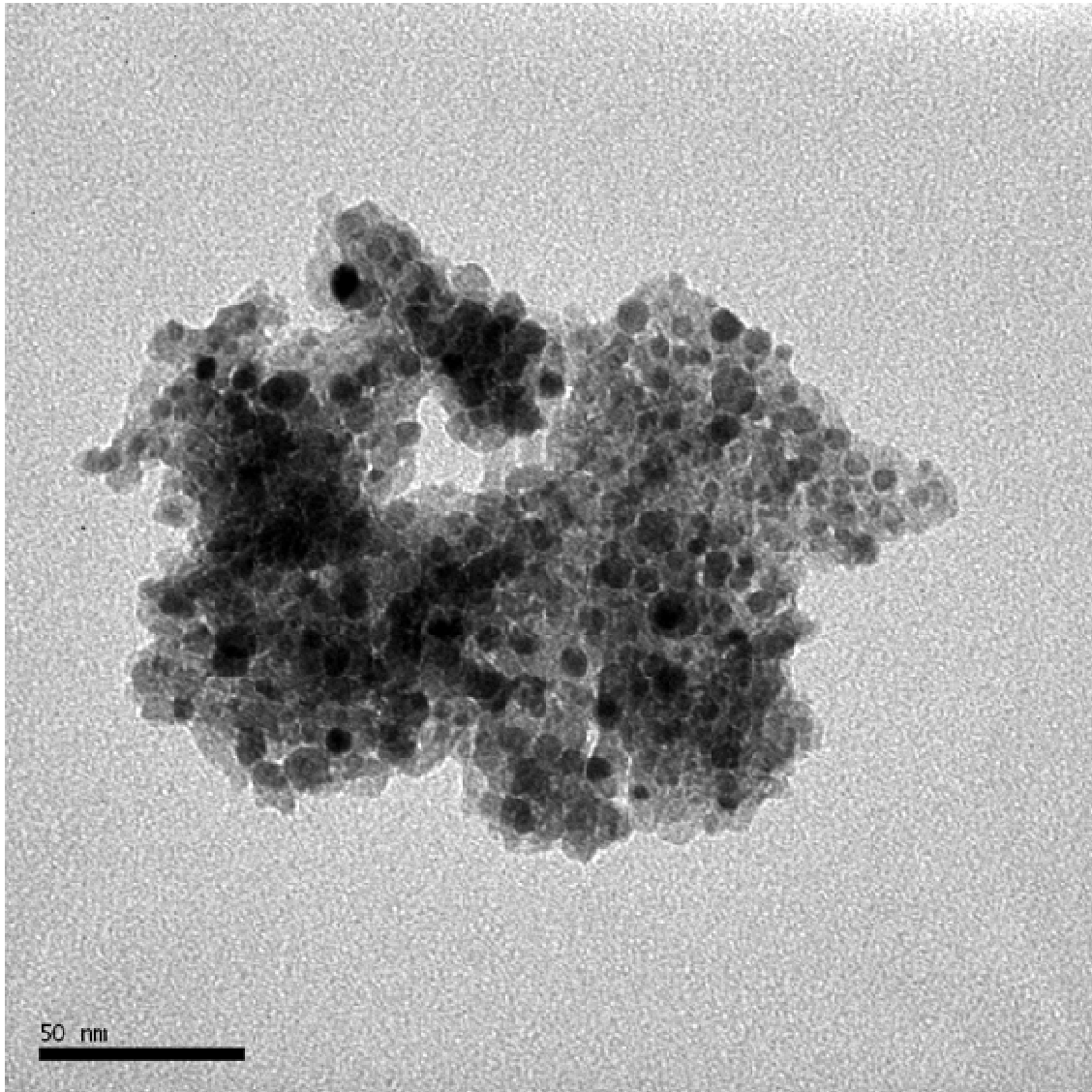


Figura 4.22: Micrografia do catalisador P-Ru/Al₂O₃, ampliada em 80.000 vezes.

4.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura mostram a constituição física dos catalisadores esferoidizados e peletizados, antes e depois dos testes, conforme pode ser visualizado na figura 4.23, em aumentos de 50 (P-Ru/Al₂O₃), 100 (E-Ru/Al₂O₃), 2.000 e 5.000 vezes.

Observando as imagens de MEV após os testes, pode ser observado que os materiais apresentam excelente resistência às sequências de testes aplicadas, não apresentando novamente consideráveis fragilidades ou trincas em suas superfícies.

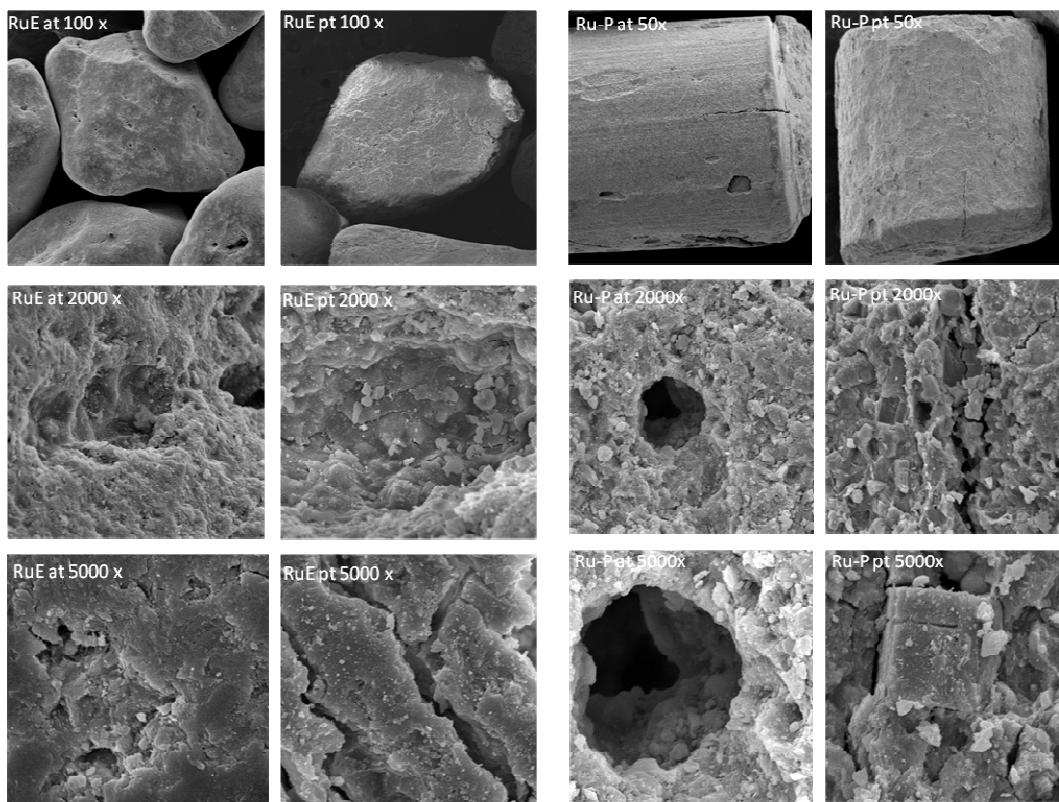


Figura 4.23: Micrografias obtidas no MEV dos catalisadores E-Ru/Al₂O₃ e P-Ru/Al₂O₃ antes e após os testes aumentados em 50 (P-Ru/Al₂O₃), 100 (E-Ru/Al₂O₃), 2.000 e 5.000 vezes.

4.2.8. Espectrometria dispersiva de energia acoplada a MEV (MEV/EDS)

A tabela 4.23 mostra as porcentagens dos elementos no catalisador E-Ru/Al₂O₃ depois dos testes no micropropulsor bem como as suas composições em peso e atômica obtidas por MEV/EDS.

Como era esperado, não foram encontrados teores de cloro no catalisador de Ru, comprovando a redução efetiva durante a reação de decomposição da hidrazina, com conseqüente remoção total do cloro.

Como já foi observado e discutido no item referente a essa análise antes dos testes, os teores de Ru baseados na porcentagem em peso se aproximam dos valores encontrados para os teores metálicos pela técnica de absorção atômica. Os valores podem ser visualizados na Tabela 4.23. A comparação com os dados obtidos por absorção atômica está mostrada na tabela 4.24. No

caso do metal Ir, foi encontrado um valor acima do esperado. Mas seria necessário repetir a análise para se certificar do resultado.

Tabela 4.23: Composição dos elementos presentes nos catalisadores caracterizados por MEV/EDS após os testes.

Ensaio	Catalisadores	Elementos analisados	% em peso	% atômica
1° ensaio	E-Ru/Al ₂ O ₃	O	45,61	68,68
		Al	27,74	24,77
		Ru	26,4	6,29
	P-Ru/Al ₂ O ₃	O	40,72	65,91
		Al	26,87	25,79
		Ru	32,41	8,3
2° ensaio	E-IrRu/Al ₂ O ₃	O	26,22	57,55
		Al	23,09	30,05
		Ru	16,58	5,76
		Ir	33,81	6,18

Tabela 4.24: Comparação dos teores de metais obtidos pelas técnicas de absorção atômica e MEV/EDS após os testes.

Ensaio	Catalisador	Teor de metal (%)	
		AA	MEV/EDS
1°	P-Ru/Al ₂ O ₃	25,3	32,4
	E-Ru/Al ₂ O ₃	27,9	26,4
2°	E-IrRu/Al ₂ O ₃	15,3 Ir - 11,4 Ru	16,58 Ru - 33,81 Ir

4.3. Reação de decomposição da hidrazina em micropropulsor de 35N

Os catalisadores preparados foram testados no Banco de Testes com Simulação de Altitude (BTSA), equipado com uma câmara de vácuo de 10m³, que permite simular as condições de pressão no espaço, e de um sistema de

aquisição de dados necessários às medidas dos principais parâmetros de desempenho dos diferentes catalisadores testados. Os ensaios de decomposição da hidrazina foram realizados em um propulsor com empuxo nominal de 35N. Este propulsor possui uma câmara de decomposição catalítica desmontável, permitindo o carregamento de diferentes catalisadores. Para este estudo, o leito catalítico possuía 2 tipos de catalisadores: a 1ª camada foi preenchida com catalisadores na forma esferoidizada e a 2ª camada com catalisadores na forma de *pellets*.

Foram realizadas 2 campanhas com 15 tiros cada, em condições diferentes de pressão de injeção de propelente, tempo de duração, temperatura de partida e a temperatura na câmara catalítica durante os testes.

Para a realização das campanhas, as seguintes combinações de catalisadores foram aplicadas:

- 1ª campanha B200N-30: catalisadores P-Ru/Al₂O₃ e E-Ru/Al₂O₃
- 2ª campanha B200N-33: catalisadores P-Ru/Al₂O₃ e E-IrRu/Al₂O₃

As partidas a quente foram feitas com o propulsor pré-aquecido a 120°C, enquanto que nas partidas a frio o propulsor estava numa temperatura próximo a 24°C.

Para os tiros pulsados; tempo on e off indicam o tempo em que a eletroválvula da linha de combustível ficou aberta e fechada, o qual é medido em ms (milissegundos). A figura 4.24 ilustra as condições de funcionamento da eletroválvula durante os testes realizados no micropropulsor.

Para a campanha B200N-30, o tempo total de funcionamento do motor foi de 530.000ms, enquanto que na 2ª campanha B200N-33, o tempo foi de 505.000ms.

