



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AEROESPACIAL

THAYANNE SERPA DA SILVA CORADO BISPO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCATALISADORES ÓXIDOS A BASE  
DE MANGANÊS E COBALTO PARA A DECOMPOSIÇÃO DO  
MONOPROPELENTE VERDE  $H_2O_2$**

Recife

2022

THAYANNE SERPA DA SILVA CORADO BISPO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCATALISADORES ÓXIDOS A BASE  
DE MANGANÊS E COBALTO PARA A DECOMPOSIÇÃO DO  
MONOPROPELENTE VERDE  $H_2O_2$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Aeroespacial. Área de concentração:

Ciências e Tecnologias Aeroespaciais.

Orientador: Prof. Dr. Bráulio Silva Barros

Coorientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves

Recife

2022

Catálogo de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Bispo, Thyanne Serpa da Silva Corado.  
Síntese e caracterização de nanocatalisadores óxidos a base de manganês e cobalto para a decomposição do monopropelente verde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Thyanne Serpa da Silva Corado Bispo. - Recife, 2023.  
94f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial, 2023.  
Orientação: Bráulio Silva Barros.  
Coorientação: Kleber Gonçalves Bezerra Alves.  
Inclui referências.

1. Catalisador; 2. Peróxido de hidrogênio; 3. Espinélio; 4. Propulsão; 5. Óxidos de cobalto e manganês. I. Barros, Bráulio Silva. II. Alves, Kleber Gonçalves Bezerra. III. Título.

UFPE-Biblioteca

Central

THAYANNE SERPA DA SILVA CORADO BISPO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCATALISADORES ÓXIDOS A BASE DE  
MANGANÊS E COBALTO PARA A DECOMPOSIÇÃO DO MONOPROPELENTE  
VERDE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial, Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de mestre em Engenharia Aeroespacial.

Aprovada em: 30/01/2023

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Bráulio Silva Barros (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Carlos Augusto do Nascimento Oliveira (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Severino Alves Junior (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Campina Grande

Aos meus pais, irmã, família e amigos pelo apoio incondicional.

## **AGRADECIMENTOS**

Durante o desenvolver deste projeto e diante das dificuldades, durante o período enfrentado por toda a população frente à pandemia que se alastrara e levara consigo entes queridos, parentes e amigos, diante da precariedade e fragilidade da vida humana, completo assim mais um ciclo traçado e iniciado meses atrás, a defesa do título de MESTRE. Venho nesse pequeno espaço, diga-se de passagem, deixar os meus agradecimentos àqueles que dedicaram apoio, carinho, orientação, questionamentos, entre outros, de modo a contribuir e agregar maiores conhecimentos e enriquecimentos.

Agradeço à Deus por me permitir galgar essa conquista, juntamente aos meus pais e irmã, a toda a minha família, que não mediram esforços para apoiar, para incentivar e manter firme mesmo diante das adversidades. Essa conquista é nossa!

A todo apoio oferecido pelo Programa de Pós- Graduação em Engenharia Aeroespacial pela instituição/campus da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), junto a Rede Nordeste Aeroespacial (RNA).

A todas as pessoas que conheci nessa minha pequena passagem por Recife-PE, ao meu orientador Bráulio Silva Barros pela paciência, por toda preocupação e orientação. Ao grupo Supramolecular and Multifunctional Materials – SupraMMat ao qual tive o prazer de fazer parte e conhecer seus integrantes, em especial ao Victor Veloso por desenvolvermos juntos tal projeto. A todo corpo docente pelos ensinamentos repassados e aos docentes externos, os quais tive oportunidade de conhecer durante cursos extras ministrados.

E por fim, de modo geral, mas não menos importante, agradeço a todos que contribuíram ativamente na concretização e conclusão desta dissertação, de modo intelectual e emocional, meus sinceros agradecimentos.

“Desista de algo importante uma vez, e você perderá a confiança de outra pessoa. Desista duas vezes, e você perderá a confiança de um grupo de pessoas. Desista várias vezes, e nem mesmo confiará mais em si mesmo”.

(Aldo Novak)

“Os passos que você dá não precisam ser grandes, eles só precisam te levar na direção certa!”.

(Jemma Simmons- Agentes da S.H.I.E.L.D.)

## RESUMO

Nanocatalisadores a base de óxidos mistos de cobalto e manganês apresentando-se em estrutura do tipo espinélio foram sintetizados via método autocombustão com variações estequiométricas sendo elas:  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  (1Co:2Mn),  $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (1Co:1Mn) e  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  (2Co:1Mn), empregando-se a ureia como combustível/ agente redutor para decomposição do monopropelente verde (combustível), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Tal trabalho se baseia em dois principais objetos de estudo, sendo estes os efeitos dos parâmetros de composição química da síntese, estrutura e morfologia dos materiais resultantes e a relação entre esses parâmetros frente a atividade catalítica de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , bem como o estudo dos efeitos de calcinação sobre uma das amostras. Para avaliar tais parâmetros, os óxidos foram submetidos a caracterizações por DRX, FTIR, TG e MEV/ EDS. Quanto a atividade catalítica, foram realizados o teste de gota (*Drop test*) e a aferição do volume de gás gerado a partir de um sistema em bancada. A síntese ocorreu como esperado obtendo os óxidos em espinélio nanocristalinos, a deficiência e o incremento de cerca de 15% da ureia com base na variação estequiométrica que obteve melhor resultado não se mostraram tão eficientes quanto as demais, reduzindo/ aumentando o tempo de ignição da reação e menor atividade catalítica de decomposição. O maior teor de cobalto nos catalisadores promoveu simetria cúbica dos espinélios, com redução de fases secundárias, por outro lado, um maior teor de manganês promoveu oxidação do composto resultando em um pequeno aumento de massa. Os catalisadores 1Co:1Mn e 2Co:1Mn apresentaram maior eficiência de decomposição, sendo que o 2Co:1Mn obteve maior quantidade de gás gerado e assim melhor resultado. A nível de estudo, essa amostra (2Co:1Mn) foi submetida ao processo de calcinação em três diferentes temperaturas, sendo elas 600°C, 700°C e 800°C, a fim de se obter um material mais cristalino. Notou-se que o aumento da temperatura resulta em uma única fase em espinélio nas amostras, bem como a ocorrência do processo de sinterização seguido por uma redução de atividade catalítica de decomposição do monopropelente. A síntese destes nanocatalisadores permite sua aplicação em sistemas propulsivos principalmente em satélites de pequeno porte, podendo assim reduzir a carga útil presente nos mesmos.

**Palavras-chave:** catalisador; Peróxido de hidrogênio; Espinélio; propulsão; óxidos de cobalto e manganês.

## ABSTRACT

Nanocatalysts based on mixed oxides of cobalt and manganese, presenting a spinel type structure, were synthesized via the self-combustion method with stoichiometric variations, namely:  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  (1Co:2Mn),  $\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (1Co:1Mn) and  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  (2Co:1Mn), using urea as fuel/reducing agent for the decomposition of the green monopropellant (fuel), hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). This work is based on two main objects of study, which are the effects of the parameters of chemical composition of the synthesis, structure and morphology of the resulting materials and the relationship between these parameters against the catalytic activity of decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$ , as well as the study of the effects of calcination on one of the samples. To evaluate these parameters, the oxides were subjected to characterizations by XRD, FTIR, TG and SEM/EDS. As for the catalytic activity, the drop test (*Drop test*) and the measurement of the volume of gas generated from a benchtop system were performed. The synthesis occurred as expected, obtaining the nanocrystalline spinel oxides, the deficiency and the increase of about 15% of urea based on the stoichiometric variation that obtained the best result were not as efficient as the others, reducing/increasing the ignition time of the reaction and lower catalytic activity of decomposition. The higher content of cobalt in the catalysts promoted cubic symmetry of the spinels, with a reduction of secondary phases, on the other hand, a higher content of manganese promoted oxidation of the compound resulting in a small increase in mass. The 1Co:1Mn and 2Co:1Mn catalysts showed greater decomposition efficiency, and the 2Co:1Mn obtained a greater amount of generated gas and thus a better result. At the study level, this sample (2Co:1Mn) was subjected to the calcination process at three different temperatures, namely 600°C, 700°C and 800°C, in order to obtain a more crystalline material. It was noted that the increase in temperature results in a single spinel phase in the samples, as well as the occurrence of the sintering process followed by a reduction in the catalytic activity of monopropellant decomposition. The synthesis of these nanocatalysts allows their application in propulsive systems, mainly in small satellites, thus being able to reduce the payload present in them.

**Keywords:** catalyst; Hydrogen peroxide; Spinel; propulsion; cobalt and manganese oxides.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Gráfico de Energia de Ativação	15
Figura 2 –	Lançamentos de nanossatélites ao longo dos anos	18
Figura 3 –	Medidas exemplo de um Nanossatélite	20
Figura 4 –	Classificação de unidade de CubeSat	21
Figura 5 –	Protótipo composição CubeSat 1U	22
Figura 6 –	Simulação e análises dinâmicas da estrutura simplificada do CubeSat NCBR2	23
Figura 7 –	Esquema simplificado de um sistema propulsivo a monoropelente	27
Figura 8 –	Esquema de um sistema propulsivo a bipropelente com alimentação turbo-bomba	29
Figura 9 –	Diagrama da bancada de testes portátil	30
Figura 10 –	Esquema I do mecanismo de decomposição do $H_2O_2$	34
Figura 11 –	Esquema II do mecanismo de decomposição do $H_2O_2$	35
Figura 12 –	Tabela periódica com indicação da atividade catalítica dos átomos na decomposição do $H_2O_2$	38
Figura 13 –	Estrutura cristalina do espinélio	41
Figura 14 –	Fluxograma esquemático da síntese por combustão em solução aquosa.	42
Figura 15 –	(a) Sistema de Produção de $O_2$ , (b) injeção do $H_2O_2$	47

Figura 16 –	Síntese da primeira duplicata para o catalisador 1Co:2Mn	48
Figura 17 –	Síntese em duplicata para o catalisador 1Co:2Mn	49
Figura 18 –	Equipamentos e acessórios utilizados para síntese dos catalisadores	49
Figura 19 –	Sistema Arduino utilizado para monitorar a temperatura de reação	50
Figura 20 –	Gráfico de temperatura do catalisador 1Co:2Mn	51
Figura 21 –	Frames obtidos durante a reação de autocombustão para o catalisador 1Co:2Mn	51
Figura 22 –	Gráfico de temperatura do catalisador 1Co:1Mn	52
Figura 23 –	Frames obtidos durante a reação de autocombustão para o catalisador 1Co:1Mn	52
Figura 24 –	Gráfico de temperatura do catalisador 2Co:1Mn	53
Figura 25 –	Frames obtidos durante a reação de autocombustão para o catalisador 2Co:1Mn	53
Figura 26 –	Difratogramas de raios-X das amostras produzidas via reação de autocombustão. As barras verticais representam as fichas ICSD nº 039197, 030005, 069367 e 063187.	56
Figura 27 –	Espectro de Infravermelho (FTIR) dos catalisadores	59
Figura 28 –	Curvas de TG dos catalisadores	61
Figura 29 –	Micrografia (MEV) das amostras sintetizadas	63
Figura 30 –	Análise dos diâmetros para 1Co:2Mn	64
Figura 31 –	Análise dos diâmetros para 1Co:1Mn	64

Figura 32 –	Análise dos diâmetros para 2Co:1Mn	65
Figura 33 –	MEV da região analisada por EDS da amostra 1Co:2Mn	65
Figura 34 –	Análise EDS das partículas para 1Co:2Mn	66
Figura 35 –	MEV da região analisada por EDS da amostra 1Co:1Mn	66
Figura 36 –	Análise EDS das partículas para 1Co:1Mn	67
Figura 37–	MEV da região analisada por EDS da amostra 2Co:1Mn	67
Figura 38 –	Análise EDS das partículas para 2Co:1Mn	68
Figura 39 –	Frame <i>Drop Test</i> para o catalisador 1Co:2Mn	69
Figura 40 –	Frame <i>Drop Test</i> para o catalisador 1Co:1Mn	70
Figura 41 –	Frame <i>Drop Test</i> para o catalisador 2Co:1Mn	71
Figura 42 –	Gráfico de Produção de Gás Oxigênio	72
Figura 43 –	Difratogramas de raios-X do catalisador 2Co:1Mn submetido a calcinação. As barras verticais representam a ficha COD nº 2300280	75
Figura 44 –	Micrografia (MEV) das amostras sintetizadas	76
Figura 45 –	Análise dos diâmetros para S2-600	77
Figura 46 –	Análise dos diâmetros para S2-700	77
Figura 47 –	Análise dos diâmetros para S2-800	78
Figura 48 –	MEV da região analisada por EDS da amostra S2-600	78
Figura 49 –	MEV da região analisada por EDS da amostra S2-700	79

Figura 50 –	MEV da região analisada por EDS da amostra S2-800	79
Figura 51 –	Frame <i>Drop Test</i> para o catalisador S2-600	80
Figura 52 –	Frame <i>Drop Test</i> para o catalisador S2-700	81
Figura 53 –	Frame <i>Drop Test</i> para o catalisador S2-800	82

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Companhias fornecedoras de serviços e produtos para pequenos satélites	18
Tabela 2 –	Categoria de satélite por peso	20
Tabela 3 –	Comparativo entre monopropelentes utilizados na propulsão de pequenos satélites	25
Tabela 4 –	Propriedades químicas da Hidrazina e Peróxido de Hidrogênio	30
Tabela 5 –	Comparação de desempenho teórico da Hidrazina e Peróxido de Hidrogênio, calculado pelo CEA NASA para $P_c= 5\text{bar}$ e $\epsilon=1,45$	35
Tabela 6 –	Exemplos de catalisadores mássicos contendo metais de transição	38
Tabela 7 –	Quantidade em massa dos reagentes para síntese dos catalisadores (g)	42
Tabela 8 –	Análise semiquantitativa de fases cristalinas das amostras preparadas	57
Tabela 9 –	Ângulos e largura à meia altura dos picos para cada um dos catalisadores.	58
Tabela 10 –	Eficiência de decomposição do $\text{H}_2\text{O}_2$ pelos catalisadores sintetizados	73
Tabela 11 –	Ângulos e largura à meia altura dos picos para cada um dos catalisadores	75

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
1.1	OBJETIVOS .....	16
1.1.1	<i>Objetivos gerais.....</i>	16
1.1.2	<i>Objetivos específicos.....</i>	16
<b>2.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
2.1	SISTEMAS PROPULSIVOS EM SATÉLITES.....	17
2.1.1	<i>Sistema propulsivo monopropelente.....</i>	26
2.1.2	<i>Sistema propulsivo bipropelente.....</i>	27
2.2	PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E HIDRAZINA COMO PROPELENTES .....	30
2.2.1	<i>Propriedades físico-químicas .....</i>	31
2.2.2	<i>Fatores econômicos .....</i>	31
2.2.3	<i>Potencial Corrosivo .....</i>	32
2.2.4	<i>Capacidade de armazenamento.....</i>	32
2.2.5	<i>Toxicidade .....</i>	33
2.2.6	<i>Mecanismo de decomposição e desempenho propulsivo.....</i>	33
2.3	CATALISADORES .....	36
2.3.1	<i>Catalisadores aplicados na propulsão para a decomposição do peróxido de hidrogênio.....</i>	37
<b>3.</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>42</b>
3.1	SÍNTESE E PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	42
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	44
3.2.1	<i>Análise por Difração de Raios-X (DR-X).....</i>	44
3.2.2	<i>Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).....</i>	45
3.2.3	<i>Análise Térmica (TG/ DTA) .....</i>	45
3.2.4	<i>Análise por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....</i>	45
3.3	TESTES CATALÍTICOS .....	46
3.3.1	<i>Teste de gota (droptest) .....</i>	46
3.3.2	<i>Produção de gás .....</i>	46
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCURSÕES .....</b>	<b>48</b>
4.1	SÍNTESE E PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	48
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	54

4.2.1	<i>Análise por Difração de Raios-X (DR-X)</i> .....	54
4.2.2	<i>Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)</i> .....	58
4.2.3	<i>Análise Térmica (TG/ DTA)</i> .....	60
4.2.4	<i>Análise por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)</i> .....	62
4.3	TESTE CATALÍTICO .....	68
4.3.1	<i>Teste de gota (drop test)</i> .....	68
4.3.2	<i>Produção de gás</i> .....	71
4.4	CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	73
4.4.1	<i>Análise por Difração de Raios-X (DR-X) após calcinação</i> .....	74
4.4.2	<i>Análise por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) após calcinação</i> .....	76
4.4.3	<i>Teste de gota (drop test) após calcinação</i> .....	80
5.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>83</b>
6.	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>84</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	

## 1 INTRODUÇÃO

O frequente uso da nanotecnologia e nanociência aliada aos avanços tecnológicos, permitiu aos pesquisadores conhecimentos em escalas nanométricas das propriedades de materiais (CLEBSCH *et al*, 2017). O estudo de propriedades de objetos em tamanho nanométrico, desenvolvendo dispositivos com essas dimensões, tem por interesse principal a exploração dos efeitos quânticos causados nessa escala e a contribuição da superfície desses materiais, sendo que é uma área de desenvolvimento recente com elevado potencial de impacto, seja científico, tecnológico ou econômico, requerendo certo grau de investimento (CARVALHO, 2008).

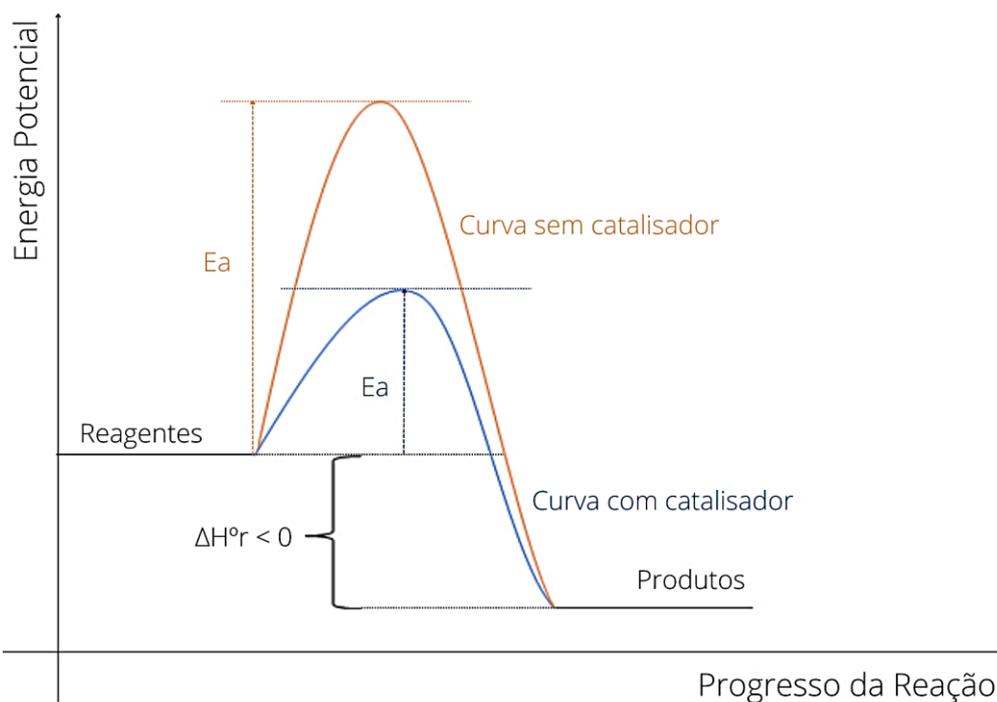
No que se refere a tecnologia empregada aos nanomateriais, se revela a possibilidade de novas áreas de aprimoramento em dispositivos de dimensões muito pequenas, em que tal redução da escala física pode elevar resultados frente ao desperdício material, além da descoberta de novas propriedades físicas e químicas para um mesmo material (CARVALHO, 2008). Assim, a nanotecnologia busca aproveitar essas novas propriedades no desenvolvimento de materiais para diversos ramos de aplicação.