Os ensaios foram realizados em três diferentes níveis de pressão de alimentação da hidrazina, a 22bar (equivale ao início da vida útil do satélite), 12bar (corresponde à metade de sua vida útil) e 5,5bar (corresponde ao final da vida útil do mesmo), simulando assim as reais condições de pressão do reservatório do propelente do satélite ao longo de sua vida útil.

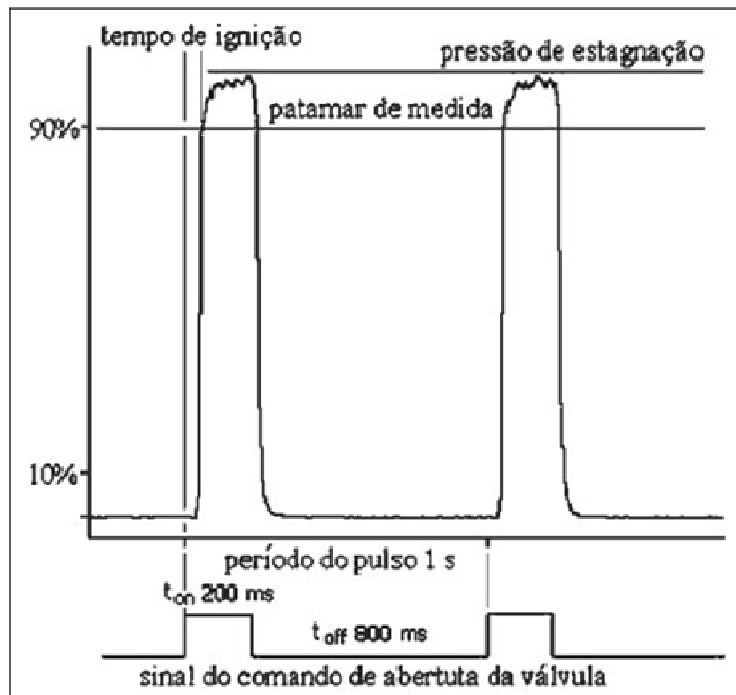


Figura 4.24: Gráfico representativo de um pulso de injeção de propelente de 200ms em um período de 1s.

Os protocolos que definiram os ensaios dos catalisadores estão descritos no item 3.2.9. Os resultados dos ensaios apresentados neste item compreendem as seguintes avaliações:

- Nível e estabilidade do empuxo para os ensaios com disparos quentes;
- evolução da temperatura na câmara catalítica para os ensaios com disparos quentes;
- pressão na câmara catalítica para os ensaios disparos quentes; e
- o tempo de ignição da reação, definido como o período decorrido entre a abertura da eletroválvula e o momento em que a pressão atinge 90% do valor da pressão de estagnação, ilustrado na Figura 4.24.

Durante os ensaios foi acompanhado o empuxo em função do tempo de funcionamento para as diferentes combinações de tiros.

O empuxo de 35N deve ser atingido quando se aplica a pressão de alimentação de 22 bar na linha de hidrazina. Nos gráficos apresentados nas

figuras 4.25 e 4.26 foi observado que este valor foi atingido. Os gráficos da figura 4.25 mostram o empuxo para tiro pulsado 500ms ON, 500ms OFF, enquanto o da figura 4.26 apresenta um tiro contínuo 30.000ms ambos com partida a quente, respectivamente para os 2 ensaios realizados.

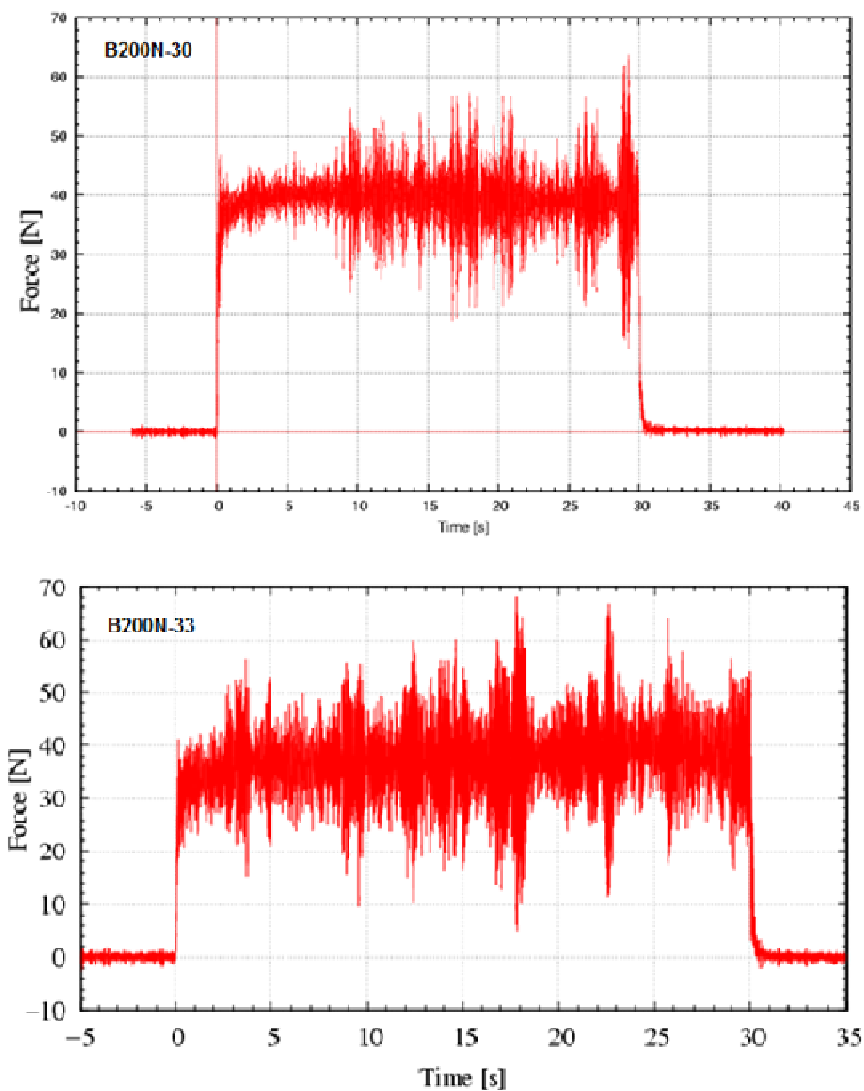


Figura 4.25: Gráfico de Empuxo a uma pressão de 22 bar, tiro contínuo 500ms ON, 500 ms OFF, total de 100 pulsos, partida a quente, referentes: B200N-30 – ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas; B200N-33 – ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.

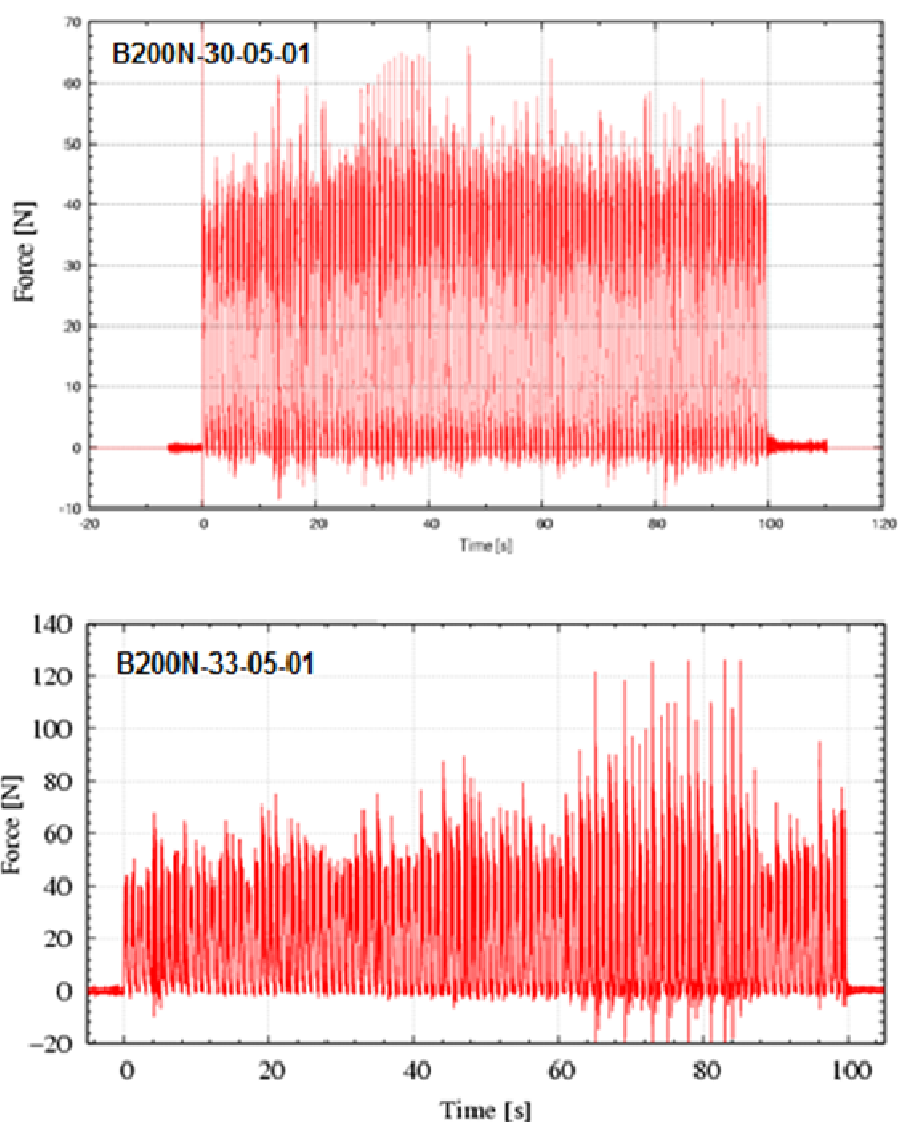


Figura 4.26: Gráfico de Empuxo a uma pressão de 22 bar, tiro contínuo 30.000 ms com partida a quente referentes: B200N-30-05-01 – ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas; B200N-33-05-01 – ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.

As figuras 4.27 e 4.28 mostram os gráficos correspondentes às pressões na câmara catalítica versus tempo de funcionamento para os mesmos testes apresentados nas figuras 4.25 e 4.26.

As curvas mostram a evolução da pressão na câmara catalítica, gerada pela decomposição de uma quantidade conhecida de hidrazina. O objetivo do acompanhamento da pressão na câmara é a verificação da estabilidade dos

catalisadores na decomposição do propelente. Os principais sinais de falha do catalisador são instabilidade de pressão superior a 10% do valor da pressão de estagnação e elevações súbitas de pressão superiores a 50% deste mesmo valor (VIEIRA, *et al.*, 2005). As instabilidades observadas nos gráficos ao devido à degradação do leito catalítico com a perda de massa nos 2 ensaios. Tais instabilidades já podem ser observadas nas figuras 4.29 e 4.30.