Por ser um processo que lida com pequenas dimensões, desde 1nm a 100nm em escala, é possível desenvolver materiais usando técnicas e ferramentas de posicionamento dos átomos e/ou moléculas para uma finalidade em específico (MARTINS, 2013). Nesse quesito, os átomos de superfície possuem funções diferentes em relação aos átomos no interior de um material, por essa razão se tem o grande emprego de nanomateriais a catalisadores, visto que o fato da superfície apresentar um meio adequado favorece uma interação inicial entre os reagentes envolvidos, quanto maior a superfície do catalisador mais eficiente no processo ele será.

Ao inserir um catalisador em meio reacional, a mesma ocorre de forma mais rápida devido à intervenção do catalisador no mecanismo geral, promovendo uma rota energeticamente mais favorável (Fig. 01) (HENNEMAN, 2015). Conforme o gráfico abaixo, em se tratando de uma reação de decomposição, a princípio é preciso uma elevada quantidade de energia de ativação, sendo necessário também que o sistema seja pré-aquecido até certa temperatura de início de decomposição exotérmica, assim

a reação de decomposição se torna autossustentada, com a utilização do catalisador essa energia de ativação é menor podendo tornar mais rápida a velocidade de reação.

Figura 1- Gráfico de Energia de Ativação



Fonte: Autor (2022)

Em satélites artificiais faz-se uso de um conjunto de micropropulsores os quais promovem o controle e correção de órbita e atitude dos mesmos, de um modo geral, a decomposição catalítica do monopropelente verde é o que gera empuxo necessário para essas manobras. Com isso, o catalisador promove a decomposição por uma via mais rápida, liberando os gases gerados pela reação exotérmica obtendo como resultado o deslocamento/ empuxo desejado (SALLES, 2005).

Em sistemas propulsivos a monopropelente é comum a utilização de catalisadores que venham promover sua decomposição, sendo que a pesquisa e desenvolvimento de materiais que possuem maior afinidade e desempenho de decomposição sejam estudados implicando na possível redução de carga útil presente. Sendo assim, um processo mais simples para obtenção desses materiais torna-se uma alternativa de estudo e contribuição para estudos futuros.

A partir disso, tem-se os principais objetivos a serem alcançados com a utilização de catalisadores no sistema propulsivo de satélites.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 *Objetivos gerais*

Nanocatalisadores óxidos de metais em transição são capazes de promover com eficiência a decomposição catalítica do monopropelente verde, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). Sendo assim, o presente trabalho objetiva realizar a síntese de óxidos em espinélio a base de Cobalto (Co) e Manganês (Mn) utilizando precursores à base de nitratos e como combustível a ureia, pelo método por autocombustão, contribuindo na busca por parâmetros de composição química, arranjo estrutural e morfológico a serem empregados com aplicação em sistemas propulsivos de satélites de pequeno porte no controle e modificação de órbitas.

### 1.1.2 *Objetivos específicos*

Os objetivos específicos se baseiam na:

- Síntese dos catalisadores óxidos em espinélio;
- Caracterização, propriedade e composição dos nanocatalisadores: Análises por DRX, FTIR, MEV/ EDS e TG/ DTA;
- Performance catalítica para decomposição do monopropelente, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ): *Drop Test* e produção de  $O_2$ .
- Calcinação do catalisador que obteve melhores resultados e caracterização dos mesmos por análises de DRX e MEV/ EDS, além de aferir a performance catalítica pelo teste de gota (*Drop Test*).

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 SISTEMAS PROPULSIVOS EM SATÉLITES

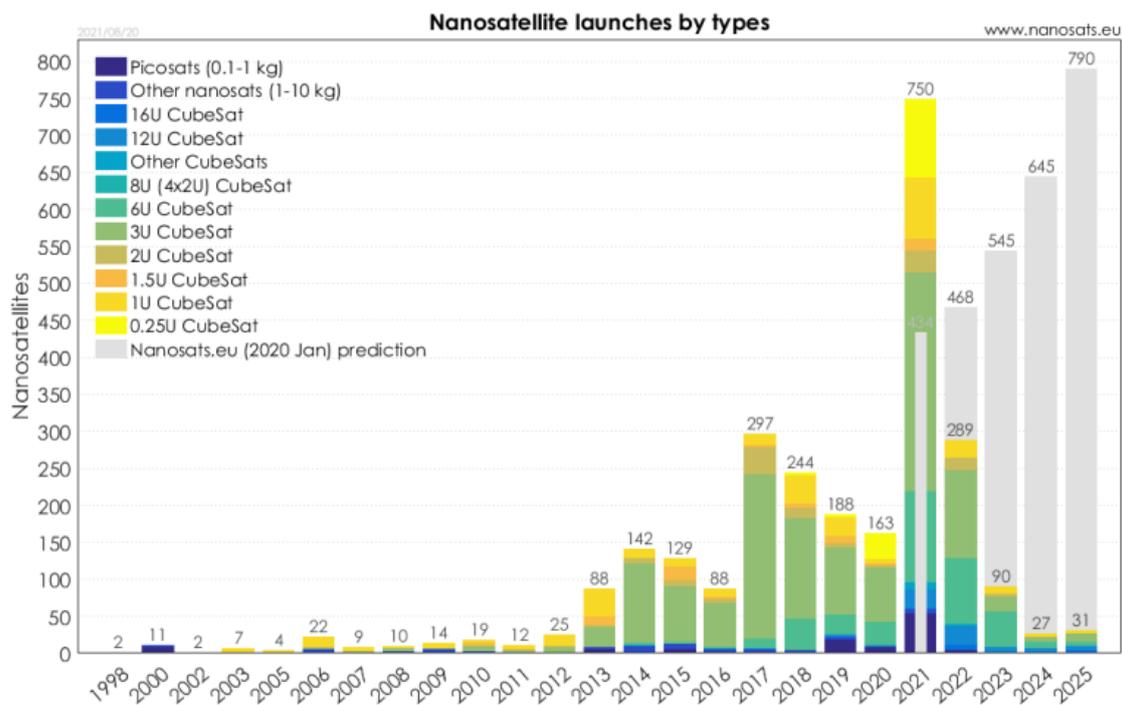
Devido a algumas limitações de capacidade dos veículos de lançamento, houve uma necessidade em desenvolver satélites de menor porte, porém, com a evolução dos lançadores e missões mais complexas, esses satélites foram tomando maiores proporções o que teve como consequência um aumento de massa junto a elevação de custos de projeto e desenvolvimento (AEB, 2021).

Fatores como esses fizeram com que houvesse uma seleção onde apenas grandes entidades comerciais e organizações governamentais possuíssem recurso suficiente para executar missões com uso de satélites, por outro lado, com a expansão tecnológica, surgiram atividades espaciais envolvendo o uso de pequenos satélites, representando uma evolução e desafio quanto a paradigmas acerca da indústria espacial tradicional (ALVES, 2019).

Em sua maioria, os pequenos satélites são lançados ocupando órbitas mais baixas, denominadas Órbita Terrestre Baixa (LEO, do inglês *Low Earth Orbit*), correspondendo a uma distância de aproximadamente 160km a 2000km acima da superfície da terra, isso não os limita, sendo possível sua implantação em outras órbitas. Apesar dos grandes benefícios alcançados com a utilização desses pequenos satélites, seu crescente número em órbita vem preocupando futuras missões devido ao grande acúmulo de lixo espacial.

É possível notar na Figura 02 a quantidade crescente de nanosatélites em órbita com projeção para o ano de 2025, sendo esse em maior quantidade se comparado aos anos anteriores com cerca de 790 unidades de satélites lançados. Frente a essa preocupação, cientistas vem desenvolvendo tecnologias capazes de auxiliar na remoção desses detritos espaciais, com estratégias a fim de reduzir a grande quantidade de satélites locados em LEO (ALVES, 2019).

Figura 2- Lançamentos de nanossatélites ao longo dos anos



Fonte: Carvalho (2021)

A indústria de pequenos satélites apresenta inovações ao setor em relação à indústria espacial, não apenas quanto a utilização de processos, materiais e tecnologias, mas também quanto ao gerenciamento no que se refere a economia de desenvolvimento (MARBOE, 2016). Diante disso, algumas empresas se tornaram responsáveis por fornecer componentes, serviços de lançamento entre outros, como é possível observar na tabela 01 abaixo:

Tabela 1: Companhias fornecedoras de serviços e produtos para pequenos satélites.

Companhia	Produtos e/ou Serviços	Ano de fundação, país
Surrey Space, Ltd.	Pequenos satélites	1985, Reino Unido
Tethers Unlimited	Produtos e tecnologias para o espaço (tecnologias tether)	1994, EUA
SpaceQuest, Inc.	Componentes de CubeSat	1994, EUA
Pumpkin, Inc.	Kits de CubeSat e serviços de integração	1995, EUA
Sinclair Interplanetary	Determinação e controle de atitude para pequenos sat.	2001, Canadá
MicroSpace	Micropropulsores MEMS	2002, Itália

Dobson Space Telescope GbR	Telescópios e aparelhos de imagem para pequenos sat.	2002, Alemanha
Clyde Space	Componentes para CubeSat e serviços de projeto	2005, Reino Unido
TristSept Corp	Serviços de integração de lançamento de pequenos sat.	2006, EUA
ISIS	Pequenos satélites e serviços de integração de lançamento	2006, Holanda
GOMSpace	Pequenos Satélites	2007, Dinamarca
CubeSpace	Componentes para Nanosatélites	2015, África do Sul

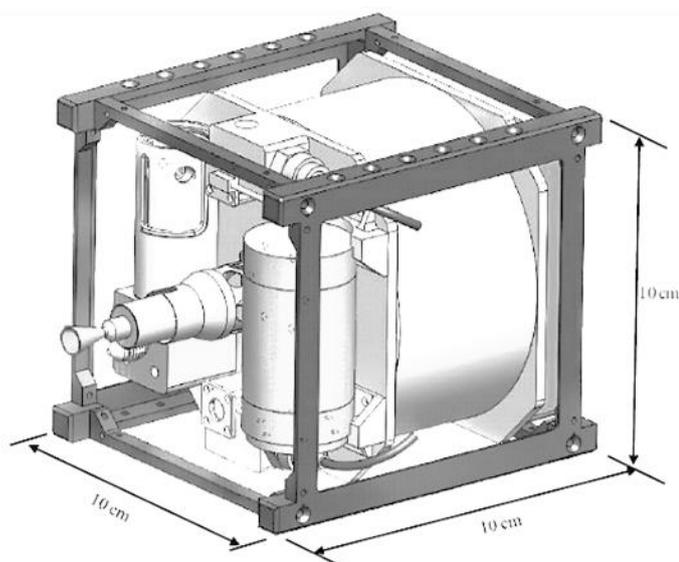
Fonte: Alves (2019)

Problemas político-financeiros são comuns no que se refere a investimentos de produção e lançamento de satélites, de modo que haja um maior incentivo para desenvolvimento de satélites de pequeno porte como os nanosatélites e CubeSats.

CubeSat (Fig. 03), do inglês *Cube e Satellite*, é um tipo de satélite de pequeno porte usado para pesquisas espaciais, tecnológicas, de comunicação, entre outras, que possuem medidas e massa padrão (SILVA, 2019). Tal artefato pode ser considerado como um nanosatélite a depender da sua massa (Tabela 02), classificados desde satélites grandes convencionais com massa maior que 1000kg a picosatélites com massa de 0,1kg a 1kg.

Um dos principais propósitos desses satélites de pequeno porte, como CubeSats, se fundamentam em suprir serviços de grandes satélites monolíticos convencionais utilizando pequenas estruturas com a mesma capacidade a bordo distribuídas em unidades diferentes, tendo também relação quanto ao uso de materiais alternativos, designs, etapas de projetos de estrutura, entre outros (RODRÍGUEZ-PIRATEQUE, 2020).

Figura 3- Medidas exemplo de um nanossatélite.



Fonte: Ribeiro (2019)

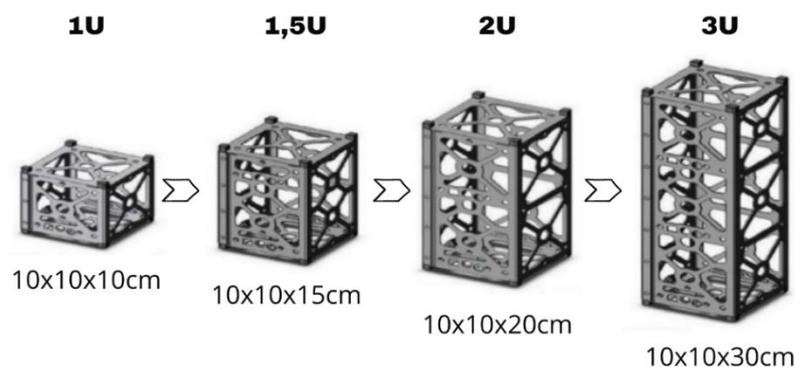
Tabela 2- Categoria de satélite por peso

<b>Classe</b>	<b>Massa (kg)</b>
Satélite grande convencional	> 1000
Satélite pequeno convencional	500 a 1000
Minissatélite	100 a 500
Microsatélite	10 a 100
Nanossatélite	1 a 10
Picossatélite	0,1 a 1

Fonte: Silva *et al* (2019)

O formato padrão 10x10x10cm é conhecido como “uma unidade” ou “CubeSat 1U”, sendo que tal unidade é escalável em torno de um dos eixos (Fig. 04). Existe uma diversidade de medidas que podem ser aplicadas, os CubeSats, em geral, são projetados a partir de componentes comerciais, ou seja, de baixa confiabilidade e maior acessibilidade, por isso se torna mais econômico financeiramente. De certa forma, os componentes aplicados são submetidos a testes que possam garantir a resistência mínima dos materiais empregados (SILVA, 2019).

Figura 4- Classificação de unidade de CubeSat.



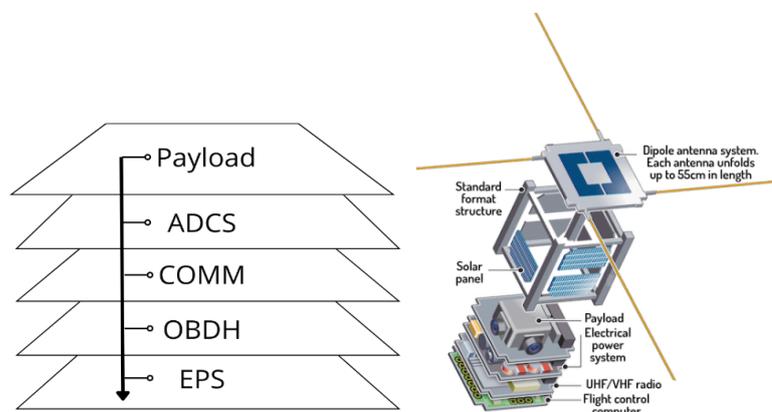
Fonte: Adaptado Silva (2019)

De modo geral, um CubeSat é composto pelos mesmos componentes utilizados em um satélite de maior porte, sendo que para tais estruturas, as peças possuem menores dimensões. Sendo assim, tem-se uma placa (Payload) que integra a carga útil de coleta de dados, controle de posicionamento (ADCS) segundo direção e rotação do nanossatélite, interface de comunicação (COMM) que processam os dados internos, computador de bordo (OBDH) que recebe e envia os dados para a estação terrena, placa de distribuição de energia (EPS) que mantêm a energia e potência dos circuitos em funcionamento, baterias de lítio-íon sendo projetadas para alimentar o nanossatélite e os módulos solares que são responsáveis por recarregar as baterias (Fig. 05). Antes de dar início a missão, são necessários alguns requisitos e fases de projeto, para fins de planejamento e controle das missões, sendo elas (SILVA, 2019):

- **Análise da missão:** Qual missão o CubeSat irá realizar;
- **Análise da viabilidade:** Qual tipo de estação solo usará durante sua operação, com que tipo de informação irá trabalhar, de que forma os dados serão entregues ao usuário;
- **Definição preliminar do projeto:** Composição mínima de cinco sistemas, sendo carga útil, fonte de energia, computador de bordo, controle de altitude e temperatura interna e estrutura;
- **Definição detalhada do projeto:** Quais baterias serão utilizadas, como o computador de bordo vai processar as informações, como o controle e atitude vai monitorar a luz solar, detalhar o controle térmico do sistema interno, indicar como a telemetria vai trabalhar caso o controle térmico venha a ter falhas e por fim, definir a estrutura do CubeSat;

- Produção e qualificação: Realização de testes térmicos e de vibração;
- Operação: Lançamento e análise de toda a dinâmica envolvida; e
- Descarte: Após tempo de operação no espaço, há o descarte correto para que não vire um lixo espacial.

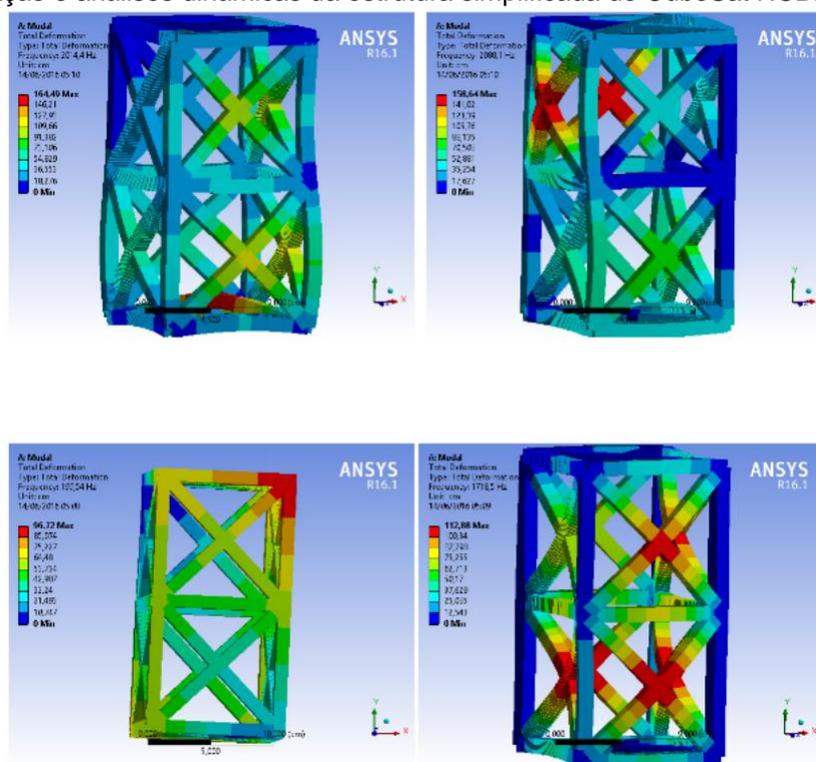
Figura 5- Protótipo composição CubeSat 1U



Fonte: Guia básico de nanosatélites (2022)

Além de tais requisitos listados, é importante salientar sobre quais pontos estarão acoplados ao veículo lançador (pontos de montagem no lançador), posição do centro de gravidade do *CubeSat*, propriedades de inércia, etc., visto que o nanosatélite é submetido a diferentes tipos de vibração durante o lançamento, que podem vir a danificar sua estrutura tornando-o inútil ao ser posto em trabalho. Para isso, são feitas simulações e análises em softwares específicos onde a partir de condições de contorno geram malhas de modos vibracionais da estrutura (Fig. 06) (AEB, 2021).