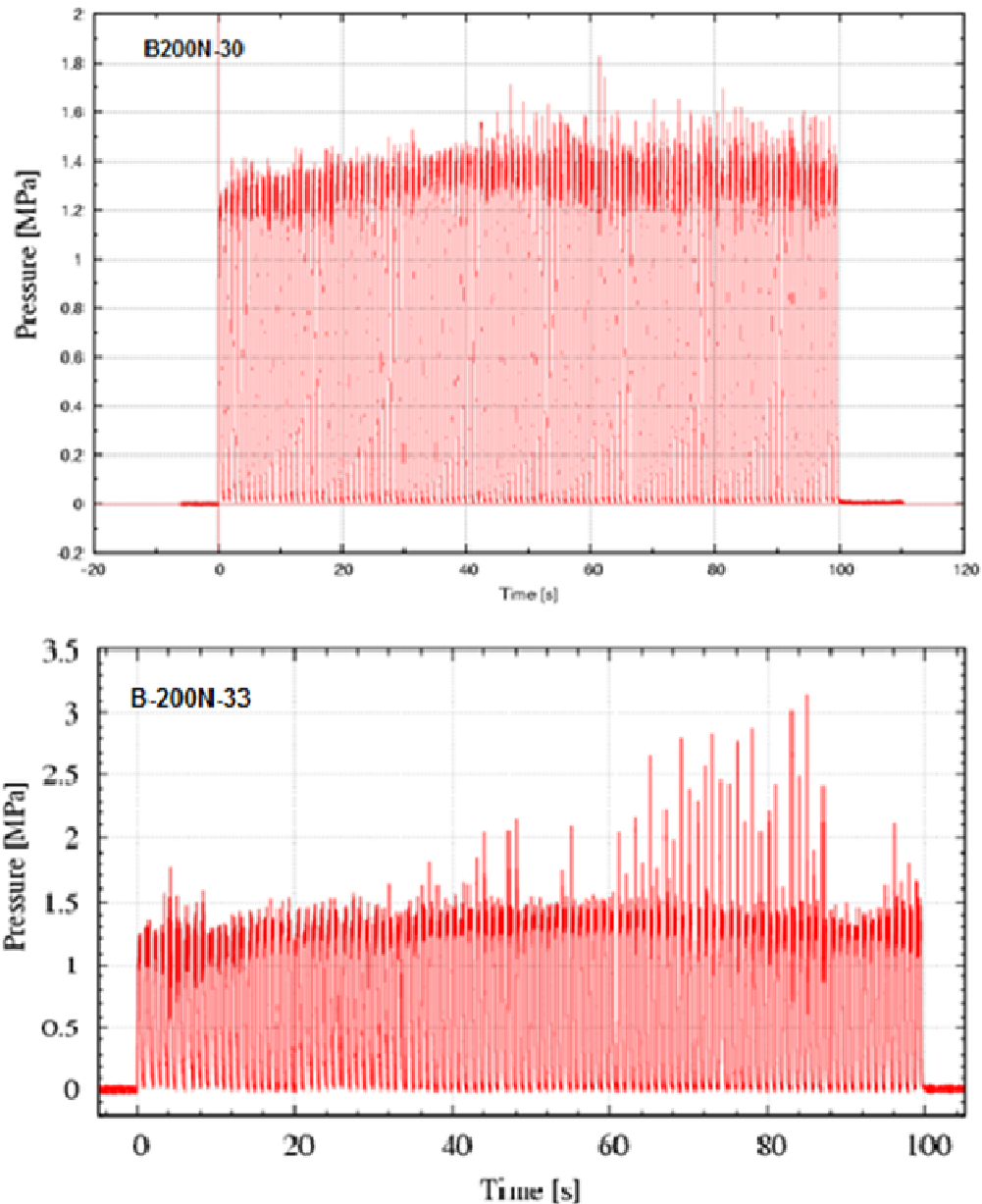


Figura 4.27: Gráficos de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 22 bar, pulsado 500ms ON, 500 ms OFF, total de 100 pulsos, com partida a quente: B200N-30 – ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas; B200N-33 – ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.

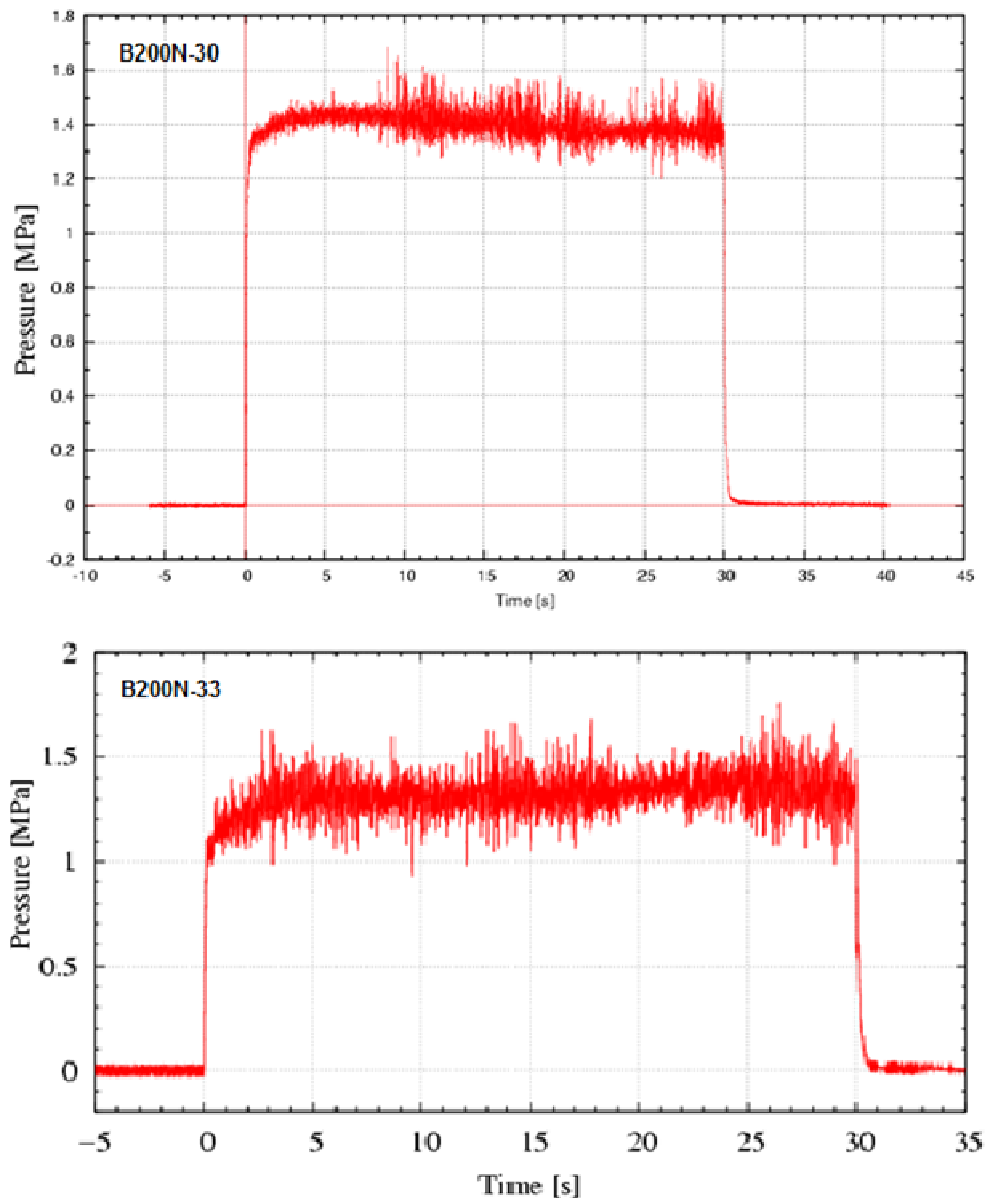


Figura 4.28: Gráficos de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 22 bar, tiro contínuo 30.000 ms com partida a quente: B200N-30 – ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas; B200N-33 – ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.

Nas partidas a quente, com o rápido aquecimento do leito catalítico, a reação deixa de ser catalítica e passa a ser controlada termodinamicamente, pois passam a depender da temperatura, da pressão na linha de alimentação de hidrazina e de parâmetros mecânicos utilizados na construção do propulsor.

Mas uma severa degradação na estrutura do catalisador apontaria comportamentos irregulares nos gráficos gerados, como será apresentado a seguir.

No 1º ensaio contendo apenas catalisadores de Ru, os gráficos apresentados nas figuras 4.29, 4.30 e 4.31 representam respectivamente o empuxo, a pressão de câmara e a temperatura de câmara, todos em função do tempo para o último teste contínuo de duração de 90.000ms, com pressão da linha de hidrazina de 22bar.

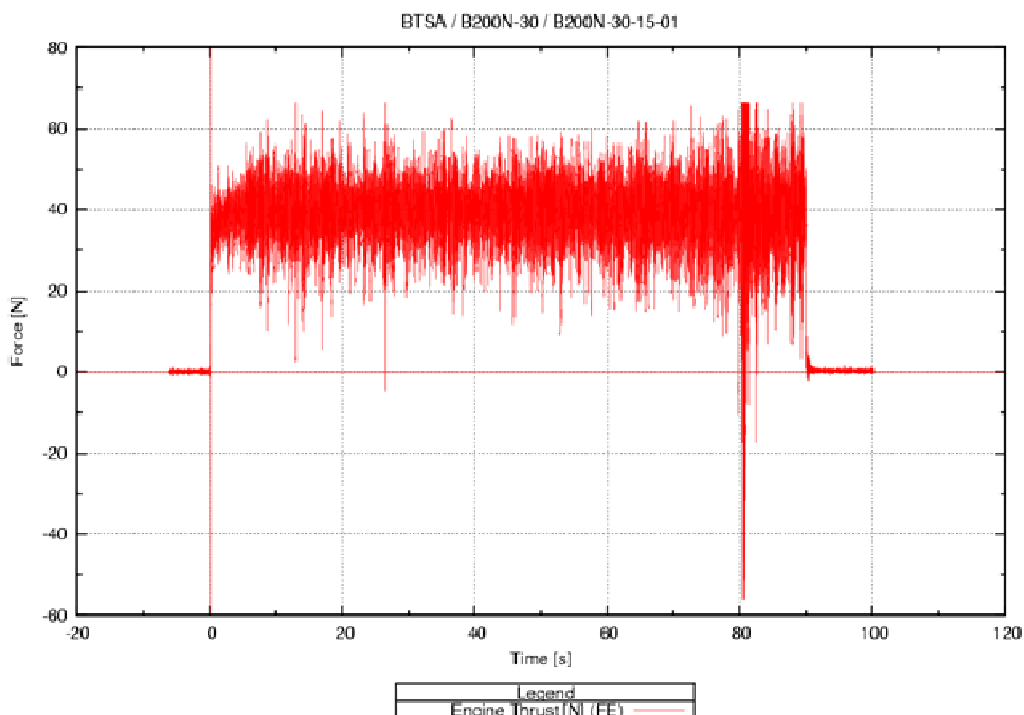


Figura 4.29: Gráfico de Empuxo a uma pressão de 22 bar, tiro contínuo 90.000 ms com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.

Na figura 4.29, observa-se que foi atingido o empuxo de 35N, conforme projetado o propulsor. Na figura 4.30 foi observado uma pressão de câmara catalítica na ordem 14bar (1,4MPa) e a temperatura atingiu cerca de 527°C (800K), mostrada na figura 4.31. Mesmo com uma considerável perda de massa de catalisador, o propulsor apresentou um desempenho satisfatório mesmo após 530s de funcionamento.

A previsão de funcionamento destes propulsores de maior empuxo é um acionamento único durante o voo, por um período de tempo curto, em torno de 2 a 3 minutos no total (SALLES, et al., 2005). Assim pode-se dizer que os catalisadores de Ru podem ser utilizados para esta aplicação.