Figura 6- Simulação e análises dinâmicas da estrutura simplificada do CubeSat NCBR2



Fonte: Dutra (2016)

É muito comum o emprego de sistemas a propulsão em satélites artificiais, divididos de maneira geral, entre propulsores primários, para lançamento e transferência de órbita de veículos espaciais e os propulsores auxiliares, empregados na parte de controle e manutenção de posicionamento em órbita, controlando a altitude destes. (SUTTON, 2001; HUMBLE, HENRY, & LARSON, 1995)

Dentre esses diversos tipos de propulsores, existe o que se classifica como monopropelente, utilizando-se de um único fluido para funcionar, que neste caso é o peróxido de hidrogênio em estado líquido. O monopropelente em sua reação libera energia química de decomposição, diferente do processo a combustão que necessita de combustível e um oxidante para que ocorra reação. Os sistemas a propulsão em satélites são compostos por tanque de propelente, tubulação e válvulas, sendo empregados em satélites em órbita baixa. (CARDOSO, 2017)

Os satélites artificiais são lançados em órbita para a obtenção de dados, de forma contínua e intermitente. Seu modo de operação se difere quanto ao objetivo, sendo para fins de telecomunicação, posicionamento global, estudos científicos, fins militares, previsão meteorológica, sensoriamento remoto, controle de incêndio, dentre outros. (RAMOS, 2012)

Quanto ao posicionamento destes satélites, podem assumir posição fixa em relação à Terra, sendo geoestacionários que se situam em órbitas mais altas e acompanham o movimento de rotação da Terra, já os de órbita mais baixas são em maior número e permitem uma cobertura total da superfície terrestre. No momento em que tais satélites ocupam altitudes inferiores, se expõe ainda mais a fatores de arrastamento atmosférico, atração gravitacional, radiação solar, entre outros, que acabam por alterar sua trajetória orbital. Assim, se tem a necessidade de inserir sistemas de correção de órbita e controle de altitude, para manter as condições ideais de serviço destes.

Nesse contexto, os sistemas de correção orbital em um satélite se limitam aos propulsores instalados, que por sua vez são auxiliados por sensores que determinam a posição instantânea e algoritmos que os comandam, reposicionando e mantendo o satélite em sua trajetória orbital. (SANS CRAINTE, 1961; TURNER, 2009)

Propulsão é o processo que altera o estado de movimento ou repouso de um corpo em relação a uma referência, sendo realizado por diversos meios. Um corpo pode ser acelerado por fontes internas, como no caso em que se tem tanques de combustível instalados a ele, ou por fontes externas, como a pressão da radiação solar (INPE, 2018).

O funcionamento dos propulsores parte do princípio físico da terceira Lei de Newton, em que toda ação corresponde a uma reação de mesma intensidade, porém em sentidos opostos, assim, no momento em que o sistema de propulsão entra em atividade, esta exerce força de empuxo dando movimento ao satélite. Nesse sistema pode-se utilizar diferentes fontes de energia, sendo elas a energia solar, elétrica, nuclear e química (BLANC, 1961).

Existe ainda a propulsão a gás, em que se utiliza o gás comprimido para gerar empuxo, os monopropelentes que geram energia por decomposição química, os bipropelentes que é composto por um oxidante e combustível, a propulsão sólida e os sistemas híbridos. No sistema híbrido os propelentes armazenados são de diferentes estados físicos, sendo um sólido e um líquido, ou pode ser sólido e gás. Geralmente o gás ou líquido é armazenado em um tanque e inserido gradativamente dentro do sólido na câmara de combustão. (VASILEV *et al.*, 1969) (HUMBLE *et al.*, 1995)

Sistemas monopropelentes e bipropelentes possuem a opção de operar por modo pulsado, para se manter em órbita por controle de altitude, podendo permanecer períodos maiores de tempo sem a necessidade de acionamento. No caso do sistema monopropelente, os líquidos de acionamento pulsados devem ser mais precisos se comparado ao sistema bipropelente, porém se tornam mais caros devido a dificuldade de aplicação em alguns casos e a necessidade de atenção maior de acionamento em gravidade zero (BROWN, 1995) (HUMBLE *et al.*, 1995) (SUTTON, 2001).

O propósito de um sistema propulsivo é alterar a velocidade do corpo/ objeto, quanto maior a quantidade de massa mais difícil é promover esse deslocamento (momentum), a variação de momentum é assim denominada como impulso. O impulso específico ( $I_{sp}$ ) é medido em segundos devido ao peso na Terra da massa de reação não ser relevante em se tratando de veículos espaciais, podendo assumir também grandeza de massa por unidade de impulso. Tal forma alternativa se baseia nas mesmas unidades de velocidade (m/s) que a anterior, sendo igual a velocidade de exaustão efetiva do motor ( $v_e = I_{sp} \times g_n$ ), incluindo a aceleração padrão devido a gravidade ( $g_n = 9,80665 \text{ m/s}^2$ ) (WIKIPÉDIA, 2023). A escolha pelo sistema de propelente depende para qual aplicação se deseja (Tabela 03), no caso do bipropelente sua força de impulso específico se encontra em torno de 300s a 450s com empuxos acima de  $1,2 \times 10^7 \text{ N}$ , já os monopropelentes operam com impulsos de 130s a 280s com empuxos de 0,5N a 500N (MAKLED & H., 2009).

É mais comum a utilização do sistema a monopropelente para controle de altitude e correção de órbita, pois se comparado ao sistema bipropelente, estes possuem massas menores, são mais simples e com isso necessitam de baixos níveis de empuxos.

Tabela 3- Comparativo entre monopropelentes utilizados na propulsão de pequenos satélites

Propelente	Óxido Nitroso	Peróxido de Hidrogênio	Hidrazina
Fórmula química	$N_2O$	$H_2O_2$	$N_2H_4$
Impulso específico ( $I_{sp}$ teórico) (s)	206	179	245
Armazenável	Sim	Sim	Sim
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	745 a 20°C e 52 bar	1347	1004

Pressão de vapor (bar)	50,8 bar a 20°C	0,00345 bar a 20°C	0,0214 bar a 26,7°C
Temperatura de armazenagem (°C)	-34 a 60	-7 a 38	9 a 60
Tóxico	Não	Queima a pele	Muito tóxico
Inflamável	Não	Não	Sim

$I_{sp}$  em condições de vácuo com uma razão de expansão na tubeira de 200. Os propelentes estão estocados em fase líquida. O peróxido de hidrogênio possui concentração de 89% m/m.

Fonte: Hennemann (2015)

A hidrazina ( $N_2H_4$ ) é um tipo de monopropelente líquido comumente utilizado como combustível em aplicações espaciais, atualmente vem sendo reduzido seu uso devido ao crescente interesse em se empregar monopropelentes ecologicamente corretos, ou seja, aqueles que apresentam baixo impacto ambiental e toxicológico. (HENNEMANN, 2015). Estes tipos de combustíveis são denominados “verdes”, e dentre eles temos o peróxido de hidrogênio e o óxido nitroso, que possuem características semelhantes comparadas a hidrazina, desempenhando os mesmos papéis, podendo substituí-la (REVISTA FAPESP, 2017)

De acordo com Hennemann (2015) o óxido nitroso pode ser utilizado como combustível em veículos espaciais ou foguetes lançadores, também podendo ser usado em sistemas propulsivos a gás frio, monopropelentes e bipropelentes, com potencial para uso em pequenos satélites, incluindo mini-satélites, micro-satélites e nanosatélites.

Os propelentes verdes são capazes de fornecer maior desempenho de impulso específico se comparado à Hidrazina, além de exigirem menores requisitos de inibição, menor quantidade de válvulas de alimentação e requisitos de temperatura de armazenamento, sendo benéficos na implantação em satélites com potência limitada, como é o caso dos nanosatélites (CRUZ, 2021).

### 2.1.1 Sistema propulsivo monopropelente

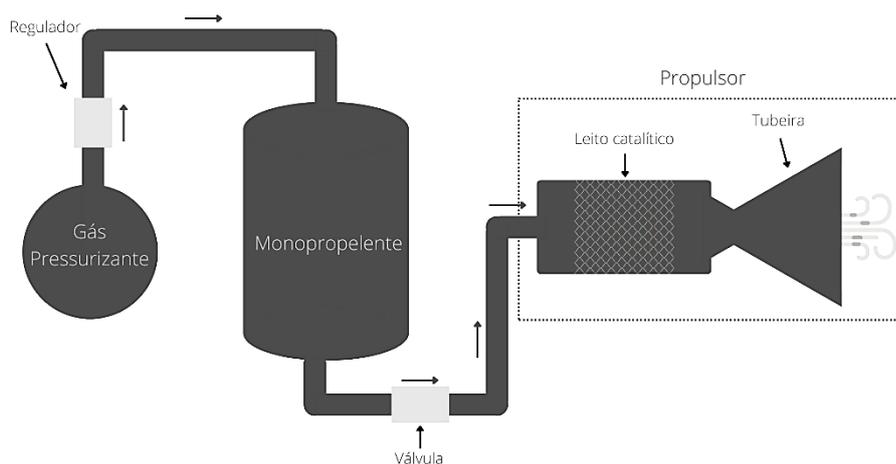
Os sistemas propulsivos do tipo monopropelente são assim denominados por utilizarem somente um tipo de propelente como alimentação, sendo necessário o uso de um catalisador para promover sua decomposição ou simplesmente aquecê-los. Quando se faz uso desse tipo de sistema, deve-se obedecer a algumas características importantes, como: ter uma boa compatibilidade entre os materiais empregados, baixa

toxicidade, disponibilidade comercial e custo benefício, propriedades físicas adequadas de aplicação, além de uma elevada estabilidade durante operações de manuseio e armazenamento (BATANNEAU *et al.*, 2014).

Os principais monopropelentes são a Hidrazina ( $N_2H_4$ ) e o Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ), sendo que ambos se decompõem por uma reação altamente exotérmica. Há também os que possuem átomos combustíveis e oxidantes ligados entre si formando uma única molécula, como por exemplo o Nitrato de Isopropila (PEREIRA, 2018).

As vantagens de utilizar esse tipo de sistema está relacionada a sua simplicidade e menor peso adicional, se comparado ao sistema por bipropelente. A Figura 07 apresenta um esquema simplificado desse tipo de motor com decomposição por catalisador no leito catalítico, tem-se o tanque preenchido pelo monopropelente, pressurizado por um gás inerte, um regulador e uma válvula de controle do fluxo de injeção do combustível no propulsor, onde ocorre a decomposição e geração de gases que é expelido pela tubeira.

Figura 7- Esquema simplificado de um sistema propulsivo a monopropelente



Fonte: Autor (2022)

### 2.1.2 Sistema propulsivo bipropelente

Sistemas propulsivos bipropelentes são aqueles em que se empregam dois propelentes líquidos distintos, sendo um deles classificado como oxidante e o outro como combustível, sendo armazenados em locais diferentes. De acordo com Pereira (2018), esses reagentes são injetados na câmara de combustão de modo simultâneo para assim iniciarem a reação entre si, gerando como produto gases a elevadas temperaturas. Dentre os oxidantes mais utilizados para tal reação, se encontram o

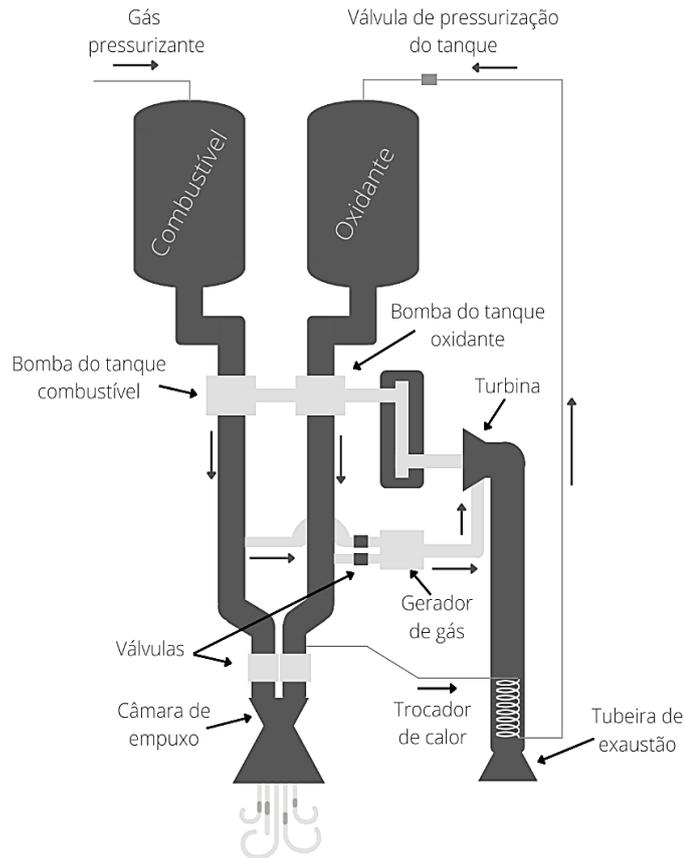
ácido nítrico, peróxido de hidrogênio, tetróxido de nitrogênio e o oxigênio líquido, já como combustível temos o hidrogênio, metanol, querosene, hidrazina, monometil-hidrazina e dimetil-hidrazina assimétrica.

Na câmara de combustão, o modo de ignição desse tipo de propulsão é classificado como hipergólico ou não-hipergólico, sendo a diferença entre eles baseada no tipo de combustão espontânea ou não espontânea, respectivamente. Para os hipergólicos, combustão espontânea, há maiores riscos de explosão visto que o início da reação é instantânea ao momento em que são colocados em contato um com o outro. No caso dos não-hipergólicos, há a necessidade de se inserir um dispositivo que dê início a reação como velas de centelha elétrica ou ignitores pirotécnicos, podendo ser também inserido gases quentes ao invés desses dispositivos (PEREIRA, 2018).

A propulsão por motores bipropelentes são mais utilizados quando se requer empuxos mais elevados, por possuírem maior quantidade de peças, tem como consequência um acréscimo de peso ao peso total e por esse motivo os tornam mais complexos e menos indicados para missões de menores empuxos.

A Figura 08 traz o esquema de um sistema propulsivo bipropelente, onde se faz uso de uma turbo-bomba para alimentar os tanques de propelentes. Para esse sistema, quantidades controladas de combustível e oxidante são injetados na câmara de geração de gás, onde são produzidos gases a elevadas temperaturas que movimentam as pás da turbina gerando potência às bombas. Ao acionar as bombas, há pressurização dos propelentes que, injetados na câmara de combustão, reagem e oferecem empuxo pela câmara de empuxo (PEREIRA, 2018).

Figura 8- Esquema de um sistema propulsivo a bipropelente com alimentação turbo-bomba



Fonte: Autor (2022)

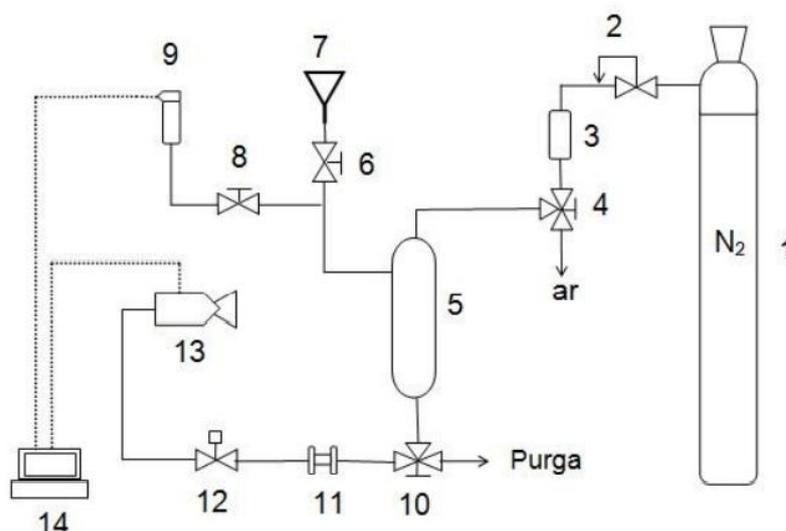
É possível montar um sistema de propulsão para testes a fim de avaliar a eficiência de catalisadores que decompõem um monopropelente, tendo como resultado o empuxo gerado pela reação, sendo quantificado com auxílio de dispositivos específicos (SILVA, 2021).

Esse sistema pode ser denominado como Bancada de Testes sendo composto por micropropulsores com empuxo nominal de por exemplo 1N a 5N, bem como a utilização de um reservatório com o monopropelente, um tanque com gás inerte para pressurização desse reservatório, uma balança de empuxo onde se coloca o micropropulsor, eletro-válvula que promove a injeção do propelente a partir de um comando por software, além de um sistema de aquisição dos dados monitorando temperatura, pressão e empuxo do micropropulsor (PEREIRA, 2014).

Abaixo temos a Figura 09 que apresenta o diagrama da bancada descrita no parágrafo anterior, composto por: tanque de pressurização (1), regulador de pressão (2), filtro (3), válvula de esfera de 3 vias (4), tanque de  $H_2O_2$  (5), válvula de esfera de 2 vias (6), funil para alimentação do monopropelente (7), válvula de esfera de 2 vias

(8), transdutor de pressão (9), válvula de esfera de 3 vias (10), placa de orifício de controle de injeção do  $H_2O_2$  (11), eletro-válvula (12), micropropulsor acoplado a balança de empuxo (13) e sistema de aquisição de dados (14) (PEREIRA, 2014).

Figura 9- Diagrama da bancada de testes portátil



Fonte: Pereira (2014)

## 2.2 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E HIDRAZINA COMO PROPELENTES

Em meados do ano de 1900, um engenheiro alemão Hellmuth Walter iniciou a aplicação do peróxido de hidrogênio em decomposições catalíticas que resultavam na geração de gases utilizados em motores a propulsão. Tal tipo de injeção de combustível fez com que essa tecnologia fosse empregada em acionamento de turbobombas. (PASSINI, et al., 2007)

Com o emprego do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) no meio tecnológico, pesquisas foram incentivadas para se ampliar a aplicação e desenvolvimento de demais combustíveis e catalisadores aliado a ele. Dentre as demais, em destaque se tem a hidrazina, que possui características semelhantes e a sua aplicação em substituição ao peróxido de hidrogênio fez com que esta reduzisse seu uso.