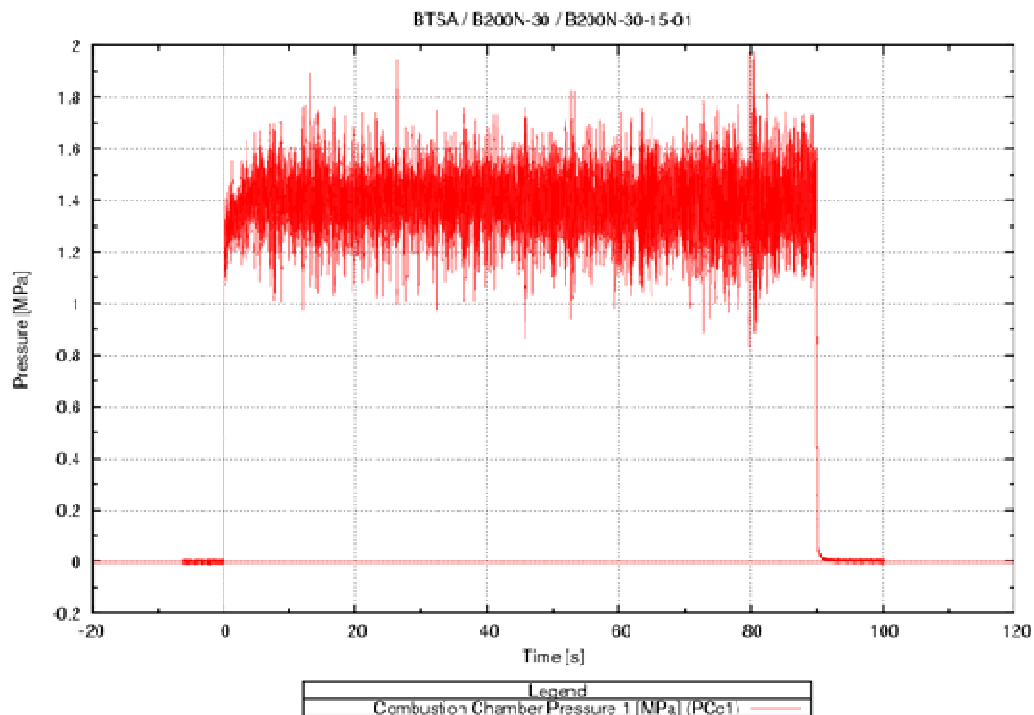


Figura 4.30: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 22 bar, tiro contínuo 90.000 mS com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.

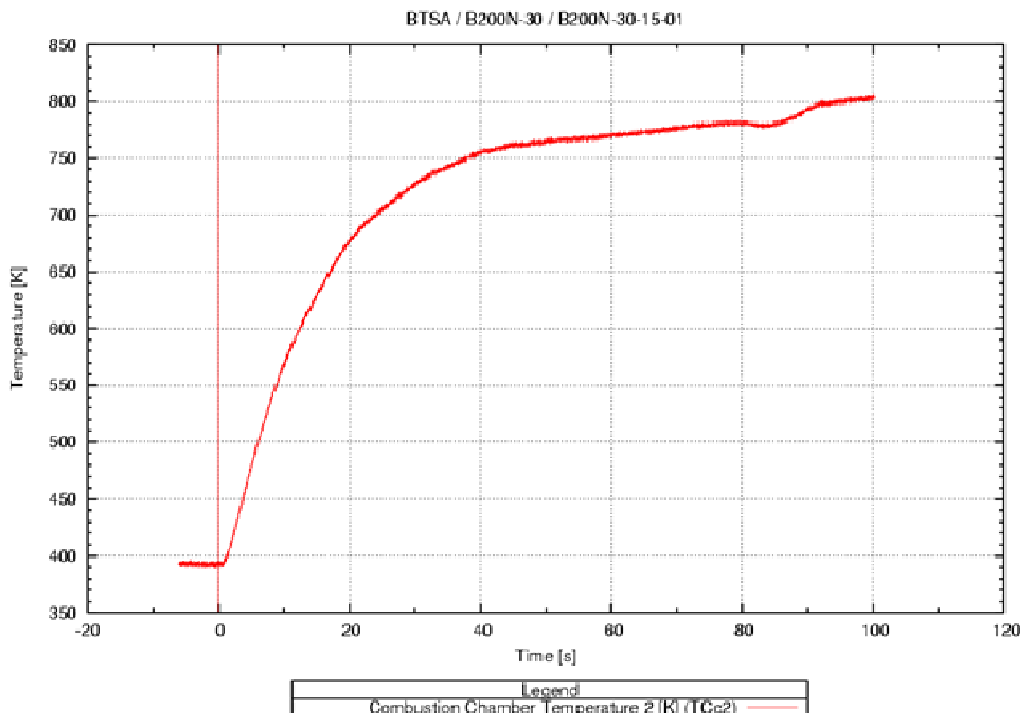


Figura 4.31: Gráfico de temperatura na câmara catalítica a uma pressão de 22 bar, tiro contínuo 90.000ms com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.

No 2º ensaio, o último teste realizado a quente foi pulsado, com duração de 200ms ON, 800ms OFF. Os gráficos estão apresentados nas figuras 4.32, 4.33 e 4.33, representando respectivamente o empuxo, a pressão de câmara e a temperatura, todos em função do tempo, com pressão da linha de hidrazina de 22bar. Na Figura 4.32 foi observado que o empuxo do motor atingiu o esperado, a pressão de câmara catalítica mostrado na figura 4.33, apresentou uma variação entre 8bar (0,8 MPa) e 12bar (1,2MPa). A temperatura atingiu cerca de 527°C (800K), como mostrado na figura 4.34.

A variação apresentada na pressão de câmara pode ser explicada pela grande perda de massa de catalisador IrRu/Al₂O₃ ocorrida nesta campanha, que pôde ser melhor observada no teste B200N-33-12-01, apresentado na figura 4.35. É nítida a instabilidade de pressão na câmara catalítica, mostrando que houve uma degradação significativa do leito catalítico. Isto também levou a uma elevação mais lenta da temperatura no propulsor.

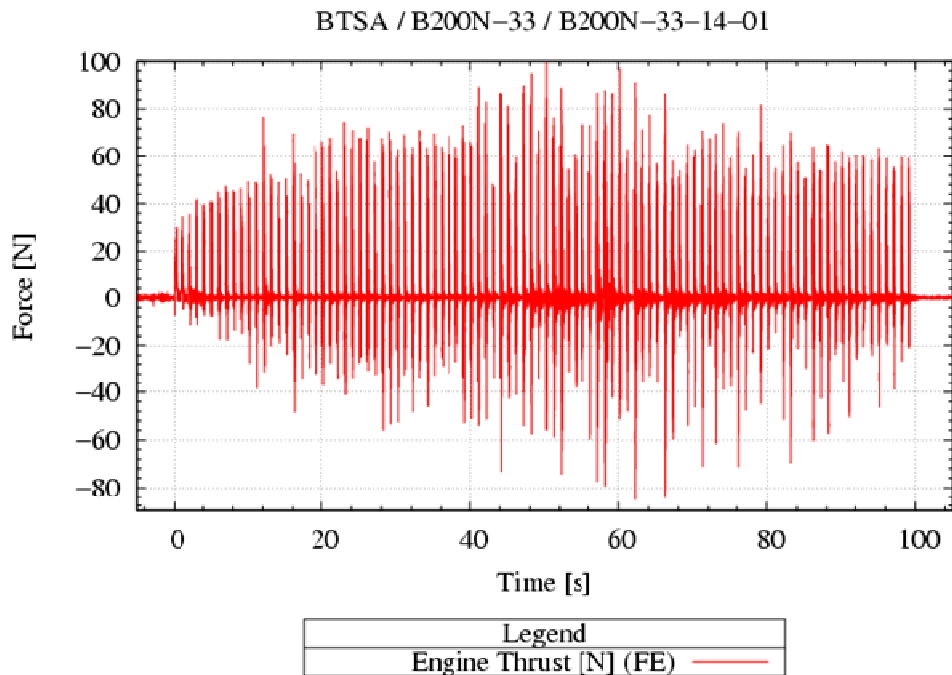


Figura 4.32: Gráfico de Empuxo a uma pressão de 22bar, pulsado 200ms ON, 800ms OFF, total de 100 pulsos, com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir Ru.

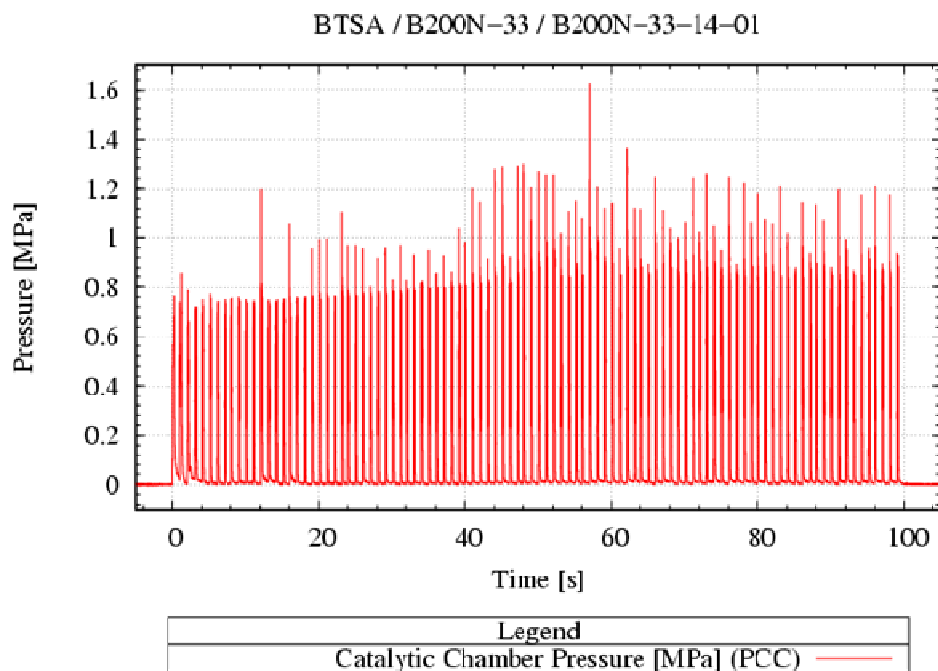


Figura 4.33: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 22bar, pulsado 200ms ON, 800ms OFF, total de 100 pulsos, com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.