Em decorrência da atual situação ambiental, a preservação do meio ambiente se torna um fator decisivo na utilização de tais combustíveis, havendo a preferência por aqueles que minimizem a agressão ao meio em que é inserido. Nesse contexto, a hidrazina cai em conceito devido a emissão de gases tóxicos além do seu elevado custo, assim, amplia-se a utilização do peróxido de hidrogênio, visto que sua reação resulta em moléculas de vapor de água e oxigênio, classificando-o como propelente

limpo e ambientalmente amigável. Quanto ao período de armazenamento, ambos os propelentes atendem ao mínimo de 15 anos para aplicação em satélites, possuem também fácil manuseio e procedimentos de segurança de produção. (CERVONE, TORRE, d'AGOSTINHO, MUSKER, & ROBERTS, 2006)

### 2.2.1 Propriedades físico-químicas

De acordo com Pereira (2014), a Hidrazina é um líquido tóxico, incolor, inflamável, higroscópico, altamente polar e miscível em meio aquoso, insensível ao choque e quimicamente estável, apesar de possuir alta reatividade com o oxigênio, cloro, entre outros elementos eletronegativos em compostos orgânicos. Por essa razão, a hidrazina possui riscos de explosão, incêndio, seja por meio de vapores resultantes de processos químicos, seja por exposição direta a esse propelente. O peróxido de hidrogênio, por sua vez, é um líquido viscoso, incolor, miscível em meio aquoso, assim como a hidrazina, mas em relação a toxicidade, o mesmo é classificado como não tóxico, é um forte agente oxidante e quando aquecido a temperaturas superiores a 80°C se decompõe em água e oxigênio. Em temperatura ambiente é considerado estável de acordo com a sua forma de armazenamento, pois pode sofrer combustão espontânea se colocado em contato com matéria orgânica ou alguns tipos de metais. As propriedades físicas podem ser observadas na Tabela 04 abaixo:

Tabela 4- Propriedades químicas da Hidrazina e Peróxido de Hidrogênio

Propriedade	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (70%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (100%)	Hidrazina (100%)
Aparência	Líquido incolor	Líquido azul claro	Líquido incolor
Odor	Nenhum	Agudo	Amônia
Ponto de Fusão (°C)	-40,3	-0,5	1,1
Ponto de Ebulição (°C)	125	150	112,78
Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	1,29	1,44	1,01
Pressão de vapor (psig)	0,029	0,054	0,373
Limite de Inflamabilidade (% no ar)	Nenhum	Nenhum	Acima de 4,7

Autor: Adaptado Wernimont (2012) e Miranda (2016)

### 2.2.2 Fatores econômicos

Por ser um combustível bastante empregado no setor aeroespacial, em especial a satélites, o custo do propelente é um fator importante no que se refere a

sua escolha para utilização no sistema propulsivo, além da disponibilidade comercial, questões de logística, de aquisição e fornecimento do produto. Com isso, ao se colocar em evidência o valor por massa, a Hidrazina chega a custar em torno de R\$ 700,00 /Kg enquanto que o Peróxido de Hidrogênio custa em torno de R\$ 15,00/ Kg. Em geral, um satélite chega a armazenar mais de 100 kg de propelente para realizar suas atividades, sendo assim há uma economia razoável com o emprego do  $H_2O_2$  se comparado ao custo final entre ambos (VASCONCELOS, 2017).

### 2.2.3 *Potencial Corrosivo*

Esse fator se relaciona principalmente ao tipo de material a ser utilizado na confecção dos tanques de armazenamento e peças do sistema propulsivo que irão receber os propelentes, a fim de evitar problemas como corrosão, deterioração, entre outros. É de suma importância que o local de armazenamento bem como todo o sistema propulsivo não se altere de modo a contaminar os monopropelentes utilizados, não alterando assim suas características físicas e químicas.

Sendo assim, o  $H_2O_2$  possui elevado potencial corrosivo o que leva a utilização de materiais como aço inoxidável de alta performance e certas ligas de alumínio. Outra importante preocupação é o cuidado que se deve ter ao ser empregado com materiais que sejam compatíveis, não causando sua decomposição. A hidrazina por sua vez, também reage com inúmeros materiais que podem promover sua decomposição, sendo mais comum o emprego de materiais em aço inoxidável, níquel ou alumínio das séries 1100 e 3003 (PEREIRA, 2018).

Considerando também os gases provenientes da decomposição dos propelentes utilizados, o  $H_2O_2$  possui vantagem por resultar da sua decomposição gás oxigênio e vapor d'água, apresentando baixo potencial corrosivo. Já a hidrazina resulta em uma das suas rotas de decomposição a amônia, que possui potencial corrosivo.

### 2.2.4 *Capacidade de armazenamento dos propelentes*

A capacidade de armazenamento do propelente está relacionada ao tempo de vida da missão ao qual será submetido. Para satélites, por exemplo, o tempo de vida médio é em torno de 12 anos, o que se espera é que o monopropelente possua capacidade de ser armazenado por igual período ou mais, sem mudanças significativas (BOGOSSIAN *et al.*, 2002).

A hidrazina possui alta capacidade de armazenamento, desde que sejam tomadas medidas para que a mantenha estável, como a limpeza dos sistemas antes de utilizá-la, manutenção da atmosfera de nitrogênio no interior do tanque a qual se encontra em armazenamento, evitando assim que ocorra reação entre seu vapor e o oxigênio ou dióxido de carbono presente no ar atmosférico, entre outras. O peróxido de hidrogênio, por sua vez, também possui capacidade de armazenamento que está relacionada ao grau de pureza do propelente, além do local em que for submetido a armazenamento, possuindo assim a estabilidade requerida (PEREIRA, 2018).

### 2.2.5 Toxicidade

O nível de toxicidade do propelente é outro fator que influencia diretamente na sua escolha. Como visto anteriormente, a Hidrazina em sua decomposição gera gases altamente tóxicos, mutagênicos e cancerígenos, já ao ser comparado com o Peróxido de Hidrogênio, o mesmo é denominado como sendo um propelente não tóxico no que se refere ao seu comportamento em meio ambiente já que se decompõe rapidamente em oxigênio e água. Ao ser liberado no solo o  $H_2O_2$  é degradado por outros compostos enquanto a Hidrazina é classificada como um contaminante de risco ao meio ambiente (FIT- FICHA DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA, 2020).

### 2.2.6 Mecanismo de decomposição e desempenho propulsivo

O mecanismo de decomposição do Peróxido de Oxigênio ( $H_2O_2$ ) ocorre por meio de uma reação de oxirredução, que segundo Miranda (2016) a variação do potencial eletroquímico da solução resulta em duas espécies de alta energia, sendo elas o hidroxil ( $OH^*$ ) e o peroxil ( $HO_2^*$  e  $HO_2^-$ ), onde de início as moléculas de  $H_2O_2$  ao serem adsorvidas pelos sítios ativos do catalisador causam oxidação temporária e a formação de íons  $H^+$ ,  $OH^*$  e  $HO_2^*$  devido a ruptura de ligações do tipo HO-OH e HOO-H que por reações em cadeia formam novas moléculas de  $H_2O_2$  que levam a formação de  $H_2O$  e  $O_2$  (MEIRA, 2016). Com isso, apesar de se ter a formação de oxigênio e água no processo de decomposição do mesmo, há também a formação de compostos intermediários.

Ainda de acordo com Miranda (2016), existem dois mecanismos básicos para a reação de decomposição do  $H_2O_2$ . No primeiro mecanismo se tem a formação catalítica de radicais hidroxil ( $OH^*$ ), primeiro, as moléculas de  $H_2O_2$  são decompostas

em duas moléculas de hidroxil (Eq. 01- I) que se unem ao peróxido (Eq. 01- II) e tem a formação de oxigênio e água (Eq. 01- III), como pode ser ilustrado na Figura 10.

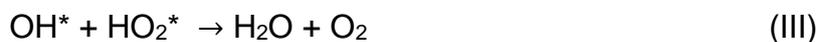
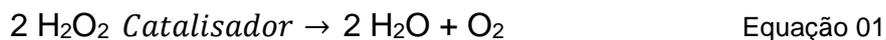
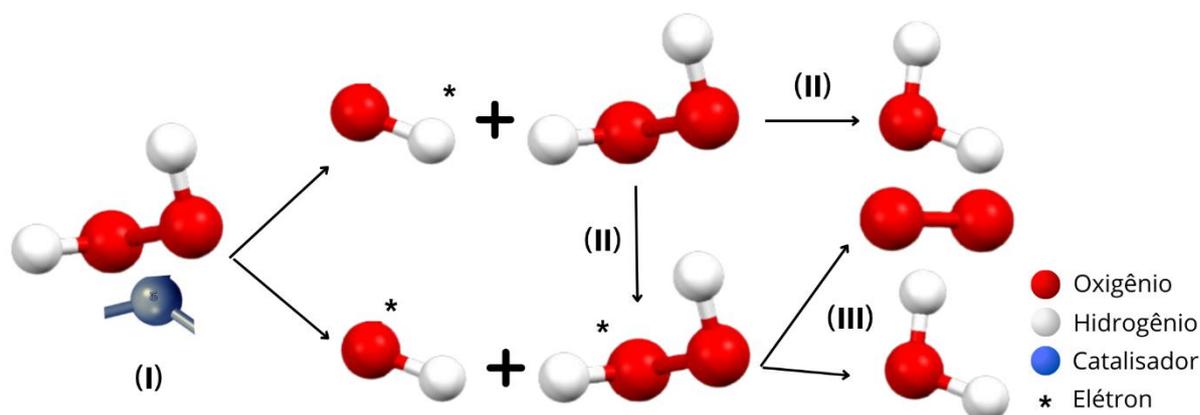


Figura 10- Esquema I do mecanismo de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$



Fonte: Autor (2022)

Já pelo segundo mecanismo (Eq. 02), o catalisador troca elétrons temporariamente na reação (Eq. 02- I), tem a formação de hidroxil, oxigênio e água (Eq. 02- II), de modo que ao final o mesmo se reconstitui (Eq. 02- III), gerando água e oxigênio (Eq. 02- IV), ilustrado também pela Figura 11.

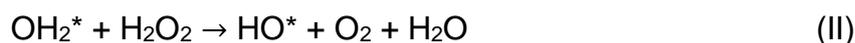
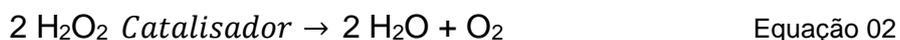
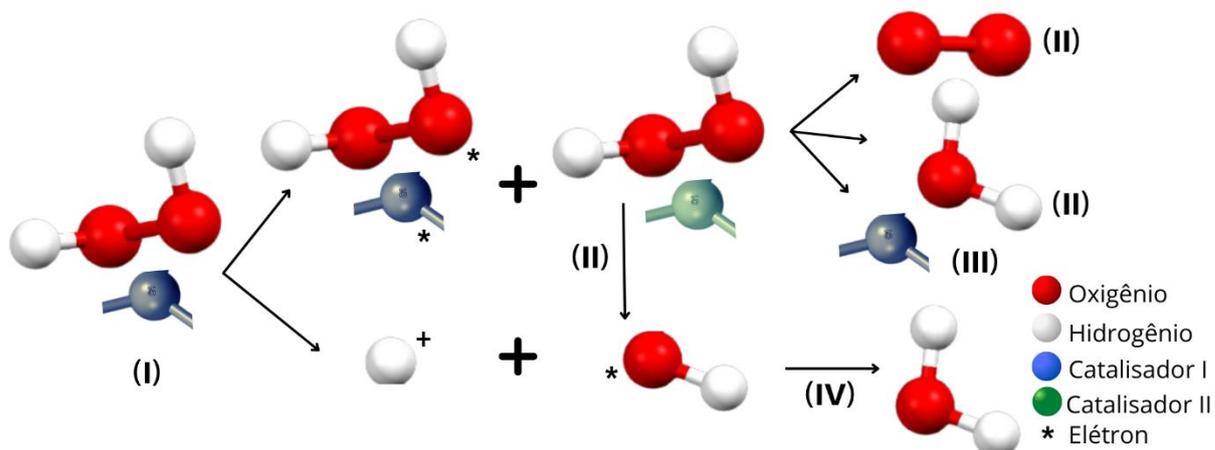


Figura 11- Esquema II do mecanismo de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Fonte: Autor (2022)

No que se refere ao desempenho propulsivo, os principais parâmetros de avaliação dos monopropelentes são o impulso específico ( $I_{sp}$ ), velocidade característica ( $c^*$ ) e a densidade de impulso ( $\rho I_{sp}$ ) gerado. Entende-se por impulso específico, a razão entre o movimento de impulso alcançado pelo propulsor e a quantidade de monopropelente em peso consumida, que pode ser comparada, aproximadamente, igual à velocidade de exaustão dos produtos da combustão dividida pela aceleração padrão da gravidade ( $9,8065 \text{ m/s}^2$ ) (JUNIOR, 2021).

Para resultar em maiores valores de impulso específico, o consumo de propelente é menor, possuindo maior autonomia. A velocidade característica ( $c^*$ ) é dada em função somente da temperatura e das propriedades do gás no leito catalítico, sendo um parâmetro que evidencia a energia fornecida pela decomposição do propelente sendo usada para comparar diferentes reações independente da pressão na câmara (PEREIRA, 2017). A densidade de impulso ( $\rho I_{sp}$ ) se dá pelo produto entre impulso específico e a densidade do monopropelente, ambas avaliações são parâmetros importantes para sistemas que se submetem a perdas significativas devido arrasto aerodinâmico e de volume restrito, como por exemplo os satélites de pequeno porte. De acordo com a Tabela 05, observa-se que a Hidrazina possui maior valor de impulso específico e menor densidade de impulso em relação ao Peróxido de Hidrogênio, que possui menor valor de impulso específico e maior densidade de impulso. Para esses fatores, a escolha do tipo de monopropelente deve ser assim baseada de acordo com sua importância para o sistema ao qual será aplicado (PEREIRA, 2014).

Tabela 5- Comparação de desempenho teórico da Hidrazina e Peróxido de Hidrogênio, calculado pelo CEA NASA para  $P_c= 5\text{bar}$  e  $\epsilon=1,45$ .

<b>Monopropelente</b>	<b>Impulso específico (<math>I_{sp}</math>)</b>	<b>Densidade de impulso (<math>\rho I_{sp}</math>)</b>	<b>Velocidade característica (<math>c^*</math>)</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (90%)	106s	147g.s/cm <sup>3</sup>	940 m/s
Hidrazina (100%)	137s	139g.s/cm <sup>3</sup>	1209 m/s

Autor: Pereira (2018)

No início da vida útil dos satélites, o sistema propulsivo opera em alta atividade e conforme faz-se uso do propelente essa eficiência tende a diminuir, fazendo com que o gás pressurizante controle esse déficit aumentando e diminuindo a pressão, sendo assim, o propelente é um dos principais responsáveis por definir a vida útil dos satélites postos em órbita (AEB, 2021).

### 2.3 CATALISADORES

Entende-se por catalisador substâncias que alteram a energia de ativação ou seu mecanismo de ação em uma reação química, podendo ter como resultado a aceleração dessa reação. Uma das principais características de um catalisador é não ser consumido enquanto está em atividade, o que faz com que eleve seu rendimento (FOGAÇA, 2022).

Por exemplo, o hidrogênio e o oxigênio em estado gasoso, são inertes em temperatura ambiente, porém quando exposto à platina reagem rapidamente, nesse caso, a platina é o catalisador da reação. Em 1835, o químico sueco Berzelius definiu o fenômeno de catálise indicando que pequenas quantidades de uma origem externa poderiam afetar o curso de reações químicas, logo após, no ano de 1894, expandiu-se o conceito de catalisadores, atribuindo a eles a alteração na velocidade das reações sem serem consumidas, agregando mais uma das suas características. (Catalisadores, s.d.) (SOARES NETO, 2011).

Os fatores que permitem a alteração na velocidade das reações se relacionam a energia de ativação e a temperatura, se esta for muito elevada pode levar a oxidação do catalisador e com isso aumenta a energia cinética das moléculas reagentes. Sendo assim, a temperatura é responsável por aumentar a probabilidade de se atingir a energia de ativação de uma reação química.

### 2.3.1 Catalisadores aplicados na propulsão para decomposição do peróxido de hidrogênio

Em um propulsor, a atividade catalítica deve possuir eficiência de decomposição rápida e completa do propelente, sem se degradar. O processo com a utilização de catalisadores é significativamente mais rápido, visto que este intervém no mecanismo, mas se regenera ao final de cada etapa reacional, assim, tem-se uma nova rota energeticamente mais favorável reduzindo a energia de ativação, aumentando a velocidade de reação (HENNEMAN, 2015).

De acordo com Soares Neto (2011), um catalisador deve mudar seu mecanismo de reação sem ser consumido e sem alterar as constantes de equilíbrio, sendo que se tratando dos reagentes esta pode ocorrer de forma heterogênea ou homogênea.

Na catálise do tipo homogênea, os reagentes e catalisador se encontram em uma mesma fase, e a velocidade da reação é função da concentração do catalisador. Já na do tipo heterogênea, os reagentes e catalisador possuem fases diferentes, sendo que a reação ocorre por uma superfície limitada de contato. Catalisadores com elevada área específica possuem uma elevada superfície de contato, o que proporciona uma maior absorção dos reagentes (AMARAL, 1995).

Segundo estudos anteriores, a decomposição do Peróxido de Hidrogênio ( $H_2O_2$ ) é catalisada por íons de metais em transição que se encontram em destaque na Figura 12, sendo que os catalisadores mais utilizados nessa reação são aqueles que apresentam Pd (Paládio), Fe (Ferro), Co (Cobalto), Ni (Níquel), Mn (Manganês), Cr (Cromo) e Cu (Cobre), que também podem se utilizar de metais preciosos sendo suportados e combinados, ou seja, utilizando dois metais de transição diferentes em um mesmo suporte de modo a elevar a eficiência de conversão fracional (COSTA REIS, *et al.*, 2017) . De acordo com Hasan *et al.* (1999), foi evidenciado o fato de que uma superfície catalítica ótima é aquela que tem a possibilidade de expor sítios com íons de diferentes valências, gerando um ambiente favorável para troca de elétrons, ou seja, sendo favorável a reações de oxirreduções.

Figura 12- Tabela periódica com indicação da atividade catalítica dos átomos na decomposição do  $H_2O_2$

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Catalítico  
 Catálise duvidosa  
 Não catalítico

Fonte: Autor (2022)

Além disso, a utilização de telas de prata para promover a decomposição do  $H_2O_2$ , foi utilizado sendo que as mesmas apresentam problemas de estabilidade a longo prazo devido a temperatura adiabática de decomposição possuir ponto de fusão da prata muito próximo ao da reação, sem contar com a formação de óxido de prata que reduz a atividade catalítica. Na busca por um catalisador mais eficiente, estudou-se o comportamento do irídio suportado em alumina, o qual também houve desativação devido a formação de óxidos do metal. Observou-se também a cordierita como suporte catalítico do permanganato de sódio, porém, devido a menor área superficial e a baixa transferência de calor, de massa, levou a sua ineficiência. Por fim, propôs-se a utilização de óxidos de manganês por terem se mostrado eficazes quando suportados em alumina, obtendo melhores resultados e eficiência (MAIA, 2012).

Restrovic *et al.* (2002) evidenciou que óxidos mistos de metais em transição com estruturas do tipo espinélio em geral apresentam melhores desempenhos catalíticos se comparados a mistura de óxidos simples dos mesmos metais utilizados para síntese. Com isso, há um forte incentivo na utilização de estruturas na forma de espinélio e perovskitas como catalisadores por possuírem cátions metálicos com valência mista, com essas características essenciais à atividade catalítica.

Óxidos mistos, em geral, apresentam cátions de diferentes elementos obtidos por reações de decomposição térmica, sendo muito comum os precursores hidróxidos, carbonatos, nitratos, permanganatos, oxalatos e hidrotalcitas. As hidrotalcitas, conhecidas também por hidróxidos duplos lamelares, tem sido frequentemente estudada como precursor de óxido mistos por gerar espinélios com elevada área superficial e boa estabilidade térmica (PEREIRA, 2017).

Em relação a influência da composição desses catalisadores, Miranda (2016) aponta alguns óxidos aplicados na decomposição do  $H_2O_2$  (Tabela 06) de forma que todos possuem óxidos de cobalto, pois a presença do mesmo resulta numa maior atividade catalítica, fenômeno observado também por outros autores. Observaram também que um aumento dos ânions de oxigênio na rede do material tende a promover transferência de elétrons de  $Co^{2+}$  para o oxigênio, estimulando a incidência de cátions  $CO^{3+}$ , e que os elétrons de  $Co^{2+}$  em sítios octaédricos apresentam maiores atividades em relação aos posicionados em sítios tetraédricos (PEREIRA, 2018).

Tabela 6- Exemplos de catalisadores mássicos contendo metais de transição

Catalisador	Aplicação	Observações	Referência
Hidrotalcitas de <u>Co</u> e Al	Decomposição do $N_2O$	Aumento na atividade com elevação do teor de cobalto	Kannan e Swamy (1999)
Óxidos mistos de <u>Co</u> e Fe	Decomposição do $H_2O_2$	Razão molar Co/ Fe= 1/2 gera fase tipo espinélio. Cobalto predominantemente divalente.	Bernal <i>et al.</i> (2004)
Espinélios ( $AB_2O_4$ ), A= Mg, Ca, <u>Mn</u> , <u>Co</u> , Ni, Cu, Cr, Fe, Zn; B= Cr, Fe, <u>Co</u>	Decomposição do $N_2O$ , para fins ambientais	Cátions Cobalto nos sítios B apresentam maior atividade, pois geram sítios livres na superfície	Russo <i>et al.</i> (2007)
<u>CoCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub></u>	Decomposição do $N_2O$	Cátions $Co^{2+}$ posicionados em sítios octaédricos oferecem maior atividade catalítica	Wilczkowska <i>et al.</i> (2010)

LaCoO <sub>3</sub>	Decomposição do N <sub>2</sub> O	Estrutura perovskita cataliticamente ativos	Wu <i>et al.</i> (2012)
Óxidos mistos de Mn-Mg-Al e Co-Mg-Al	Oxidação do Tolueno	Formação de espinélios cataliticamente ativos	Castaño, Molina e Moreno (2013)

---

Autor: Miranda (2016)

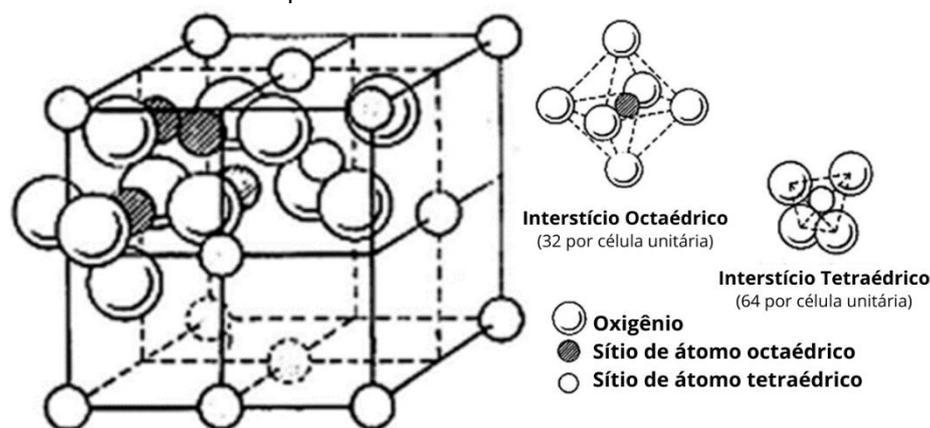
Boa parte dos catalisadores que possuem material ativo a base de metais apresentam porosidade insignificante e por isso baixa área superficial, para tanto, torna-se necessária a exposição desses átomos metálicos empregando-se suportes catalíticos a fim de promover seus sítios ativos. Em geral, os suportes são óxidos onde esses sítios ativos, ou fases ativas, são dispersados havendo um incremento de área de contato podendo promover de modo mais eficiente a reação catalítica. Em se tratando da sua aplicação em sistemas propulsivos, os catalisadores suportados devem combinar uma elevada microporosidade com mesoporosidade, permitindo uma alta difusão entre os reagentes e os produtos formados. Devem ainda possuir alta resistência mecânica, estabilidade química, forte aderência ao metal ativo empregado e alta condutividade térmica, para evitar formação de pontos superaquecidos na superfície do catalisador (PEREIRA, 2018).

A utilização de catalisadores suportados pode vir a gerar inconvenientes quando não se tem uma boa interação entre precursor/suporte, sendo assim, para evitar problemas, uma alternativa está no emprego de catalisadores do tipo mássico. Esse tipo de catalisador é constituído exclusivamente da fase catalítica ativa, sendo que toda sua superfície fica exposta a promover essa atividade e seus átomos interiores conferem propriedades estruturais, sendo também postos em atividade caso haja quebra dos grãos ou pelo próprio desgaste da superfície.

Além da utilização do óxido Cobalto na decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, outro óxido bastante empregado é o de Manganês, por ser um óxido simples e ter como cátion um metal de transição, ambos possuem cátions que podem atingir diferentes estados de oxidação em uma rede cristalina, o que proporciona mobilidade necessária em uma atividade de superfície redox, proporcionando também a formação de estruturas do tipo espinélio em decorrência da presença de hidrotalcitas, por esse motivo, o trabalho foi desenvolvido com base nos óxidos de Cobalto e Manganês.

Entende-se por espinélio, óxido mistos ou não, com estrutura cúbica de face centrada (CFC) de fórmula  $AB_2O_4$ , contendo 8 cátions A, 16 cátions B e 32 ânions de oxigênio ( $O^{2-}$ ), sendo A cátion divalente localizado em um sítio tetraédrico e B um cátion trivalente localizado em um sítio octaédrico (Fig. 13). Os sítios tetraédricos possuem metais com quatro átomos de oxigênio vizinhos e os sítios octaédricos possuem átomos com seis átomos de oxigênio vizinhos. Além destes, o espinélio pode assumir outra estrutura onde os cátions divalente ocupam sítios octaédricos enquanto os trivalentes se distribuem entre os sítios tetraédricos e octaédricos, neste caso se denominam espinélios invertidos (PEREIRA, 2018).

Figura 13- Estrutura cristalina do espinélio



Fonte: Adaptado de Sako (2014)

Óxidos mistos do tipo espinélio em nanoescala tem sido amplamente desenvolvido devido a sua alta resistência térmica e propriedades catalíticas, bem como características eletrônicas específicas. A maior dificuldade é conseguir materiais nanocristalinos adequados para que se promova reações catalíticas, pois esse arranjo estrutural são sensíveis às condições de síntese podendo afetar suas propriedades morfológicas e estruturais (HOSSEINI, 2011).

A partir das sínteses espera-se obter nanocatalisadores com características cristalinas que se apresentem em estruturas do tipo espinélio, o que deve levar a uma boa atividade catalítica de decomposição do monopropelente verde empregado.

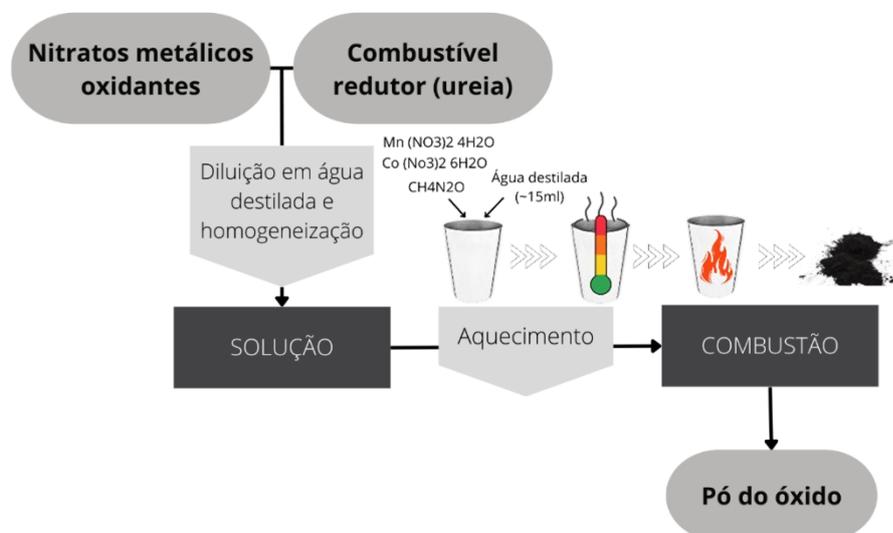
### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 SÍNTESE E PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Para síntese de catalisadores que apresentem estruturas do tipo espinélio, a fórmula geral se apresenta como  $Co_{3-x}Mn_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 3$ ), com um índice  $x$  que varia de acordo com razões molares arbitradas entre seus cátions. Dessa forma, serão estudados os espinélios de composição  $Co_{3-x}Mn_xO_4$  com  $x = 2; 1,5; 1$ , obtendo  $CoMn_2O_4$ ,  $Co_{1,5}Mn_{1,5}O_4$  e  $Co_2MnO_4$ , respectivamente. Para facilitar a menção de tais razões molares Co:Mn, adotou-se a nomenclatura 1Co:2Mn para se referir a fórmula química  $CoMn_2O_4$ , 1Co:1Mn para  $Co_{1,5}Mn_{1,5}O_4$  e 2Co:1Mn para  $Co_2MnO_4$ .

O procedimento utilizado como metodologia para síntese foi baseado ao empregado por Kovanda et al (2006), em uma única etapa, para diferentes quantidades estequiométricas com o intuito de se obter estruturas do tipo espinélio nanocristalinos. Os reagentes utilizados não sofreram nenhum tratamento prévio, sendo empregados da forma como foram adquiridos pelos fabricantes, tendo como precursores o Nitrato de Cobalto II ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  da fabricante Êxodo Científica, grau de pureza de 98%), Nitrato de Manganês II ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  da fabricante Sigma- Aldrich, com grau de pureza maior ou igual a 97%) e como combustível redutor utilizou-se a Ureia ( $CH_4N_2O$  da fabricante Vetec), utilizou-se também peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , 35% m/v da fabricante Neon) e água destilada (Fig. 14).

Figura 14- Fluxograma esquemático da síntese por combustão em solução aquosa.



Fonte: Autor (2022)

A partir dos precursores e agente redutor, a proporção de cada reagente seguiu os conceitos da química dos propelentes sendo calculada de acordo com razão entre as valências da ureia e dos nitratos conforme exposto na Equação 04, com base na Equação global 03:

$$\frac{\text{Oxidante}}{\text{Combustível}} = \Phi_e = \frac{\sum_i^{oxi} (\alpha_i \times \delta_i)}{(-1) \sum_i^{red} (\beta_i \times \delta_i)} \quad (\text{Eq. 03}).$$

Onde:  $\alpha_i$  = número de moles dos elementos oxidantes

$\beta_i$  = número de moles dos elementos redutores

$\delta_i$  = número de oxidação dos elementos i

Logo:

$$1 = \frac{(1\text{mol})^{+2} + (2\text{mols})^0 + (6\text{mols})^{-2} + (2\text{mols})^{+2} + (4\text{mols})^0 + (12\text{mols})^{-2}}{(-1) \eta [(1\text{mol})^{+4} + (4\text{mols})^{+1} + (2\text{mols})^0 + (1\text{mol})^{-2}]} \quad (\text{Eq. 04})$$

O valor encontrado para o coeficiente da ureia foi de  $\eta=5$ , com utilização de um fator de redução no valor de 70, calculou-se assim as quantidades em massa de cada um dos reagentes para cada uma das proporções molares, conforme exposto na tabela abaixo (Tabela 07):

Tabela 7: Quantidade em massa dos reagentes para síntese dos catalisadores (g)

Reagentes	1Co: 2Mn	1Co: 1Mn	2Co: 1Mn
Nitrato de Cobalto II	2,6135	3,9202	5,2269
Nitrato de Manganês II	5,1129	3,8346	2,5564
Ureia	4,29	4,29	4,29

Fonte: Autor (2022)

Após obtenção dos catalisadores sintetizados, foi realizado o processo de calcinação de uma das amostras com melhores resultados. A calcinação é uma etapa para obtenção de pós monofásicos, tal tratamento térmico promove a eliminação de algumas fases/ fases indesejadas apresentando apenas uma fase do material, alterando assim sua estrutura cristalina (TARRAGÓ, 2014).

O processo de calcinação consiste em aquecer um material a elevadas temperaturas, sem atingir seu ponto de fusão, de modo a ter como resultado a separação química do material mais volátil com o material menos volátil, esse

processo é utilizado principalmente na produção de óxidos (FELICIO, 2023). Nesse caso, utilizou-se um forno mufla elétrico da marca EDG 3000- equipamentos e um cadinho de porcelana para depositar o material.

Há casos em que a calcinação promove sinterização do material, entende-se por sinterização o processo termodinâmico do qual reduz a área superficial do material resultando na formação de contornos de grão, crescimento de pescoços e união interpartículas, o que leva, normalmente, à densificação e retração volumétrica do material. Os contornos de grão e crescimento de pescoços são formados por um mecanismo de transporte de matéria, preenchendo regiões de contato nos poros até cessar (SILVA, 2008).

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram submetidos a caracterizações por: Difratomia de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Análise Térmica (TG/ DTA), Medida de Área Superficial (BET) e Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV). Já se tratando da atividade catalítica dos mesmos, foi realizado o Teste de Gota (*Drop Test*) e Produção de O<sub>2</sub>.

Posteriormente, o catalisador que obteve melhores resultados, principalmente em relação a atividade catalítica, foi submetido ao processo de calcinação com valores de temperatura de 600°C, 700°C e 800°C, com rampa de 2 horas e taxa de aquecimento de 5°C/ min, para obtenção de um material mais cristalino (PEREIRA, 2018).

#### 3.2.1 Análise por Difração de Raios-X (DR-X)

A técnica de difratometria de raios X é utilizada para identificação e quantificação das fases cristalinas presentes em uma amostra, de forma não destrutível. Cada substância cristalina possui um plano e uma distância interplanar característica específica, o qual produz um padrão difratométrico. A quantificação das fases pode ser obtida a partir da intensidade da difração, identificando as fases presentes, comparando os resultados com um banco de dados contendo informações e propriedades físicas dos compostos cristalinos. Tais análises foram executadas em um difratômetro de modelo XRD-700 da marca Shimadzu, operando em tensão de 40kV e corrente de 30mA, disponível no INTM campus da UFPE de Recife-PE. A

radiação utilizada foi a de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ), com ângulo de varredura  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  com velocidade de  $2^\circ/\text{min}$  em modo contínuo.

### 3.2.2 *Análise por Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)*

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica que coleta os dados a partir da frequência de luz infravermelha, tendo como resultado um interferograma o qual se aplica a transformada de Fourier, que traz os espectros de intensidade em função da frequência. As análises por meio dessa técnica foram realizadas utilizando um espectrômetro Perkin Elmer da marca PIKE, operando no modo de transmissão entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com 128 varreduras e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , disponível no Departamento de Química Fundamental (DQF) campus da UFPE de Recife-PE.

### 3.2.3 *Análise Térmica (TG/ DTA)*

A Termogravimetria diz respeito ao procedimento no qual é observada a variação de massa da amostra em função da temperatura, enquanto se submete a uma programação controlada, essa ação do calor sobre a amostra faz com que haja uma provocação de reações de natureza química ou física. Tal técnica foi empregada para a detecção de substâncias sensíveis a temperatura. As análises foram realizadas em um equipamento modelo DTG-60H da marca Shimadzu, disponível no laboratório de Terras Raras (BSTR) campus da UFPE de Recife-PE, a temperatura máxima de  $800^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  e atmosfera em ar comprimido.

### 3.2.4 *Análise por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)*

A microscopia eletrônica de varredura equipado com espectrômetro de energia dispersiva consiste na análise das energias dos elétrons, seja secundários ou retroespalhados, durante a interação com a superfície do material gerando imagens capazes de fornecer informações como orientação e qualidade da interface, fase dispersa, presença de impurezas, superfícies irregulares, entre outras. A análise morfológica foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo MIRA3, com detector do tipo elétron secundário (SE) a uma tensão de aceleração de  $10\text{kV}$ , disponível no INTM campus da UFPE de Recife-PE, o qual também se realizou a análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), estado

sólido das amostras, com seis diferentes ampliações (4Kx, 7Kx, 14Kx, 20Kx, 50Kx e 100Kx) e detectores SE, análise por EDS a fim de serem encontrados os elementos: cobalto, oxigênio, carbono, manganês e nitrogênio.

### 3.3 TESTES CATALÍTICOS

#### 3.3.1 *Teste de gota (drop test)*

O Teste de Gota, também denominado por *Drop Test*, consiste na técnica de estilar uma gota de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) sobre o catalisador mássico, aferindo o tempo inicial da reação, bem como sua decomposição. Para isso foi utilizada a câmera com velocidade cerca de 1000 quadros por segundo (fps) para obtenção dos *frames*.

#### 3.3.2 *Produção de gás*

Para analisar a eficiência de decomposição do  $H_2O_2$ , tal teste foi realizado monitorando ao longo do tempo a quantidade de gás gerada pelo sistema quando o  $H_2O_2$  é posto em contato com o catalisador, podendo assim aferir parâmetros cinéticos da reação.

Inicialmente, o catalisador foi pesado, cerca de 10mg para cada material sintetizado, depois foi depositado em um balão de fundo redondo de 25ml com duas bocas, onde uma delas se liga ao condensador enquanto a outra é instalada uma rolha por onde será inserido o propelente. Esse sistema se encontra em banho-maria em óleo, para manter constante a temperatura reacional, sobre uma placa de aquecimento e agitação, além da utilização de um termopar acoplado para indicar a temperatura (Fig. 15). Junto a ele temos as mangueiras flexíveis, onde uma delas está ligada a uma proveta graduada de 250ml que passa pelo condensador, por onde os gases provenientes da decomposição serão transportados até um Becker cheio de água. A injeção do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) pela rolha, cerca de 1.6ml, se dá com auxílio de uma seringa de 20ml em direção ao interior do balão, onde está depositado o catalisador mássico, sob agitação constante.

Com isso, ao despejar o propelente, inicia-se o processo de decomposição e a geração dos gases. Com a formação das bolhas, o líquido existente na proveta graduada tende a se deslocar para o Becker, e a partir desse deslocamento se tem a aferição da quantidade de gás em mililitros.

Figura 15- (a) Sistema de Produção de O<sub>2</sub>, (b) injeção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Fonte: Autor (2022)

Antes de iniciar o teste, é imprescindível que a mangueira ligada ao condensador se encontre abaixo da linha d'água da proveta graduada, de modo que o líquido exerça pressão na mangueira, havendo equilíbrio, e que o líquido esteja sobre pressão atmosférica em seu topo.