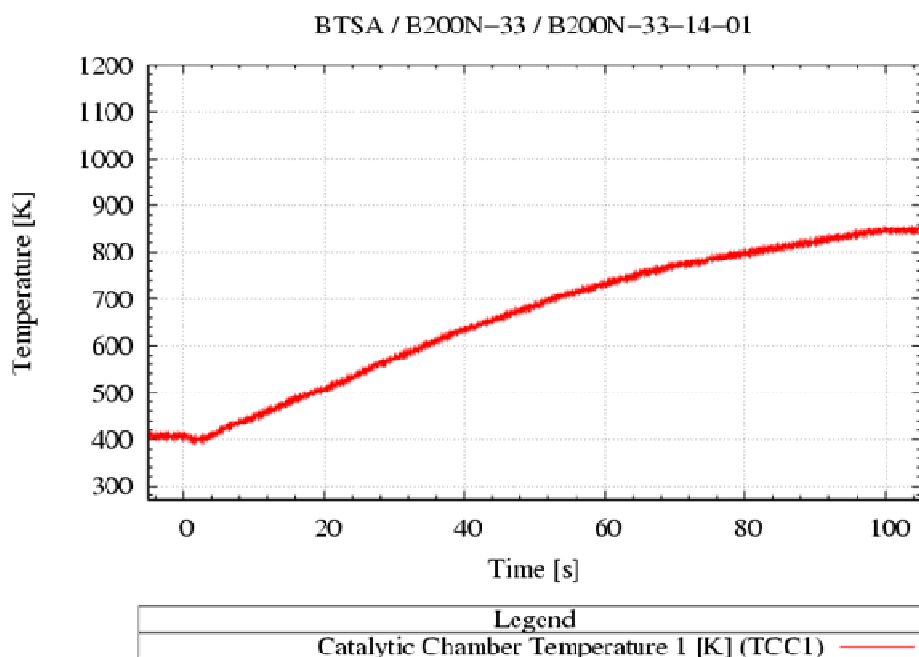


Figura 4.34: Gráfico de temperatura na câmara catalítica a uma pressão de 22bar, pulsado 200ms ON, 800ms OFF, total de 100 pulsos, com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.

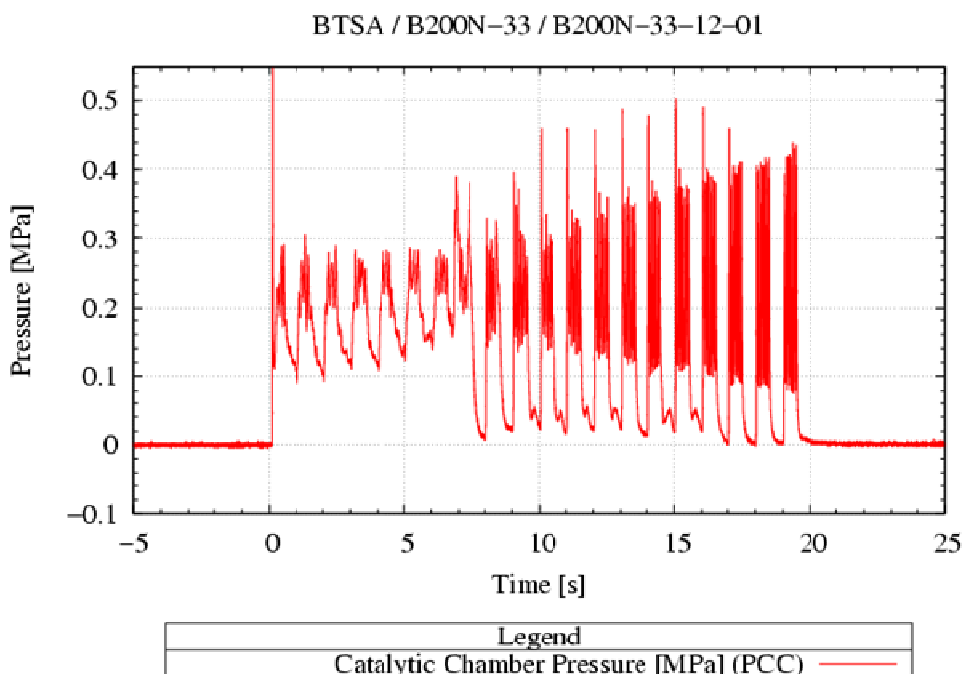
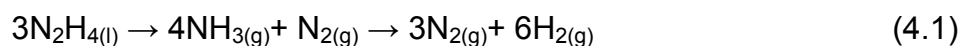


Figura 4.35: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, pulsado 500ms ON, 500ms OFF, total de 20 pulsos, com partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.

Se as temperaturas nas câmaras dos últimos ensaios forem comparadas com as temperaturas do catalisador S-405 citadas no trabalho de (JOFRE, 2008), pode-se considerar que os valores são mais baixos, pois o catalisador Shell chega a atingir 1.000K. Essa diferença poderia ser explicada pela maior quantidade de sítios ativos de Ir no material Shell 405, podendo supor que a maioria se concentra na superfície externa dos grãos, dificultando o acúmulo de hidrazina líquida nos pequenos poros. No caso dos catalisadores de Ru e Ir-Ru, segundo a distribuição de volume de poros apresentada, é provável que o depósito das partículas tenham se acumulado mais internamente entre os poros do que externamente.

Outro fator a justificar e talvez o mais importante é a maior seletividade para a NH_3 , ou seja, o Ru catalisa a reação de decomposição do NH_3 , a qual é endotérmica, segundo a sequência reacional:



Quando se analisa os gráficos com partidas a frio para o 1º ensaio, com catalisadores apenas de Ru, os gráficos 4.36 e 4.37, mostram que houve uma resposta satisfatória do propulsor, sendo que na pressão de linha de hidrazina de 12bar há uma boa estabilidade de pressão na câmara, tanto no teste pulsado, 500ms ON, 500ms OFF, condição operacional que mais se exige do catalisador, quanto no teste contínuo de 30.000ms.

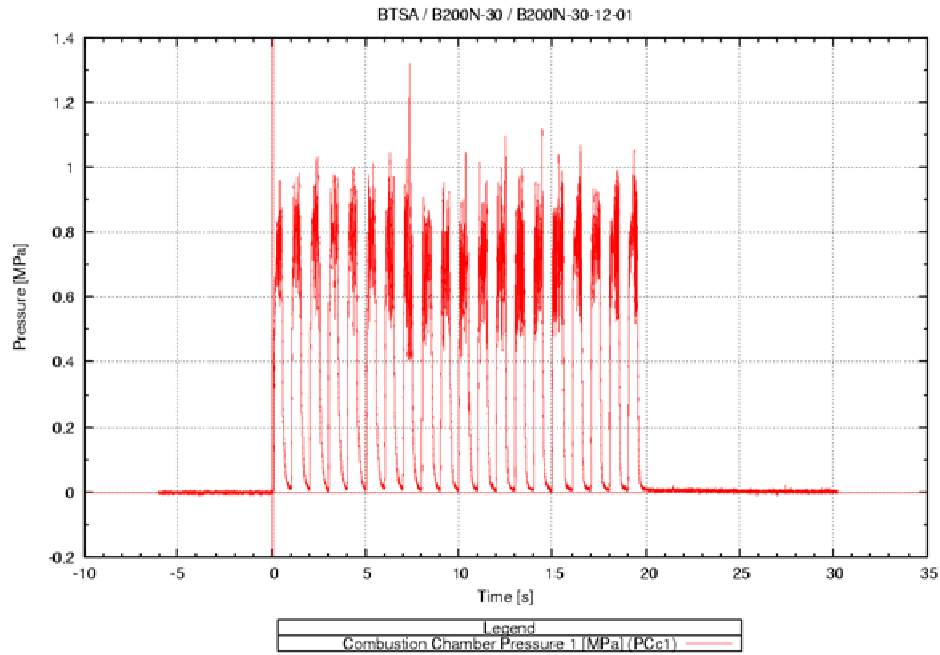


Figura 4.36: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, pulsado 500ms ON, 500ms OFF, total de 20 pulsos, com partida a frio referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.

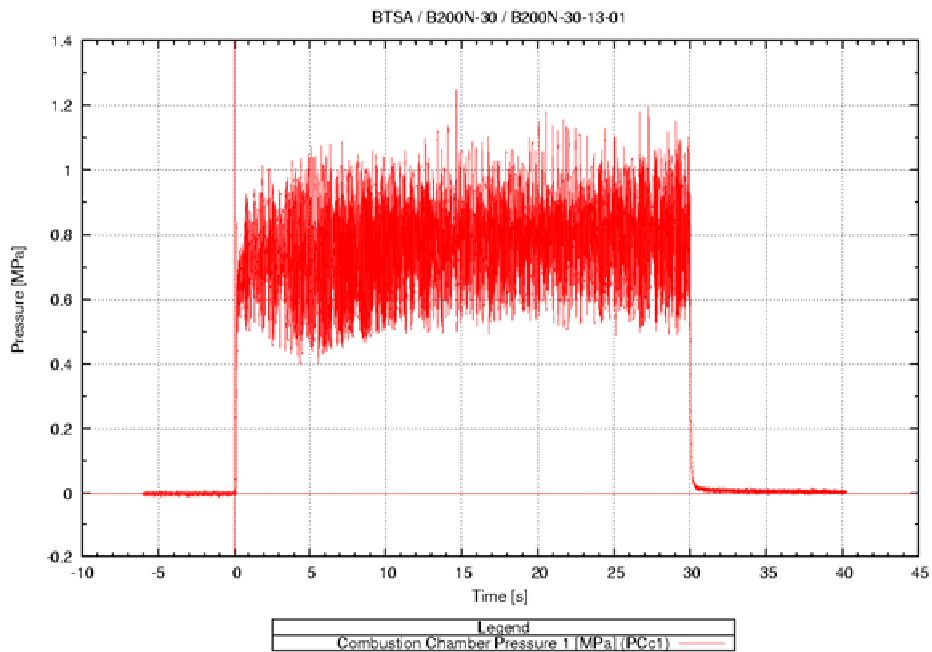


Figura 4.37: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, contínuo 30.000ms, partida a frio referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.

Para o 2º ensaio, com catalisadores de Ru e Ir-Ru, houve apenas um teste contínuo de 90.000ms com partida a frio, a uma pressão de linha de hidrazina de 22bar. O gráfico 4.38 mostra uma boa estabilidade na pressão de câmara ao longo do teste também. Porém, a pressão da câmara foi bem menor que o valor esperado para 22bar de pressão na injeção da hidrazina, ou seja, de apenas 0,8MPa. Isto já confirma o estado de degradação da primeira camada.

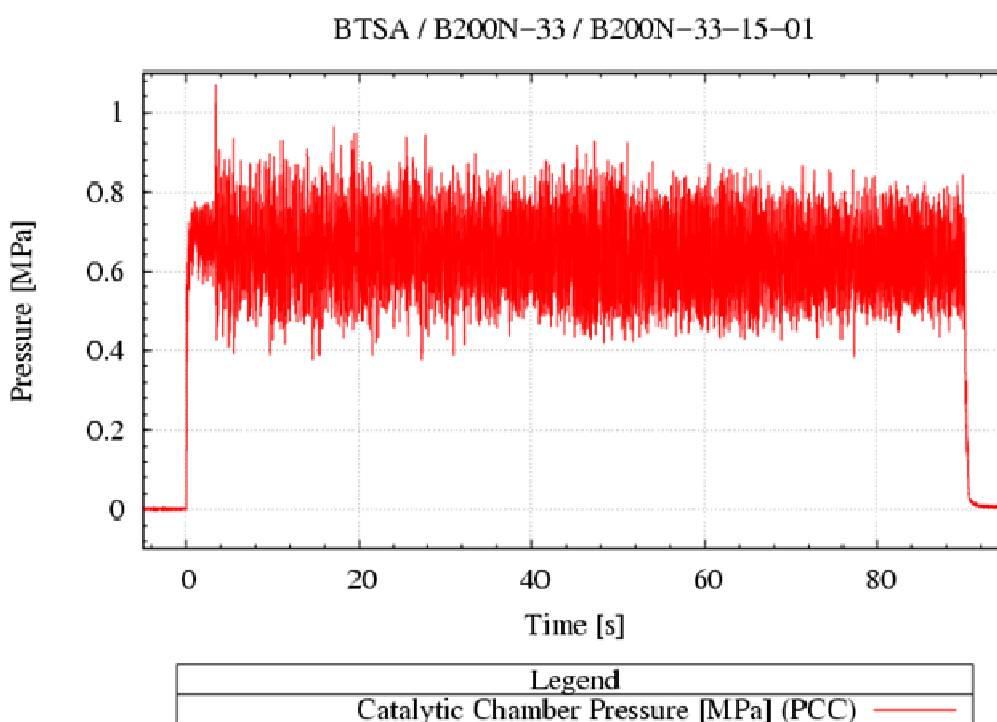


Figura 4.38: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 22bar, contínuo 90.000ms, partida a frio referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.

Segundo apresentado no trabalho de Jofre (2008), o S-405 é o material que dá início mais rapidamente à reação, sendo que os materiais Ir-Ru/Al₂O₃ e Ir/Al₂O₃ o fazem em um tempo duas vezes maior. O catalisador Ru/Al₂O₃ consegue dar início à reação da hidrazina com partida a frio, com acionamento da eletroválvula 100ms ON e 900ms OFF, somente com um retardo de quase 2,5 vezes superior àquele apresentado pelo S-405, o que significa que tal material não deve ser utilizado em partidas a frio.

Não foi encontrado na literatura ensaios com o material S-405 em propulsores de 35N para possíveis comparações. Mas admitindo o tempo de ignição do S-405 apresentado por Jofre de 0,05s, em disparos quentes, é possível comparar os tempos de ignição deste trabalho com os valores apresentados pelo autor.

Nos gráficos 4.39 e 4.40, estão apresentados os tempos de ignição para o ensaio B200N-30, referente ao ensaio apenas com catalisadores de Ru, e o ensaio B200N-33, referente ao ensaio com catalisador bimetálico Ir e Ru e catalisador de Ru, respectivamente, ambos em disparos quentes. É possível constatar um tempo de ignição, que corresponde ao momento que a pressão atinge 90% do valor de estagnação, de aproximadamente 0,08s em ambos os testes, não apresentando diferenças significativas entre as diferentes composições dos catalisadores presentes no leito.

No caso de partidas a frio, condição operacional que mais exige do catalisador, os gráficos 4.41 e 4.42 correspondem a tiros contínuos referente aos ensaios B200N-30 e B200N-33, respectivamente. Neste caso, os gráficos apresentam um tempo de ignição maior que 0,1s, enquanto que o catalisador S-405, para partidas a frio apresentou um tempo de ignição de aproximadamente 0,05s, conforme apresentado por Jofre

Ambas as combinações de catalisadores testados apresentaram um tempo maior de ignição em comparação com o S-405. Por isso, para partidas a frio, não é aconselhável o uso de catalisadores contendo Ru nos sistemas propulsivos com reação de decomposição da hidrazina.

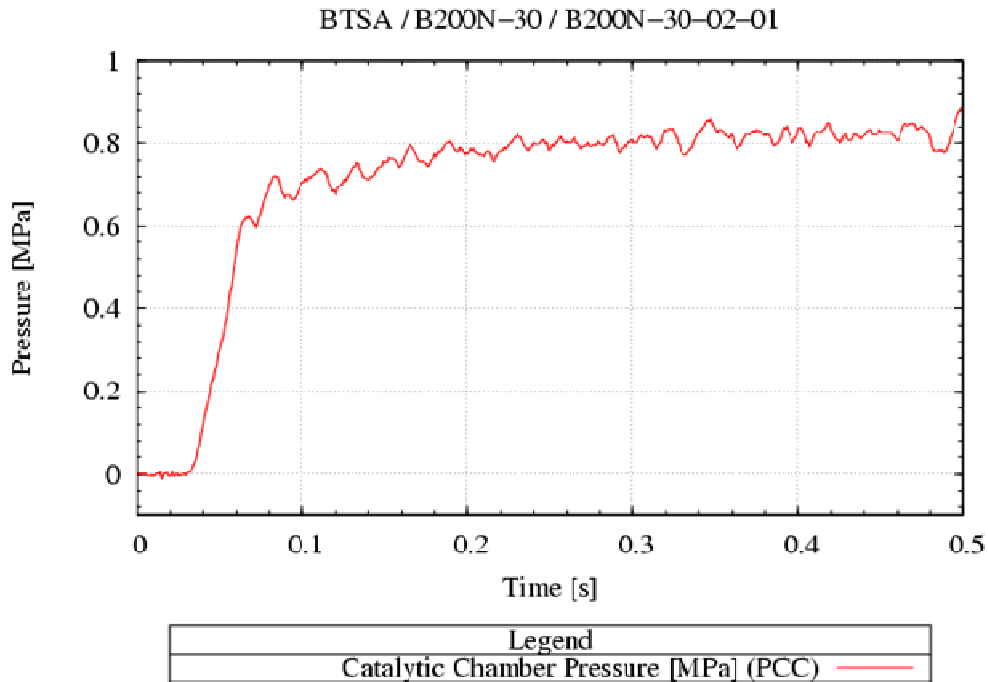


Figura 4.39: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, janela de 0,5s para catalisadores de Ru, partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.

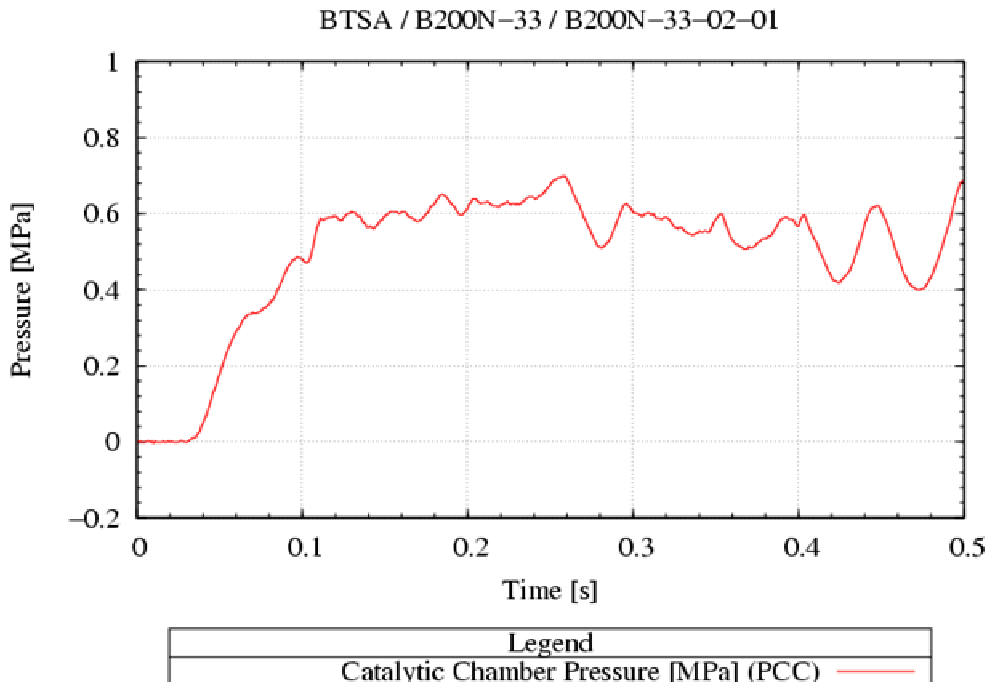


Figura 4.40: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, janela de 0,5s para catalisador bimetálico Ir e Ru e catalisador de Ru, partida a quente referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.

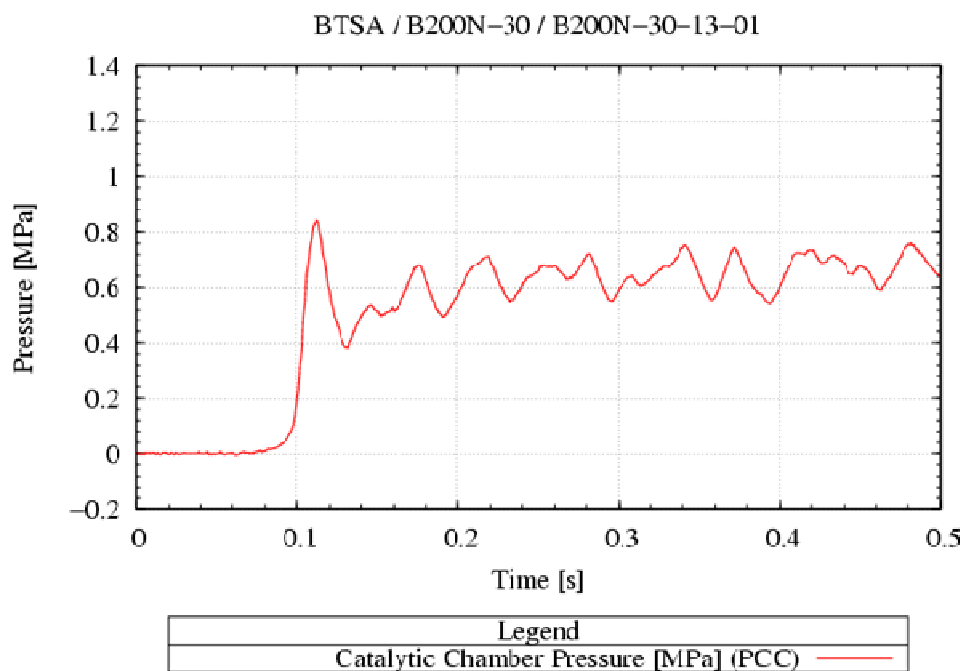


Figura 4.41: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, janela de 0,5s para catalisador de Ru, partida a frio referente ao ensaio com catalisador de Ru nas 2 camadas.

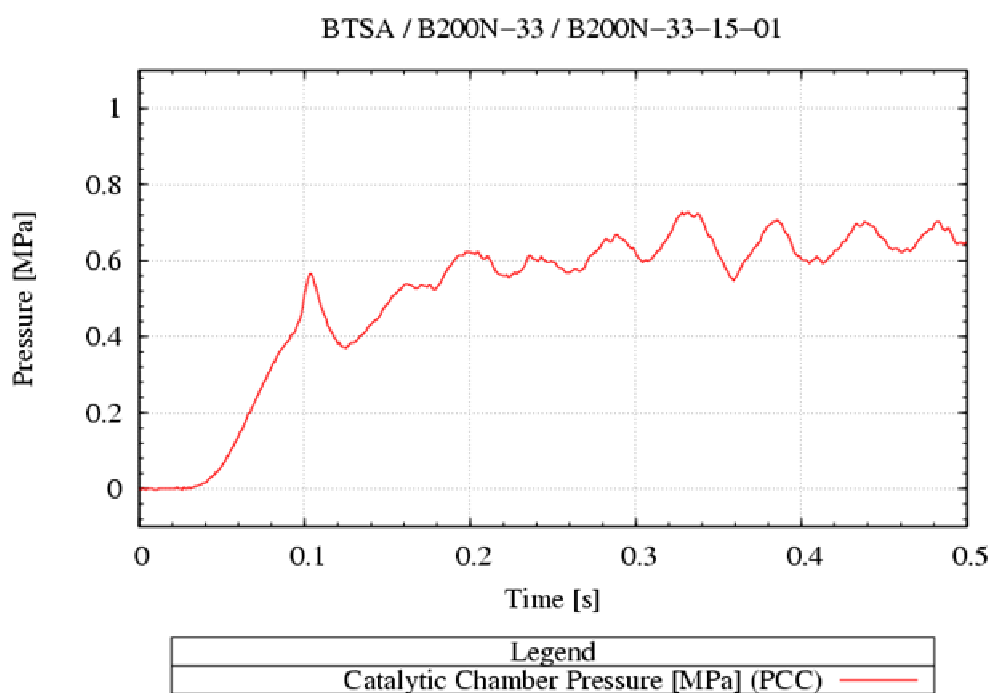


Figura 4.42: Gráfico de pressão na câmara catalítica a uma pressão de 12bar, janela de 0,5s para catalisador bimetálico Ir e Ru e catalisador de Ru, partida a frio referente ao ensaio com catalisador de Ru e Ir-Ru.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados e discutidos neste trabalho, é possível concluir que:

- No que diz respeito ao número de impregnações, a utilização de 6 etapas de impregnação seguidas de reduções dos catalisadores Ru/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ com elevados teores metálicos, empregando soluções ácidas de precursores clorados, provoca um menor ataque ácido ao suporte, apresentando maiores valores de área específica em comparação com o trabalho de Jofre (2008), que utilizou 20 etapas de impregnação seguidas de redução dos mesmos catalisadores;
- É possível observar também que o número de impregnações não interferiu no tamanho das partículas dos metais no suporte. Este fato pode ser evidenciado através de comparação dos diâmetros médios obtidos nos 2 catalisadores de Ru de valores de 7,6nm e 8,3nm neste trabalho e o diâmetro apresentado por Jofre (2008) que foi de 7,4nm.
- A quantidade de H₂ quimissorvido quando da caracterização dos catalisadores contendo Ru, conduziu a valores de dispersões da fase metálica inferiores àqueles obtidos por MET, devido à presença do cloro residual que impede a redução completa do Ru e conseqüentemente uma caracterização correta dos catalisadores contendo este metal;
- Os catalisadores contendo Ru, preparados a partir de precursores clorados, apresentaram aumentos nos valores de quimissorção de H₂ após os ensaios no micropropulsor, o que fica evidente a melhor redução do catalisador e conseqüentemente uma maior remoção do cloro durante a reação de decomposição da hidrazina. Interessante observar também que a redução dos dois materiais contendo Ru com granulometrias diferentes, foi mais efetiva no catalisador na forma esferoidizada, posicionado na primeira camada do leito, que recebeu diretamente a hidrazina;

- A reação de decomposição da hidrazina durante os testes no micropropulsor, ocasiona uma redução do Ru praticamente completa devido à presença de fortes agentes redutores, tais como N_2H_4 , H_2 e NH_3 sob altas pressões e temperaturas, o que é confirmado pela aproximação dos resultados de caracterização da fase metálica dos catalisadores contendo este metal, obtidos por quimissorção de H_2 e por MET;
- Ficou evidente que as temperaturas na câmara quando do emprego de catalisadores contendo apenas Ru ou Ir-Ru são menores quando comparadas com a temperatura na câmara do catalisador S-405 mostrada no trabalho de Jofre, e este fato pode estar atribuído a um favorecimento por este metal para a reação endotérmica de decomposição do NH_3 ;
- Tanto o catalisador monometálico de Ru e o catalisador bimetálico de Ir-Ru presente na 1ª camada do leito catalítico acompanhados da 2ª camada com catalisador de Ru apresentaram desempenhos semelhantes nos testes, no que se refere aos principais parâmetros de avaliação do seu desempenho. Os tempos de ignição em partidas quentes e frias foram semelhantes, bem como os valores medidos de pressão e temperaturas de câmara e também de empuxo se mostraram muito semelhantes;
- Ocorreu um aumento da instabilidade da pressão na câmara catalítica do propulsor para os catalisadores de Ir-Ru e Ru, no 2º ensaio, durante o penúltimo acionamento pulsado. Esta instabilidade pode ser atribuída aos espaços vazios gerados no leito catalítico devido à grande perda de massa ocorrida nesse ensaio e também à passagem de hidrazina não convertida;
- É bem provável que as perdas de massa apresentadas após os dois ensaios tenham sido causadas pelo espaço observado entre a tela e a parede do propulsor, ocasionado pelas ondulações presentes na tela. Tais imperfeições podem ter gerado espaços vazios no leito

proveniente da migração, no momento da vibração, dos catalisadores de menor granulometria para os de maior granulometria, pois se sabe que o suporte apresenta resistência mecânica adequada para o emprego em propulsores.

- E finalmente, no caso do emprego dos catalisadores em propulsores que vão operar em missões de curta duração, envolvendo um único, ou mesmo poucos acionamentos prolongados contínuos e/ou pulsados, com partidas a quente, ficou evidente que os catalisadores Ir/Al₂O₃ e IrRu/Al₂O₃ apresentaram desempenho satisfatório para tal aplicação. A substituição parcial ou total de Ir por Ru, este último um metal de custo bem menor, mostra-se promissora.

Mas como o principal objetivo deste trabalho foi o de investigar uma possível aplicação em missões envolvendo um único acionamento prolongado com partida a quente, fica evidenciado que os catalisadores Ru/Al₂O₃ e IrRu/Al₂O₃ apresentaram desempenho satisfatório para tal aplicação.

A partir desta discussão dos resultados obtidos na decomposição da hidrazina no propulsor pode-se afirmar que o principal problema enfrentado durante os testes foi um problema de projeto do propulsor. É necessário modificar o sistema de fixação dos leitos catalíticos e evitar assim a rápida degradação destes leitos.

ANEXO A

A.1) Tabela utilizada para controle de massa de solução durante as etapas de impregnações

Dados	Nº de impregnações					
	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª
I - Massa de Al ₂ O ₃ (g)						
II - Massa de impregnação (g)						
III - Volume de impregnação (ml)						
IV - Massa dos metais (g)						
V - Massa do catalisador (g)						
VI - Massa para caracterização (g)						
VII - Massa Al ₂ O ₃ retirada (g)						
VIII - Massa restante catalisador (g)						
Teor de metal (%)						

Informações para preenchimento da Tabela:

- I. Massa de Al₂O₃: Na 1ª impregnação foi preenchido o valor inicial da massa de Al₂O₃. A partir da 2ª impregnação, o valor da massa foi subtraído do item VII da etapa anterior, referente ao valor da massa de Al₂O₃ retirada.

$$M_{Al_2O_3} = M(2^{a}impreg)Al_2O_3 - M(1^{a}impreg)Al_2O_3 \text{ retirada}$$
- II. Massa de impregnação: É o valor referente à massa da solução de impregnação previamente pesada.
- III. Volume de impregnação: É o valor da massa da solução de impregnação multiplicado pela densidade da solução.
- IV. Massa de metal: É o volume encontrado no item III multiplicado pela concentração da solução de impregnação.
- V. Massa do catalisador: Massa encontrada após o procedimento de impregnação, secagem e redução.
- VI. Massa para caracterização: Massa retirada para caracterização das etapas intermediárias.
- VII. Massa de Al₂O₃ retirada: Massa retirada para caracterização multiplicada pela massa de alumina total, dividido pela massa de catalisador.
- VIII. Massa restante catalisador: É a massa do catalisador subtraída da massa retirada para caracterização.

A.2) Planilha de controle de massa do catalisador no carregamento da câmara catalítica.

Procedimento do controle de massa do catalisador no carregamento da câmara catalítica.

Propulsor:

Operação nº	Descrição da operação																																										
1	<input type="checkbox"/> Indicar o nome do responsável pela pesagem do catalisador antes do carregamento Operador: _____ Local: _____ Data: ____ / ____ / ____ Temperatura: _____																																										
2	<input type="checkbox"/> Identificar os catalisadores utilizados: Catalisador 1 Lote _____ Catalisador 2 Lote _____																																										
3	<input type="checkbox"/> Iniciar as pesagens Catalisador 1 Massa do pesa-filtro <input style="width: 50px; height: 15px;" type="text"/> Massa do pesa-filtro+catalisador <input style="width: 50px; height: 15px;" type="text"/> Massa do catalisador <input style="width: 50px; height: 15px;" type="text"/> Catalisador 2 Massa do pesa-filtro <input style="width: 50px; height: 15px;" type="text"/> Massa do pesa-filtro+catalisador <input style="width: 50px; height: 15px;" type="text"/> Massa do catalisador <input style="width: 50px; height: 15px;" type="text"/>																																										
4	<input type="checkbox"/> Secar os catalisadores em estufa a 120°C por no mínimo 12 horas e pesar novamente. <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 10%;"></td> <td style="width: 15%;">Catalisador 1</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">massa 1</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">massa 2</td> <td style="width: 15%; text-align: center;">massa 3</td> <td style="width: 10%; text-align: center;">média</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Massa do pesa-filtro+catalisador</td> <td style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></td> <td style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></td> <td style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></td> <td style="background-color: #cccccc;"></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Massa do catalisador</td> <td style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></td> <td style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></td> <td style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></td> <td style="background-color: #cccccc;"></td> </tr> <tr><td colspan="6"> </td></tr> <tr> <td></td> <td>Catalisador 2</td> <td style="text-align: center;">massa 1</td> <td style="text-align: center;">massa 2</td> <td style="text-align: center;">massa 3</td> <td style="text-align: center;">média</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Massa do pesa-filtro+catalisador</td> <td style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></td> <td style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></td> <td style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></td> <td style="background-color: #cccccc;"></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Massa do catalisador</td> <td style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></td> <td style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></td> <td style="border: 1px solid black; width: 50px; height: 15px;"></td> <td style="background-color: #cccccc;"></td> </tr> </table>		Catalisador 1	massa 1	massa 2	massa 3	média		Massa do pesa-filtro+catalisador						Massa do catalisador												Catalisador 2	massa 1	massa 2	massa 3	média		Massa do pesa-filtro+catalisador						Massa do catalisador				
	Catalisador 1	massa 1	massa 2	massa 3	média																																						
	Massa do pesa-filtro+catalisador																																										
	Massa do catalisador																																										
	Catalisador 2	massa 1	massa 2	massa 3	média																																						
	Massa do pesa-filtro+catalisador																																										
	Massa do catalisador																																										
5	<input type="checkbox"/> Após o carregamento, secar o restante dos catalisadores em estufa a 120°C por no mínimo 12 horas e pesar novamente. Catalisador 1 Massa do pesa-filtro+catalisador <input style="width: 50px; height: 15px;" type="text"/> Massa do catalisador <input style="width: 50px; height: 15px;" type="text"/> Catalisador 2 Massa do pesa-filtro+catalisador <input style="width: 50px; height: 15px;" type="text"/> Massa do catalisador <input style="width: 50px; height: 15px;" type="text"/>																																										
6	<input type="checkbox"/> As massas de catalisadores carregadas no propulsor é: Massa do catalisador seco (Operação 4) menos massa do catalisador que restou no pesa-filtro (Operação 5): Catalisador 1 <input style="width: 50px; height: 15px;" type="text"/> Catalisador 2 <input style="width: 50px; height: 15px;" type="text"/>																																										

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

UK PATENT APPLICATION, Armstrong, W. E., Ryland, L. B. e Voge, H. H., **Catalyst for Hydrazine Decomposition and Method for Preparing such Catalyst**, GB 2 027 357 UK, 1978 (a).

UNITED STATES PATENT, Armstrong, W. E., Ryland, L. B. e Voge, H. H., **Catalyst Comprising Ir or Ir and Ru Hydrazine Decomposition**, N. patent04/371.879, 1978.