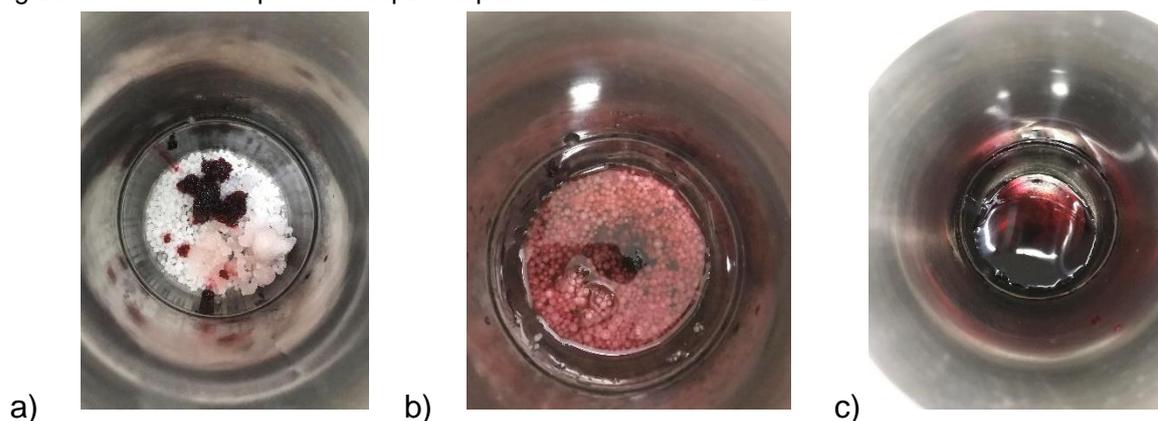
## 4 RESULTADOS E DISCURSÕES

### 4.1 Síntese e preparação dos catalisadores

Conforme metodologia descrita e determinada a quantidade em massa para cada um dos reagentes de acordo com a tabela 07 apresentada, foram aferidas as massas do Cobalto, Manganês e da Ureia com o auxílio de uma balança de precisão à vácuo. Após isso, foram depositados (Fig. 16-a) e dissolvidos a uma quantidade mínima dosada de água destilada (~15ml) para obtenção de uma solução límpida (Figura 16-b e c). A técnica foi manipulada em temperatura ambiente (~25°C), a ureia adicionada como combustível se justifica devido a sua característica em atingir maiores temperaturas de síntese a uma produção menor de gases. Repetiu-se todo o procedimento mais uma vez alterando as proporções estequiométricas (Fig. 17 a-b), realizadas também em duplicata como na primeira síntese.

Durante o processo de dissolução, a temperatura pode sofrer variações devido ao seu local de reprodução.

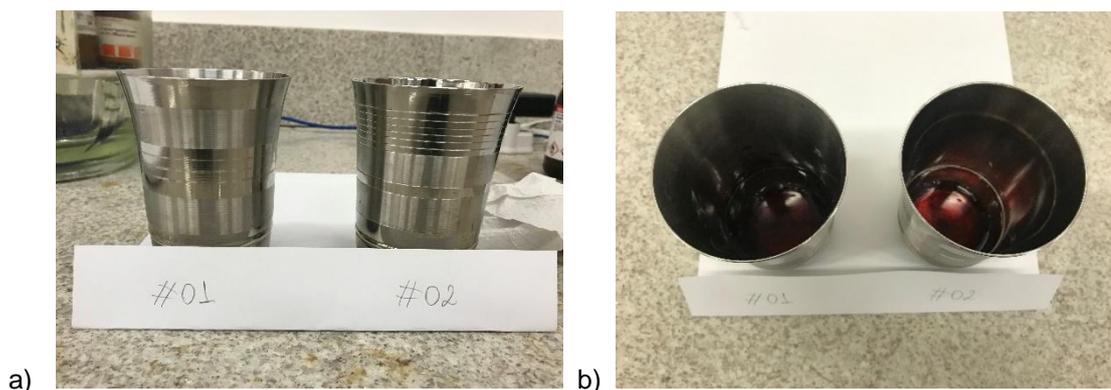
Figura 16- Síntese da primeira duplicata para o catalisador 1Co:2Mn



a) Reagentes; b) Adição de água destilada aos reagentes para dissolução; c) Reagentes dissolvidos

Fonte: Autor (2022)

Figura 17- (a-b) Síntese em duplicata para o catalisador 1Co:2Mn

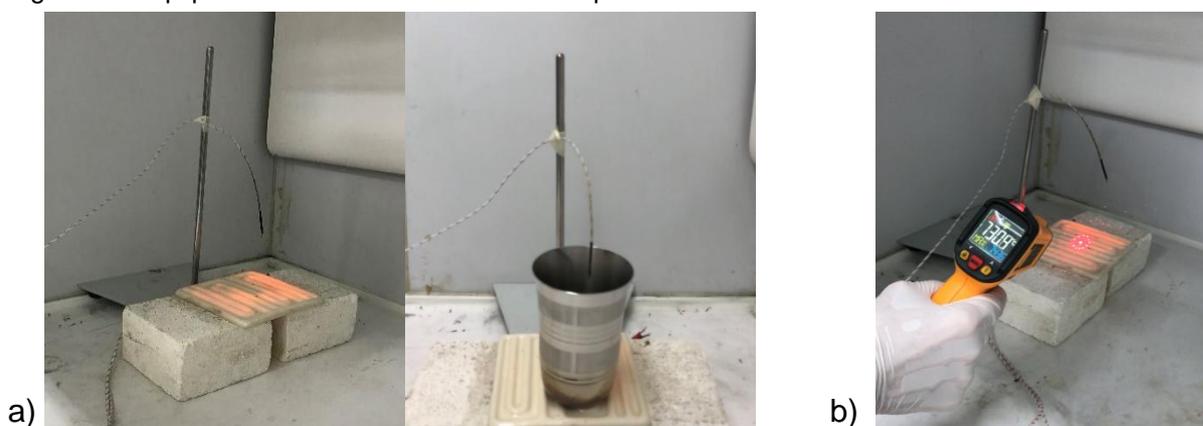


Fonte: Autor (2022)

O método de autocombustão, de acordo com Pereira (2014), é muito utilizado para se obter óxidos mistos com finalidades catalíticas, por ser uma técnica simples e rápida, de fácil controle estequiométrico. Tal reação de combustão se baseia no aquecimento de uma solução aquosa com sais metálicos que a uma determinada temperatura entra em ignição, resultando em um pó seco, geralmente cristalino e fino (NASCIMENTO, 2013).

Após a total dissolução dos reagentes em água destilada, de forma a se obter máxima homogeneidade dos mesmos, há a necessidade de adicionar calor para reação por autocombustão (PEREIRA, 2014). Para tanto, o reator foi colocado sobre uma placa revestida em cerâmica contendo uma resistência elétrica (Fig. 18-a) a qual foi aquecida a uma temperatura variando de aproximadamente 699°C a 742°C (Fig. 18-b).

Figura 18- Equipamentos e acessórios utilizados para síntese dos catalisadores



a) Placa de aquecimento revestida por cerâmica; b) Termômetro tipo pistola

Fonte: Autor (2022)

Durante a reação, a temperatura foi avaliada de modo contínuo (a cada 0,25 segundos) para cada uma das sínteses com o auxílio de um termopar instalado em um sistema baseado em Arduíno com módulo MAX6675 (Fig. 19), o qual monitorou a temperatura atingida estando em contato direto ao meio reacional.

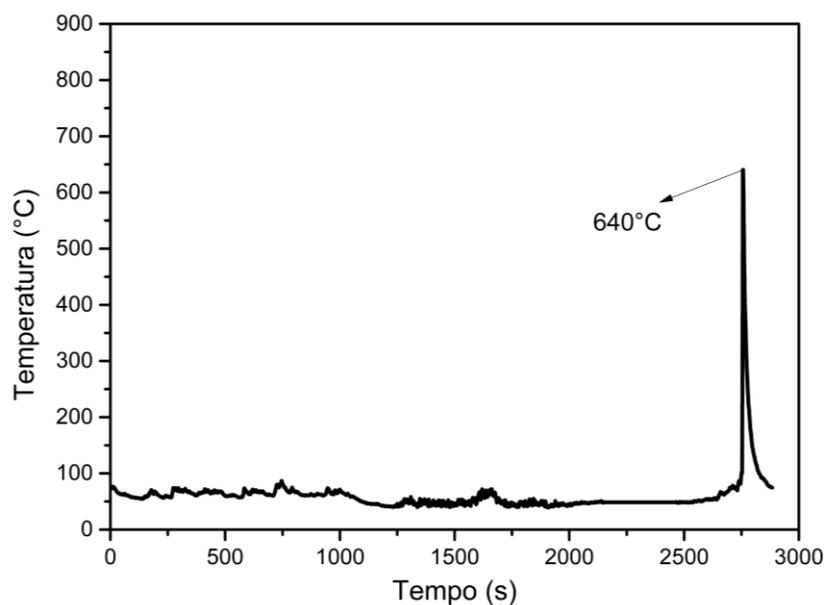
Figura 19- Sistema Arduino utilizado para monitorar a temperatura de reação



Fonte: Autor (2022)

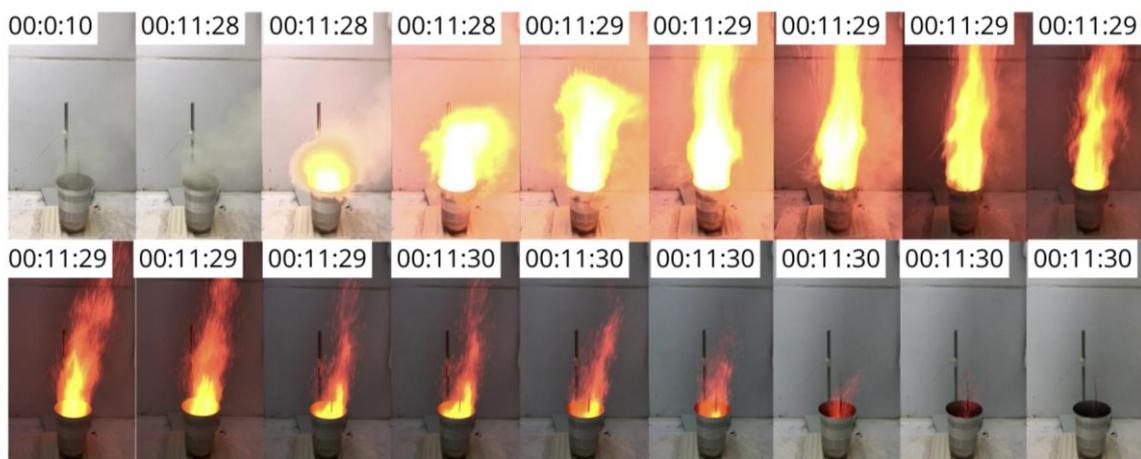
Como resultado do processo de autocombustão das sínteses, foram obtidos os gráficos de temperatura (Fig. 19, 21 e 23), bem como os *frames* de interesse durante a formação da chama. O gráfico de temperatura para o catalisador 1Co:2Mn (Fig. 20), tem o início da liberação dos gases gerados pela autocombustão nos primeiros minutos contados a partir do contato direto com a resistência, cuja temperatura oscila entre 39°C e 89°C. Aos 11 minutos tem-se o início da chama confirmando a autoignição, passando cerca de 02 segundos de reação, podendo ser identificado na sequência de frames (Fig. 21) alcançando a temperatura de 640°C.

Figura 20- Gráfico de temperatura do catalisador 1Co:2Mn



Fonte: Autor (2022)

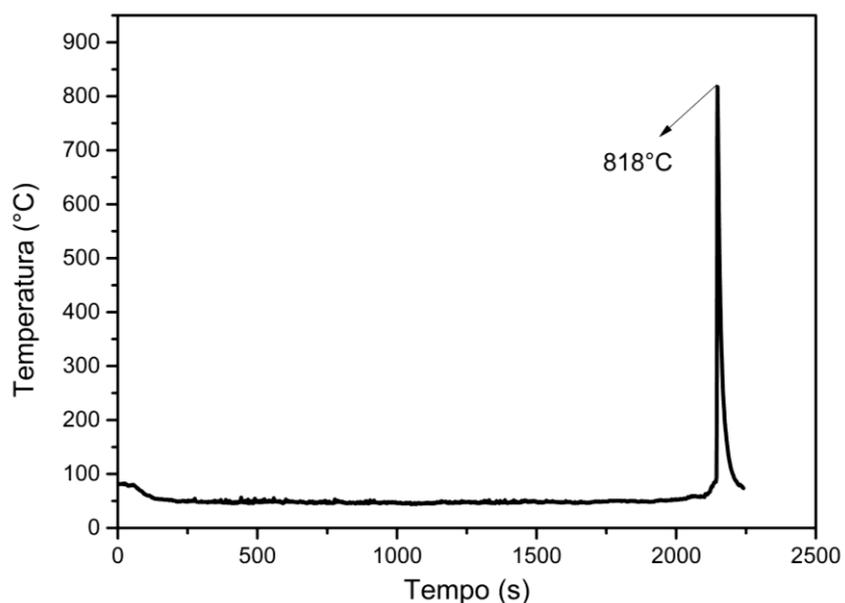
Figura 21- Frames obtidos durante a reação de autocombustão para o catalisador 1Co:2Mn



Fonte: Autor (2022)

Para o catalisador 1Co:1Mn (Fig. 22), tem-se o início da liberação dos gases gerados pela autocombustão aos 02 minutos, com temperatura oscilando entre 44°C e 81°C. Aos 09 minutos tem-se o início da chama confirmando a autoignição, passando cerca de 03 segundos de reação, podendo ser identificado na sequência de frames (Fig. 23) alcançando a temperatura de 818°C.

Figura 22- Gráfico de temperatura do catalisador 1Co:1Mn



Fonte: Autor (2022)

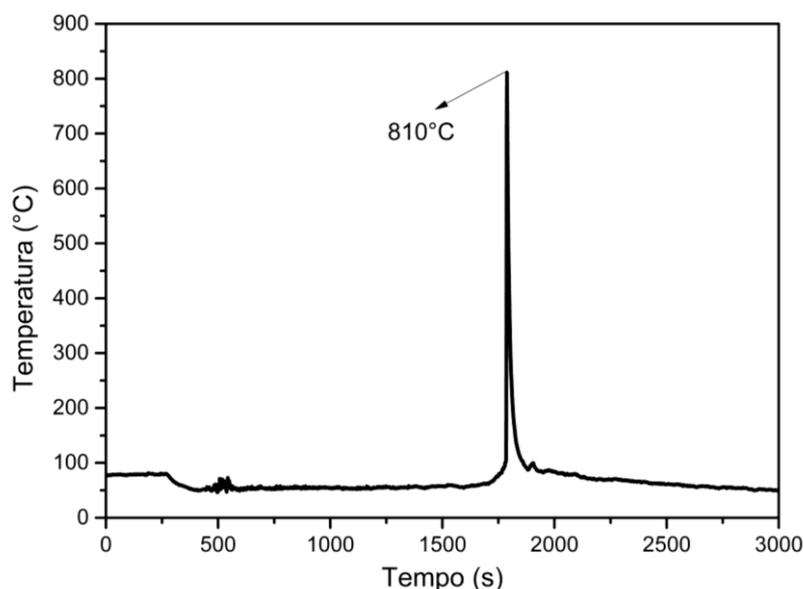
Figura 23- Frames obtidos durante a reação de autocombustão para o catalisador 1Co:1Mn



Fonte: Autor (2022)

Para o catalisador 2Co:1Mn (Fig. 24), tem-se o início da liberação dos gases gerados pela autocombustão cerca de 2 minutos, com temperatura oscilando entre 46°C e 81°C. Aos 07 minutos tem-se o início da chama, com reação em torno de 3 segundo, podendo ser identificado na sequência de frames (Fig. 25) alcançando a temperatura de 810°C.

Figura 24- Gráfico de temperatura do catalisador 2Co:1Mn



Fonte: Autor (2022)

Figura 25- Frames obtidos durante a reação de autocombustão para o catalisador 2Co:1Mn



Fonte: Autor (2022)

Com o resultado do tempo de reação e temperatura atingida pelo método de autocombustão para as amostras sintetizadas, percebe-se que ao aumentar a proporção molar, bem como a quantidade em massa do Cobalto (Co), a reação tende a ter início mais precoce atingindo maiores temperaturas. Assim como um maior tempo ocorrendo a reação e a formação de chama, isso resulta em uma maior quantidade de gases provenientes da decomposição dos reagentes oxidantes. A diferença de tempo de reação e temperatura máxima atingida para a segunda e a terceira síntese é pouca se comparada a primeira, sendo consistente somente no tempo de ápice da temperatura, que se torna maior para a segunda síntese.

Segundo Pereira (2014), essa liberação de gases como CO<sub>2</sub> e vapor d'água, durante a síntese por autocombustão, tende a resultar em uma maior porosidade nos óxidos se comparada a metodologia por coprecipitação, devido ao tempo de reação frente a formação das estruturas cristalinas.

Após a reação de autocombustão, a energia liberada pelos metais é cristalizada em sólido formando de um pó de coloração escura que é o objeto de estudo e caracterização da presente tese de dissertação, a fim de promover a formação de estruturas do tipo espinélio com características nanocristalinas.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALIZADORES

### 4.2.1 *Análise por Difração de Raios-X (DR-X)*

Os difratogramas obtidos pela análise por Difração de Raios-X são representados na Figura 26 para as amostras sintetizadas com razões molares Co:Mn de 1:2, 1:1 e 2:1. Para conceder a análise das fases cristalinas presentes em cada um dos difratogramas expostos, fez-se uma comparação com fichas disponíveis pela ICSD (International Crystal Structure Database).

A identificação das fases cristalinas em sistemas óxidos a base de cobalto e manganês é minucioso e particularmente difícil, devido a cristalização das estruturas em espinélio possuem uma grande variação no que se refere a distribuição de cátions em sítios octaédricos e tetraédricos. Sendo assim, é possível a observação da formação de espinélios normais, invertidos ou mistos, a depender da distribuição de cátions de cobalto e manganês em seus diferentes estados de oxidação.

É muito comum a cristalização simultânea de duas ou mais fases tipo espinélio com diferentes composições, com isso, para denotar as fases cristalinas identificadas no difratograma das amostras sintetizadas em relação as fichas ICSD, na Figura 26, tais fases são simbolizadas na forma de conjunto de barras verticais.

Para o catalisador com razão molar Co:Mn de 1:2, o difratograma se encontra de acordo com a ficha de referência ICSD nº 039197, que diz respeito ao óxido de fórmula química CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, espinélio que se cristaliza no sistema tetragonal com grupo espacial de simetria I4<sub>1</sub>/amd. Porém, há um pico adicional em 41,51° (2θ) sugerindo a presença de uma fase secundária sendo representada pela ficha ICSD nº 030005, que confere ao espinélio Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sendo cristalizado no sistema ortorrômbico com grupo

espacial Pbcm. Vale ressaltar que apesar do padrão experimental e as fichas ICSD estarem em uma boa concordância, a composição real das fases cristalinas presentes pode variar de acordo com a composição sugerida pelas fichas.