BARBALHO, D. S. T. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores mistos contendo cobalto e cobre**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

BARRET, E. P., JOYNER, L. G. e HALENDA, P.P., **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, p. 377, 1951.

BERNARDES, J. A. M. **Método de projeto básico de motores-foguete a propelente líquido para controle de atitude**. Dissertação de Mestrado. ITA, São José dos Campos, 2000.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. e TELLER, E., **J. Am. of Chem. Soc.**, v. 60, p. 309, 1938.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. São Paulo: EDUSP, 1981.

COELHO, N. M. A. **Filtro a base de nanofibras de carbono para sequestro de Enxofre em efluentes gasosos ricos em H₂S**. Dissertação de Mestrado. INPE, São José dos Campos, 2009.

CRUZ, A.M. A. **Interação metal-metal em catalisadores Ir-Ru/Al₂O₃ preparados por impregnações sucessivas**. Dissertação de Mestrado. PUC-RJ, Rio de Janeiro, 1992.

CUNHA, D.S., SOARES NETO, T.G. e FREITAS, A. G. **Procedimento dos Testes de Avaliação dos Catalisadores de Ir/Al₂O₃, preparados no LCP**. Cachoeira Paulista: INPE, 1989 (b), Relatório Interno – Publicação INPE-5007-RPI/226.

FAITA RODRIGUES, M. F. **Hidrogenação parcial do benzeno em fase líquida: influência da natureza e da morfologia dos suportes alumina e nióbia no desempenho de catalisadores de Ru**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Campinas, 2008.

FIGUEIREDO, J. L. e RIBEIRO, F. RAMOA. A cooperação franco-brasileira em catálise - já um quarto de século. **Flash França**. São Paulo, 1996.

GATES, B., C. **Catalytic Chemistry**. New York : J Wiley, 1992.

GEORGE, A., PAPAPOLYMERROY, P.; BOTIS, A. G.; PAPARGYRIS, A. D.; SPILIOTS, X. D.; KASIDAKIS, D. Decomposition of hydrazine on Ir. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 49, p. 339-344, 1993.

GOTO, D.; KAGAWA, H.; Hattori, A.; KAJIWARA, K. Monopropellant thruster firing test using KC12GA catalyst. **Japan Spacecraft Propulsion Engineering Group, JAXA (Japanese Aerospace Exploration Agency)**, 2004.

HAMADA, H.; SAMANT, M. G.; BOUDART, M. Hydrogenolysis of n-butane on Silica-Supported Ru-Ir Bimetallic Catalysts. **Applied Catalysis**, v. 27, p. 265, 1986.

HAMADA, H.; KUWAHARA, Y.; KINTAICHI, Y.; ITO, T.; WAKABAYASHI, K.; IJIMA, H.; SANO, K. Selective synthesis of C₂-oxygenated compounds from synthesis gas over Ir-Ru bimetallic catalysts. **Chemistry Letters**, p. 1611, 1984.

HAMADA, H., SAMANT, M. G. e BOUDART, M. X-ray absorption spectroscopy of silica-supported Ir-Ru bimetallic clusters. **Chemistry Letters**, p. 885, 1986.

HARTUNG, W. Evaluation tests of new German Catalysts for the spontaneous decomposition of hydrazine. International Conference on the properties of hydrazine and its potential applications as an energy source. 1974, CNES/Univ. Poitiers, p. 109-126.

HINCKEL, J. N.; RODRIGUES, J. A. J.; SOARES NETO, T. G. S.; ZACHARIAS, M. A.; PALANDI, J. A. L.. Low cost catalysts for hydrazine monopropellant thrusters. 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. Denver, 2009.

JOFRE, J. B. F. **Catalisadores de Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ Aplicados em Sistemas Propulsivos**. Dissertação de Mestrado. USP-EEL, Lorena, 2008.

JOFRE, J. B. F.; SOARES NETO, T. G.; DIAS, F.F.; CRUZ, G.M. Avaliação do Desempenho de Catalisadores de Ir/Al₂O₃, Ir-Ru/Al₂O₃ e Ru/Al₂O₃ em Micropropulsores de 5 N. 16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão, 2011.

KESSAEV, J. **Theory and calculation of liquid propellant rocket engines In: Fundamental course in engine design**. São José dos Campos: CTA/IAE, 1997.

KNÖZINGER, H. e RATNASAMY, P. Catalytic Aluminas - Surface models and characterization. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 17, p. 31-70, 1978.

LIN, B.; WANG, R.; YU, X.; LIN, J.; XIE, F.; WEI, K. Physicochemical characterization and H₂-TPD Study of Alumina Supported Ruthenium Catalysts. **Catal. Letters**, v. 124, p. 178-184, 2008.

LIN, B.; WANG, R.; LIN, J.; DU, S.; YU, X.; WEI, K. Preparation of chlorine-free alumina supported ruthenium catalyst for ammonia synthesis based on RuCl₃ by hydrazine reduction. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1838-1842, 2007.

MA, Y.; WANG, Q. L.; YAN, H.; JI, X.; QIU, Q. **Catal. Today**, v. 66, p. 175, 2001.

MAUREL, R., MENEZO, J. C. e BARRAULT, J. Decomposition of hydrazine on group VIII and group Ib Metals. **J. Chim Phys.**, v. 70, p. 1221, 1973.

MAUREL, R.; MENEZO, J. C.; BARRAULT, J. Kinetics of Hydrazine decomposition on Pt/Al₂O₃ and Ir/Al₂O₃. **Catalysts**, v. 278C, p. 105, 1974.

MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; GONZÁLEZ, M.; L'ARGENTIÈRE, P.; FÍGOLI, N. Effect of Chlorine on the Properties of Ru/Al₂O₃. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 2269-2272, 2003.

MAZZIERI, V.; COLOMA-PASCUAL, F.; GONZÁLEZ, M.; L'ARGENTIÈRE, P.; FÍGOLI, N. Preparation of Ru/Al₂O₃ Catalysts from RuCl₃. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v. 76, p. 53-59, 2002.

MIURA, H. HONDOU, H. SUGIYAMA, K., MATSUDA, T. e GONZALEZ, R.D. The Effect of Residual Chlorine on the Adsorptive and Catalytic Properties of Supported Noble Metal Catalysts. **Int. Congr. Catal.** v. 3, p. 1307-1313, 1988.

NARITA, T.; MIURA, H.; OHIRA, M.; HONDU, H.; SUGIYAMA, K. MATSUDA, T.; GONZALEZ, R.D. The Effect of Reduction Temperature on the Chemisorptive Properties of Ru/Al₂O₃: Effect of Chlorine. **Applied Catalysis**, v. 32, p. 185-190, 1987.

OKAL, J. The interaction of oxygen with high loaded Ru/g-Al₂O₃ catalyst. **Materials Research Bulletin**, v. 44, p. 318-323, 2009.

PALAZZO, M. **Produção de Aluminas**. Dissertação de Mestrado em Química. PUC-RJ, Rio de Janeiro, 1976.

PFEFFER, H.A. Activities in the field of hydrazine monopropellant technology for satellite auxiliary propulsion. **ESA Scientific & Technical Review** 2. p. 43, 1976.

PRICE, T. W. e EVANS, D. D. **The status of monopropellant hydrazine technology**. JET PROPULSION LABORATORY CA. 1968, JPL-32-1227.

QI, L., ZHOU, M. F. e WANG, C. Y. Determination of low concentrations of platinum group elements in geological samples by ID-ICP-MS. **J. Anal At. Spectrom.**, v. 19, p. 1335-1339, 2004.

REYS, P.; KONIG, M. E.; PECCHI, G.; CONCHA, I.; LOPEZ GRANADOS, M.; FIERRO, J.L. G. O-xylene Hydrogenation On Supported Ruthenium Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 46, p. 71-75, 1997.

RODRIGUES, J.A.J.; MOURE, G.T.; CUNHA, D.S.; CRUZ, G.M. **Desenvolvimento do suporte alumina para fins aeroespaciais**. Cachoeira Paulista: INPE, 1987, INPE 4360-RPI/183.

SALLES, C. E. R.; RODRIGUES, J. A. J.; ZACHARIAS, M. A.; CUNHA, D. S.; CRUZ, G. M.; MONTEIRO, W. R.; SOARES NETO, T. G.; SERRA JR., A. M.; RIBEIRO, G. L. S.; GONÇALVES, J. N.; CARDOSO, H. P.; HINCKEL, N.;

NETTO, D. B. Sistemas propulsivos para satélites: Desenvolvimento e Qualificação. Enqualab, 2005, São Paulo.

SANTOS, J. B. O. **Decomposição catalítica de hidrazina sobre carbetos e nitretos de tungstênio**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Campinas, 1998.

SAYMEH, R. A. Catalytic reactions of Carbon Monoxide (CO) over Silica-Supported Iridium and Iridium-Ruthenium Bimetallic catalysts. Doctor (Philosophy), University of Rhode Island, 1986.

SCHMIDT, E.W. **Hydrazine and Its Derivatives - Preparation, properties and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SERRA J. R, A. M., SALLES, C. E. R. e RODRIGUES, J. A. J. Ensaio para qualificação de um propulsor monopropelente completo. V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (CONEM), 2008, Salvador, BA.

SILVA, J. B. e RODRIGUES, J. A. J. Síntese, Caracterização e Avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo. São José dos Campos: INPE, 2007.

SOARES NETO (b), T. G.; GOBBO FERREIRA, J.; COBO, A. J. G.; CRUZ, G. M. Ir-Ru/Al₂O₃ catalysts used in satellite propulsion. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, p. 3, 2003.

SOARES NETO, T. G. e CUNHA, D. S. Programas Computacionais para Caracterização de Propriedades Texturais de Catalisadores. Cachoeira Paulista: INPE, 1993, Publicação. INPE-5508-NTC/308.

SOARES NETO, T. G., COBO, A. J.G. e CRUZ, G. M. Textural properties evolution of Ir and Ru supported on alumina catalysts during hydrazine decomposition in satellite thruster. **Applied Catalysis A: General**, p. 331-340, 2003.

SOARES NETO, T. G. **Catalisadores de Ir/Al₂O₃ e Ir-Ru/Al₂O₃ para a decomposição de hidrazina**. Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas, 1998.

SUGI, Y.; TAKEUCHI, K.; ARAKAWA, H.; KUWAHARA, Y.; HAMADA, H.; MATSUZAKI, T.; KINTAICHI, Y.; ITO, T.; WAKABAYASHI, K.; FUKUSHIMA, T.; ICHICAWA, M. In: Proceedings of the Symposium on C1 Chemistry. Tokio: s.n., Vol. 5, 1984.

THOMAZ, J.M. e ZAMARAEV, K.I. **Perspective in Catalysis: a Chemistry**. IUPAC: Oxford, 1992.

VALVERDE SALVADOR, C. A. **Investigação experimental de um propulsor híbrido para satélites e veículos espaciais usando parafina e N₂O₄ como propelentes**. Tese de Doutorado. INPE, São José dos Campos, 2009.

VIEIRA, R., BASTOS NETTO, D. Decomposição catalítica da hidrazina sobre Ir suportado em compósitos a base de nanofibras de carbono para propulsão espacial. Teste em condições reais. **Química Nova**. v. 28, p. 42-45, 2005.

WU, X., GERSTEIN, B. C. e KING, T. S. The Effect of Chlorine on Hydrogen Chemisorption by Silica-Supported Ru Catalysts: A proton NMR Study. **Journal of Catalysis**., v. 135, p. 68-80. 1992.