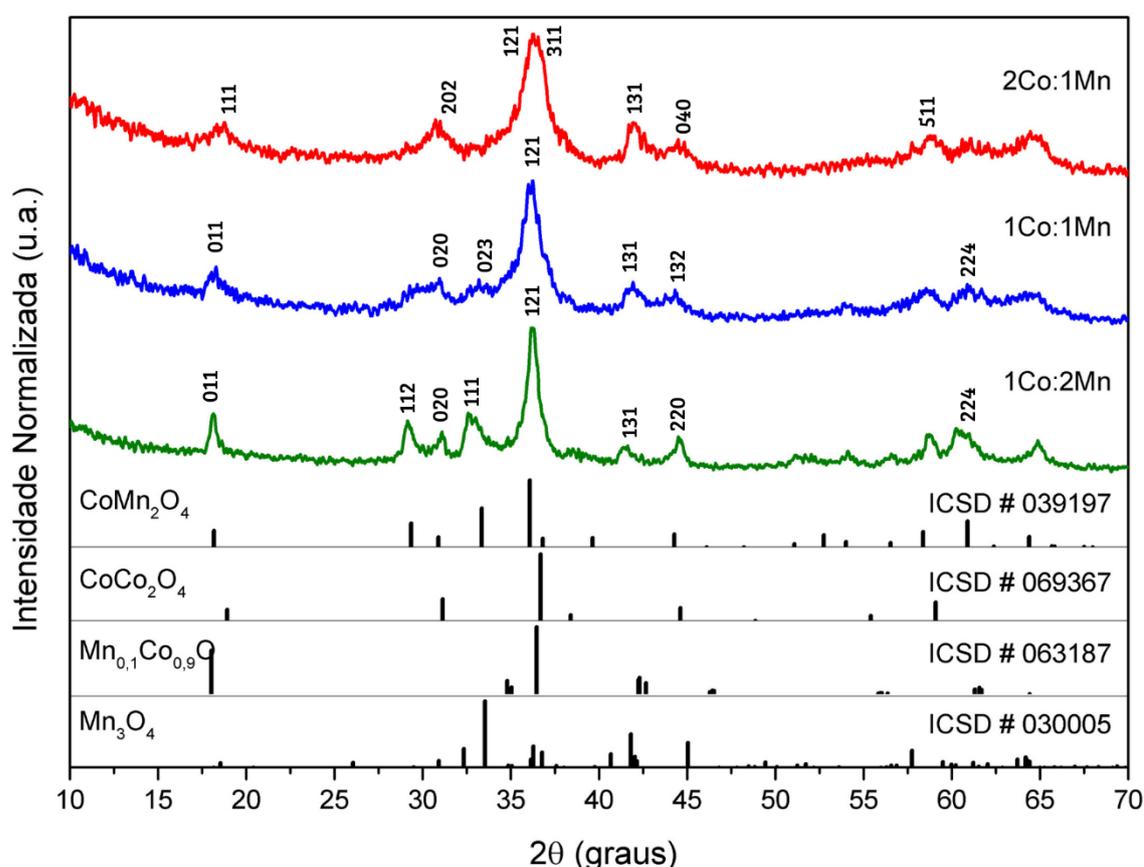
O difratograma para o catalisador com razão molar Co:Mn de 1:1 apresenta conjuntos de picos similares ao demonstrado anteriormente, porém, é possível observar uma diferente relação de intensidades relativas e/ou alargamento de alguns picos, podendo os mesmos serem associados a variação de composição estequiométrica e a própria composição percentual de número de fases cristalinas. Portanto, as intensidades dos picos de difração das fases principal e secundária para tal amostra se correlacionam com os picos presentes nas fichas ICSD nº 03917 e nº 030005, respectivamente.

Por fim, a respeito do difratograma para o catalisador com razão molar Co:Mn de 2:1, nota-se o desaparecimento de alguns picos de difração observados para as outras duas amostras sendo em aproximadamente  $29^\circ$  e  $32^\circ$  ( $2\theta$ ). Mesmo assim, os picos presentes se encontram em concordância com os da ficha ICSD nº 069367 que se refere ao espinélio  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$  que se cristaliza no sistema cúbico com grupo espacial Fd-3m. Assim como nas demais observações das amostras anteriores, os picos adicionais sugerem a presença de uma fase secundária. O pico presente na região aproximadamente a  $42^\circ$  ( $2\theta$ ) é mais intenso e deslocado em relação a esse mesmo pico nas demais amostras, sendo assim, correlacionado ao óxido  $\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}$  identificado pela ficha ICSD nº 063187, é um óxido que se cristaliza no sistema tricíclico com grupo espacial P-1.

Estruturas do tipo espinélio tendem a cristalizar-se nos tipos cúbica de face centrada (CFC) ou tetragonal de corpo centrado (TCC), dessa forma, os cátions metálicos se distribuem em sítios tetraédricos e octaédricos com presença de grupo espacial Fd-3m para forma cúbica e grupo espacial  $I4_1/amd$  para a forma tetragonal, podendo haver distorção de simetria devido ao efeito Jahn- Teller sofrido por alguns cátions. Efeito Jahn- Teller, de acordo com a teoria do campo cristalino, diz respeito a tendência que os elétrons dos cátions metálicos e ânions oxigênios tem em ocupar posições mais distantes em um octaedro desde a posição central e seus vértices, sendo assim, quando perturbados pelo campo cristalino do ligante perdem a degenerescência e se dividem em dois grupos com energias diferentes havendo uma repulsão ou contração que alonga ou contrai o octaedro (FERREIRA, 2010).

Os resultados obtidos pela análise de DR-X se encontram em acordo ao serem confrontados com o aumento da concentração molar de cobalto e a diminuição da quantidade de manganês.

Figura 26- Difratomogramas de raios-X das amostras produzidas via reação de autocombustão. As barras verticais representam as fichas ICSD nº 039197, 030005, 069367 e 063187.



Fonte: Autor (2022)

O método RIR (Reference Intensity Ratio) foi utilizado para a realização de uma análise semiquantitativa (ICDD, 2022) das fases cristalinas presentes em cada um dos difratogramas dos catalisadores sintetizados, tendo como resultado os dados expostos na Tabela 08. Esses resultados indicaram uma redução no que se refere a quantidade de fases secundárias quando a razão molar Co:Mn varia de 1:2 para 1:1, em contrapartida, o aumento no teor de cobalto para razão molar Co:Mn de 2:1 leva a cristalização de um espinélio com simetria cúbica ao invés de tetragonal como se observa nas outras amostras. Tal mudança de simetria pode estar associada ao aumento no teor de cobalto dessa amostra.

Tabela 8 – Análise semiquantitativa de fases cristalinas das amostras preparadas.

<b>Composição de Fases Cristalinas (%)</b>				
<b>Amostra</b>	<b>CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>CoCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>Mn<sub>0,1</sub>Co<sub>0,9</sub>O</b>
2Co:1Mn	-----	55,8	-----	44,2
1Co:1Mn	79,7	-----	20,3	-----
1Co:2Mn	68,9	-----	31,1	-----

Fonte: Autor (2022)

A análise dos padrões de DRX revelou que para as três sínteses houve pelo menos a formação de um tipo de estrutura em espinélio em sua composição. Sendo que para os catalisadores 1Co:2Mn e 1Co:1Mn há formação de fase de espinélio tetragonal enquanto para 2Co:1Mn formam-se estruturas cúbicas.

De acordo com Moraes (2019), o difratograma do CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> revela-se, majoritariamente, a presença de espinélio do óxido CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> conforme ficha JCPDS 01-077-0471, com fase de espinélio tetragonal. Assim como se tem a presença do composto CoCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em trabalho publicado por Miranda (2016) que sintetizou óxidos mistos de cobalto, manganês e alumínio, além de os padrões de DR-X obtidos pelo trabalho publicado por Salek (2012) que sintetizou óxidos mistos de cobalto e manganês, apresentando picos de intensidade e graus (2θ) semelhantes, com simétrica tetragonal e cúbica para Co<sub>1,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e Co<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, respectivamente. Confirmando assim estarem de acordo com os resultados obtidos.

Para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos, aplicou-se a equação de Scherrer (Equação 07) (MIRANDA, 2017) nos picos mais acentuados, sendo localizados em torno de 18° a 41° (2θ) conforme valores da Tabela 09.

$$d = (k \times \lambda) / (\beta \times \cos \theta) \quad (\text{Eq. 07})$$

Onde:

θ = ângulo de Bragg do pico (em graus);

d = tamanho médio de cristalito;

k = constante de proporcionalidade = 0,9 (partículas esféricas);

λ = comprimento de onda da radiação = 0,1542 nm para a fonte de Cu;

β = largura à meia altura do pico (em rad).

Tabela 9 – Ângulos e largura à meia altura dos picos para cada um dos catalisadores.

1Co:2Mn			1Co:1Mn			2Co:1Mn		
<i>d</i> (nm)	2 $\Theta$ (°)	$\beta$ (°)	<i>d</i> (nm)	2 $\Theta$ (°)	$\beta$ (°)	<i>d</i> (nm)	2 $\Theta$ (°)	$\beta$ (°)
13,811	32,70	0,6000	7,652	18,24	1,0524	6,722	30,76	1,2268
10,796	36,23	0,7749	5,059	33,18	1,6400	5,789	36,34	1,4456
13,966	36,79	0,6000	6,841	36,12	1,2226	9,178	41,94	0,9278

Fonte: Autor (2022)

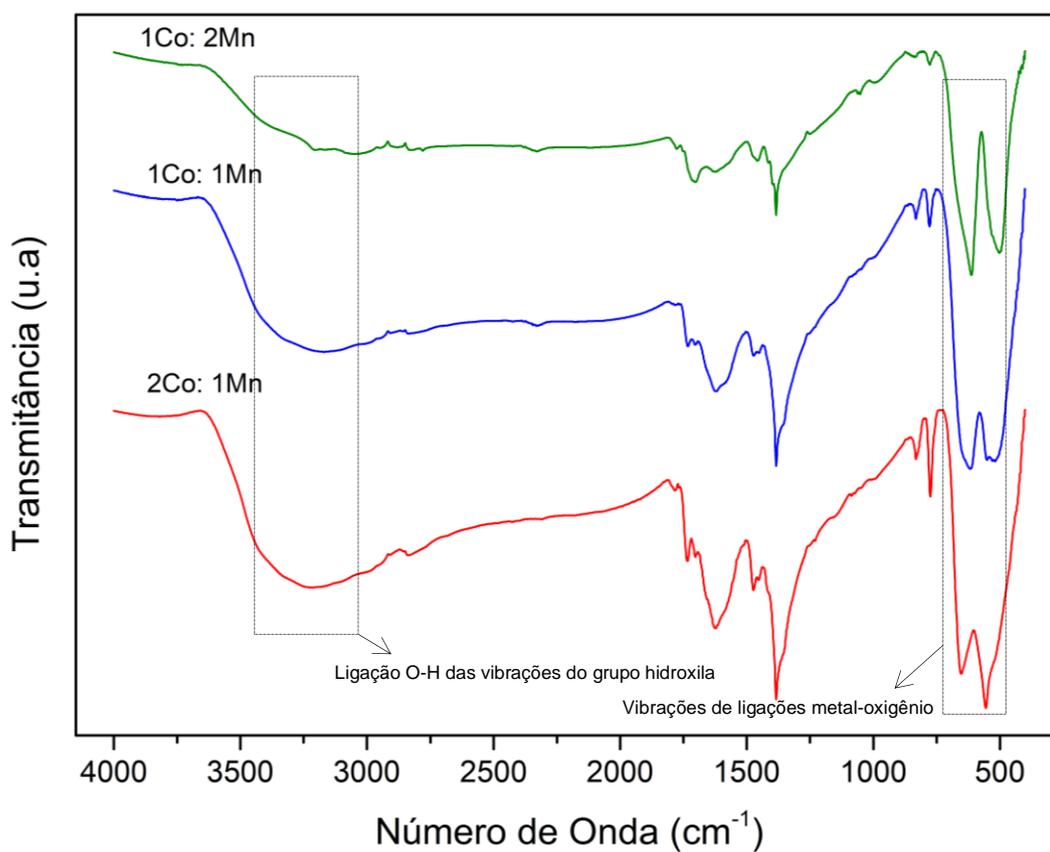
Os valores de tamanho médio de cristalito dos catalisadores 1Co:2Mn, 1Co:1Mn e 2Co:1Mn foram de 12.86nm, 6.52nm e 7.23nm, respectivamente.

De acordo com Salek (2012), os tamanhos do cristalito obtidos para óxidos de cobalto e manganês foram em torno de ~15(4) nm determinado pela lei de Scherrer supondo serem partículas perfeitamente esféricas.

#### 4.2.2 *Análise por Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho (FTIR)*

A análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada a fim de se ter a possibilidade da presença de estruturas do tipo espinélio nos catalisadores sintetizados, com isso, foram obtidos espectros para cada uma das amostras (Fig. 27). Observa-se em um primeiro instante a presença de duas bandas de absorção na região do IR registrando vibrações de estiramento da ligação metal-oxigênio (CHRISTOSKOVA, 1999). Para o catalisador 1Co: 2Mn, os picos mais expressivos podem ser observados nas bandas 3206 cm<sup>-1</sup>, 1703 cm<sup>-1</sup>, 1384 cm<sup>-1</sup>, 612 cm<sup>-1</sup> e 504 cm<sup>-1</sup>, já para o catalisador 1Co: 1Mn as bandas se encontram nas regiões 3176 cm<sup>-1</sup>, 1622 cm<sup>-1</sup>, 1384 cm<sup>-1</sup>, 617 cm<sup>-1</sup> e 531 cm<sup>-1</sup>, por fim, para o catalisador 2Co: 1Mn as bandas se encontram em 3226 cm<sup>-1</sup>, 1624 cm<sup>-1</sup>, 1384 cm<sup>-1</sup>, 653 cm<sup>-1</sup> e 555 cm<sup>-1</sup>.

Figura 27- Espectro de Infravermelho (FTIR) dos catalisadores



Fonte: Autor (2022)

Ao comparar os espectros dos catalisadores sintetizados, pode-se notar a semelhança entre os três resultados da análise com a presença forte dos óxidos de espinélio Cobalto e Manganês na região de impressão digital, sendo confirmada com duas bandas bem definidas e distintas em torno dos  $600\text{ cm}^{-1}$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  (CHRISTOSKOVA, 1999).

As bandas presentes na região em torno de  $600\text{ cm}^{-1}$  revelam o tipo de vibração no ambiente tetraédrico dos átomos de oxigênio, presente principalmente no cobalto, enquanto as bandas em torno de  $500\text{ cm}^{-1}$  dizem respeito a presença de vibrações no ambiente de oxigênio octaédrico, presente principalmente no manganês. Observa-se também um sinal intenso em torno de  $3250\text{ cm}^{-1}$ , de base alargada, o que pode indicar a quimissorção da água na superfície pela amostra, sendo um estiramento da ligação O-H das vibrações do grupo hidroxila (MORAES, 2019).

Essa característica de uma banda mais alargada na região de impressão digital indica uma ampla distribuição de cátions metálicos e seus estados de oxidação, sendo distribuídos em sítios tetraédricos e octaédricos. Em relação ao aparecimento de uma

banda mais fina em torno de  $3250\text{cm}^{-1}$  para o espectro de cor verde (1Co:2Mn) pode estar relacionado a bandas OH sem ligações de hidrogênio, sendo assim isolados.

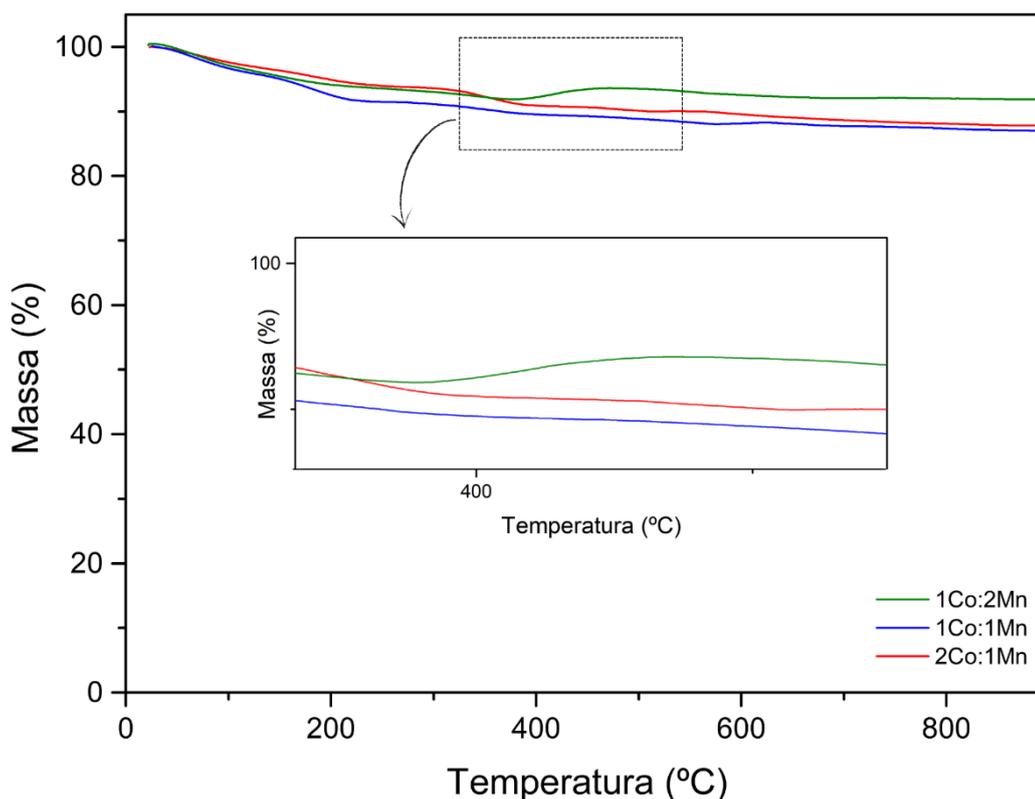
Para Moraes (2019), as bandas bem definidas na faixa entre  $700$  e  $400\text{cm}^{-1}$  é o que se espera em estruturas contendo espinélio, assim como a presença de bandas acima de  $580\text{cm}^{-1}$  corresponderem a vibrações de oxigênio em arranjo. Isso afirma também a características de bandas mais alargadas pela presença do Co sendo uma ampla distribuição de tipos de cátions metálicos e de estados de oxidação entre sítios tetraédricos e octaédricos.

#### 4.2.3 Análise Térmica (TG/ DTA)

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de elucidar os eventos térmicos ocorridos durante o aumento de temperatura a qual as amostras foram submetidas, principalmente as perdas de massa. Foi empregada uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sob atmosfera de ar comprimido, apresentando como resultado as curvas expostas na Figura 28. Nota-se de forma geral um decaimento em massa para as amostras sintetizadas exceto pela segunda curva (1Co:2Mn) que apresenta um aumento de aproximadamente  $1,76\%$  da massa.

Para a segunda curva (1Co:1Mn), ocorre uma perda de aproximadamente  $13,05\%$  em relação a quantidade de massa inicial para uma variação de temperatura de  $875,80^{\circ}\text{C}$ . A terceira curva (2Co:1Mn) também apresenta perda de aproximadamente  $12,22\%$  a uma variação de temperatura de  $877,73^{\circ}\text{C}$ . Já para a primeira curva (1Co:2Mn), há perda total em massa de  $8,63\%$  durante a variação total de temperatura de  $878,71^{\circ}\text{C}$  e um aumento em massa de  $1,76\%$  ao atingir a temperatura de  $377,94^{\circ}\text{C}$  que posteriormente ocorre perda ao se atingir  $471,67^{\circ}\text{C}$  até os  $900,87^{\circ}\text{C}$ , quando finaliza a análise.

Figura 28- Curvas de TG dos catalisadores



Fonte: Autor (2022)

De acordo com Salek (2012) esse pequeno ganho de massa na região de 200°C também foi observado em outros trabalhos, segundo Hao *et al* (2012) tal evento pode ser atribuído a absorção de oxigênio a baixas temperaturas pela oxidação da espécie elementar do composto de Manganês, nessa mesma região há mudanças que podem ser relacionadas a reação  $Mn^{3+} = Mn^{4+}$  que favorece do estado nanométrico das partículas. As primeiras perdas em massa se referem a perda de água e/ou solventes presentes que foram adsorvidos na superfície das amostras, essa perda corresponde até aproximadamente os 200 primeiros graus de temperatura, sendo que tal fenômeno pode perdurar e se misturar a perdas de unidades de hidroxilas restantes (SALEK, 2012).

Catalisadores à base de óxidos mistos são facilmente obtidos por decomposição térmica controlada de hidróxidos duplos lamelares, conhecido como hidrotalcitas, que após aquecimento as mesmas geram óxidos mistos e ao calcinar pode-se observar processos com considerável perda de massa junto a um efeito endotérmico, havendo liberação de água da camada interlamelar de 150-200°C

acompanhada por colapso do espaçamento total da hidrotalcita, e em torno de 350-600°C ocorre a decomposição completa da estrutura de lamelas (PEREIRA, 2014).

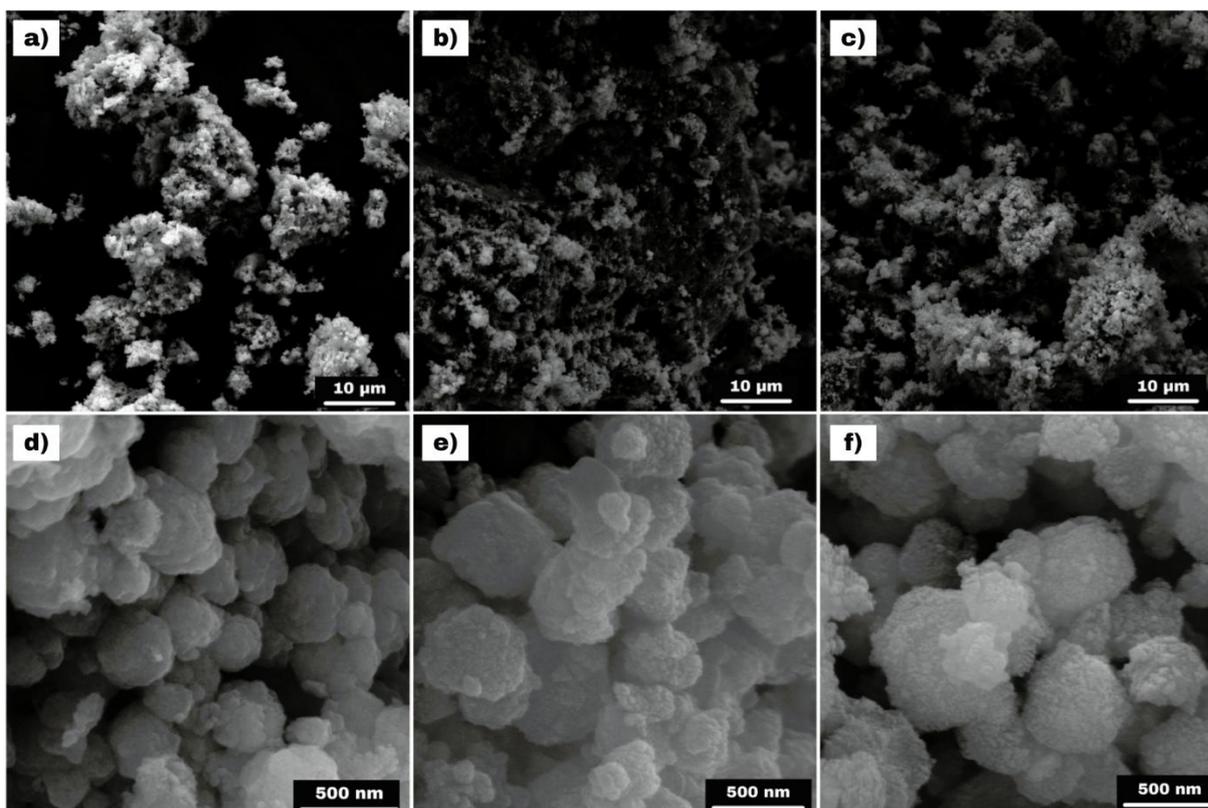
De acordo com Pereira (2014), em seu trabalho sobre materiais catalíticos à base de óxidos mistos para decompor o  $H_2O_2$ , a análise por TG apresentou três principais eventos térmicos característicos da calcinação de hidrotalcitas (hidróxidos lamelares) bem como a formação de óxidos mistos, sendo que entre 200 e 250°C ocorre uma perda de massa considerável devido à liberação de água da camada interlamelar e a liberação de  $CO_2$ .

De modo geral, as proporções 1Co:1Mn e 2Co:1Mn resultam em uma perda porcentual de massa semelhante e significativa se comparadas a primeira curva (1Co:2Mn) que apresenta menor perda e um pequeno ganho de massa devido a maior quantidade de manganês proporcionalmente presente.

#### *4.2.4 Análise por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)*

As análises por MEV foram realizadas obtendo os espectros e as micrografias das regiões analisadas por EDS. Nota-se na figura 28 letras a, b e c uma maior agregação das partículas conforme se aumenta o teor de Cobalto, o que é confirmado ao reduzir a escala das mesmas para 500nm. Com uma maior aproximação em escala, como visto nas letras d, e e f (Fig. 29), as partículas tendem a se agregar em formato quase-esféricos contendo uma superfície irregular, com diâmetros variados, compostos por partículas ainda menores, nanopartículas, característica da morfologia em espinélio (MORAES, 2019).

Figura 29- Micrografia (MEV) das amostras sintetizadas

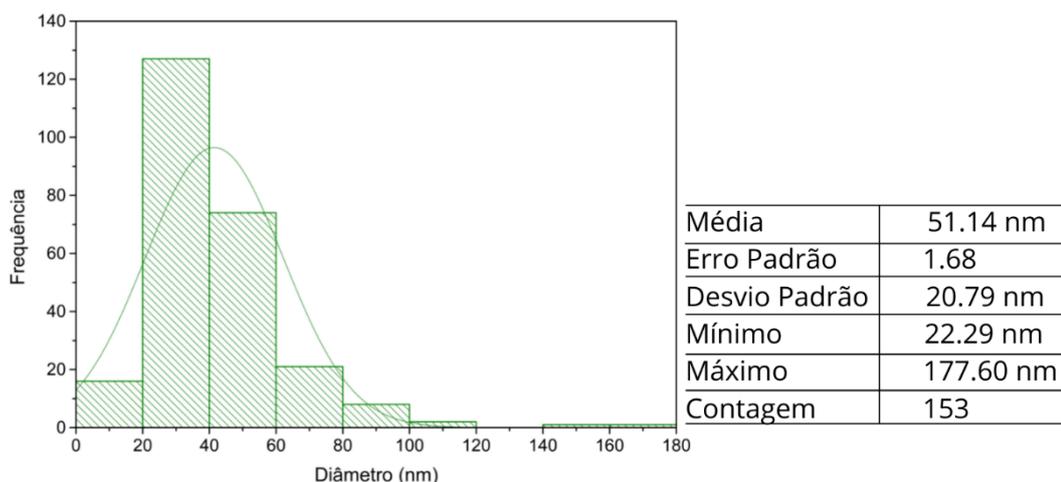


a e d) Micrografia para a proporção 1Co:2Mn; b e e) Micrografia para a proporção 1Co:1Mn; c e f) Micrografia para a proporção 2Co:1Mn

Fonte: Autor (2022)

A partir das micrografias foi possível medir os diâmetros dos agregados com auxílio de softwares (ImageJ) que permite a circunscrição dos mesmos e das partículas primárias pelo método de contagem, calibrando a escala e registrando as informações em forma de tabela, obtendo histogramas e análises estatísticas (Excel). Para um menor teor de cobalto, 1Co:2Mn (Fig. 30), o tamanho médio das partículas primárias estão em torno de 51.14nm que se agregam em partículas maiores em torno de 238.64nm de diâmetro, os valores mínimos e máximos das partículas primárias estão entre 22.29nm e 177.70nm respectivamente, foram contadas 153 partículas com desvio padrão de 20.79 a um nível de confiança de 95%. Nota-se com o histograma que a maior quantidade das partículas possui diâmetro em torno de 20-40nm.

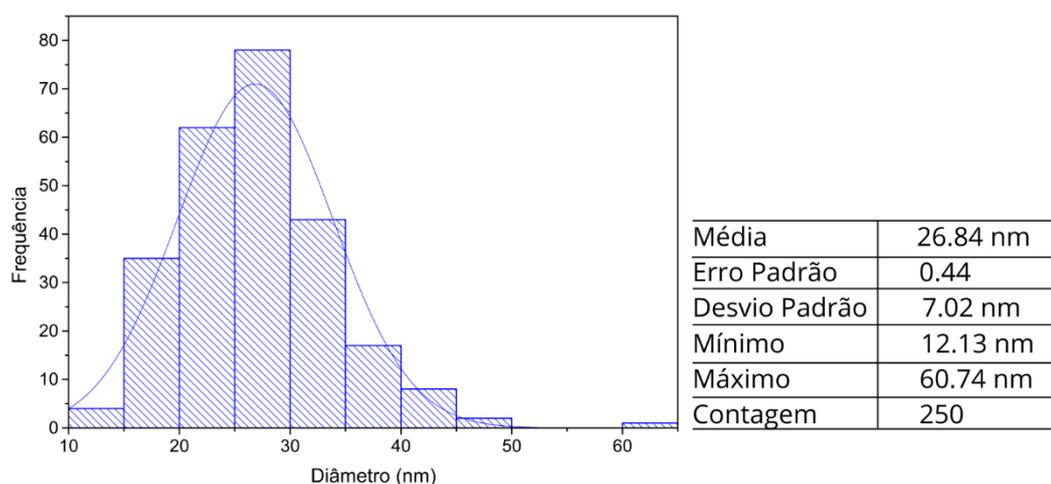
Figura 30- Análise dos diâmetros para 1Co:2Mn



Fonte: Autor (2022)

Para um teor mediano de cobalto, 1Co:1Mn (Fig. 31), o tamanho médio das partículas primárias estão em torno de 26.84nm, se agregam em partículas maiores de diâmetro em torno de 327.44nm, os valores mínimos e máximos das partículas primárias estão entre 12.13nm e 60.74nm, respectivamente, foram contadas 250 partículas com desvio padrão de 7.02nm a um nível de confiança de 95%. De acordo com o histograma a maior quantidade das partículas possui diâmetro em torno de 25-30nm.

Figura 31- Análise dos diâmetros para 1Co:1Mn

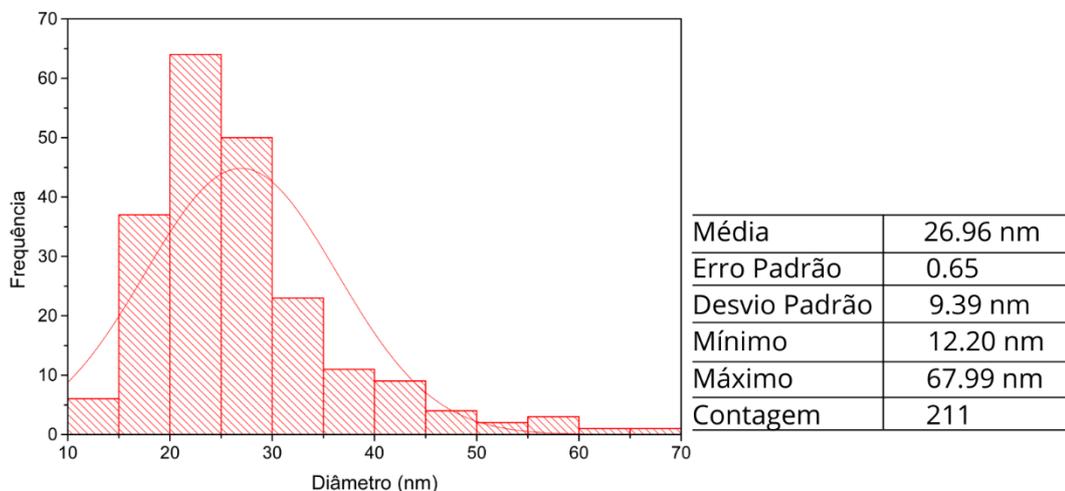


Fonte: Autor (2022)

Para um maior teor de cobalto (Fig. 32), o tamanho médio das partículas primárias são de 26.96nm, com agregados maiores com diâmetro em torno de 415.36nm, os valores mínimos e máximos das partículas primárias estão entre 12.20nm e 67.99nm, respectivamente, foram contadas 211 partículas com desvio

padrão de 9.39nm a um nível de confiança de 95%. De acordo com o histograma a maior quantidade das partículas possui diâmetro em torno de 20-25nm.

Figura 32- Análise dos diâmetros para 2Co:1Mn

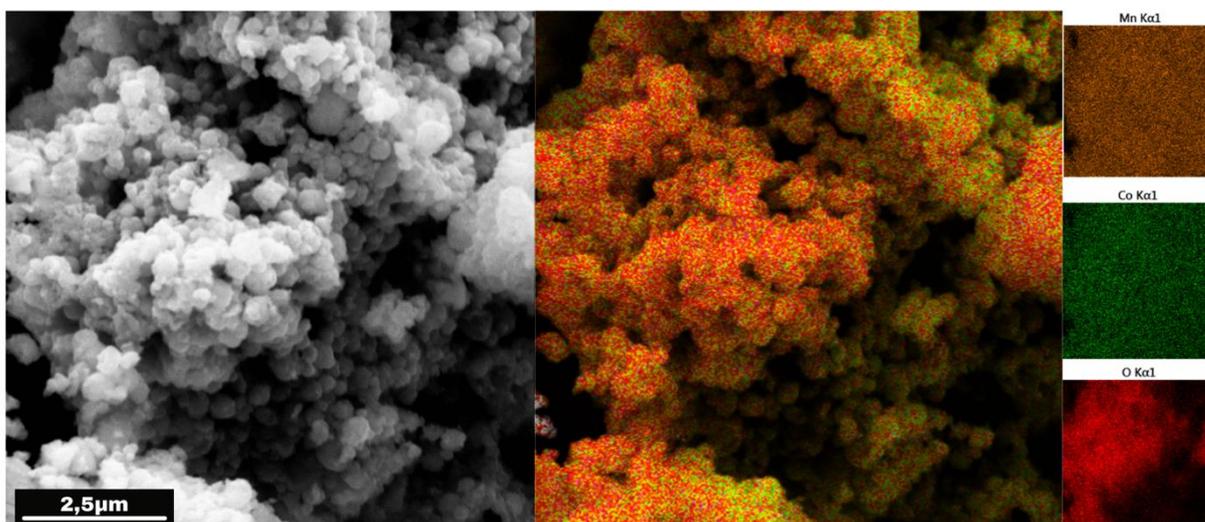


Fonte: Autor (2022)

Em seu trabalho sobre materiais óxidos em espinélio de manganês e cobalto, Salek (2012) obtém tamanho médio de diâmetro das nanopartículas em torno de  $23 \pm 8$  nm, medindo-se em torno de vinte partículas.

Com os resultados por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), é possível obter a composição química para cada um dos catalisadores sintetizados. Na Figura 33, para o catalisador 1Co:2Mn, é possível notar uma boa dispersão dos elementos químicos por toda extensão da área dos agregados formados. Nota-se uma maior quantidade visual do manganês, seguido pelo oxigênio e pelo cobalto.

Figura 33- MEV da região analisada por EDS da amostra 1Co:2Mn

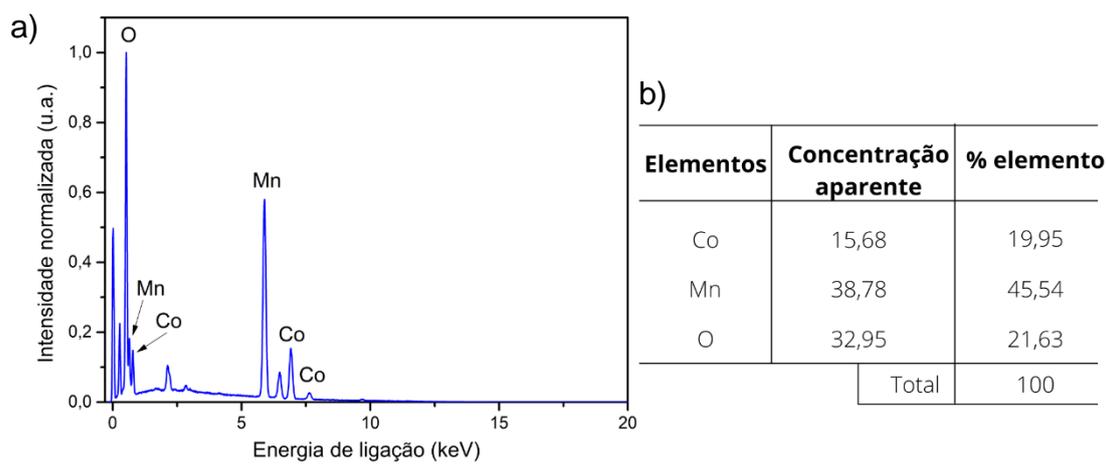


Fonte: Autor (2022)

A Figura 34, apresenta os picos característicos de cada elemento químico que compõe o catalisador 1Co:2Mn, ao lado tem-se a análise de composição estequiométrica em forma de tabela com a porcentagem presente dos mesmos.

É possível notar uma maior quantidade do manganês, o que é confirmado pela Figura 33, bem como a maior proporção com os valores calculados para o elemento de manganês em relação ao cobalto.

Figura 34- Análise EDS das partículas para 1Co:2Mn

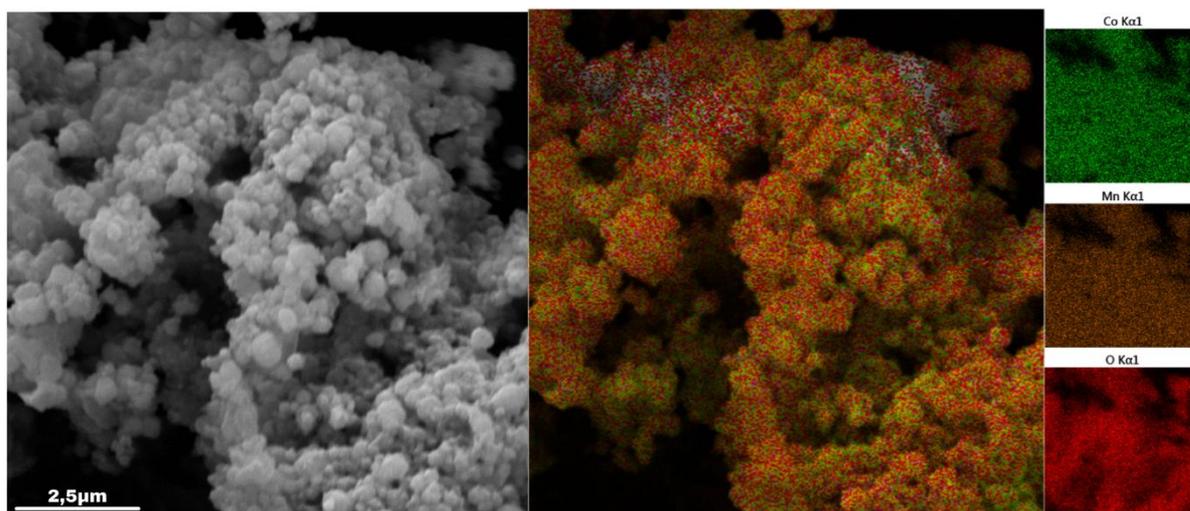


a) Espectro de EDS obtido da amostra; b) Análise de composição estequiométrica da amostra

Fonte: Autor (2022)

Na análise por EDS da Figura 35, para o catalisador 1Co:1Mn, também é possível notar uma boa dispersão dos elementos químicos, além de uma maior homogeneização visual da quantidade de manganês, oxigênio e cobalto.

Figura 35- MEV da região analisada por EDS da amostra 1Co:1Mn

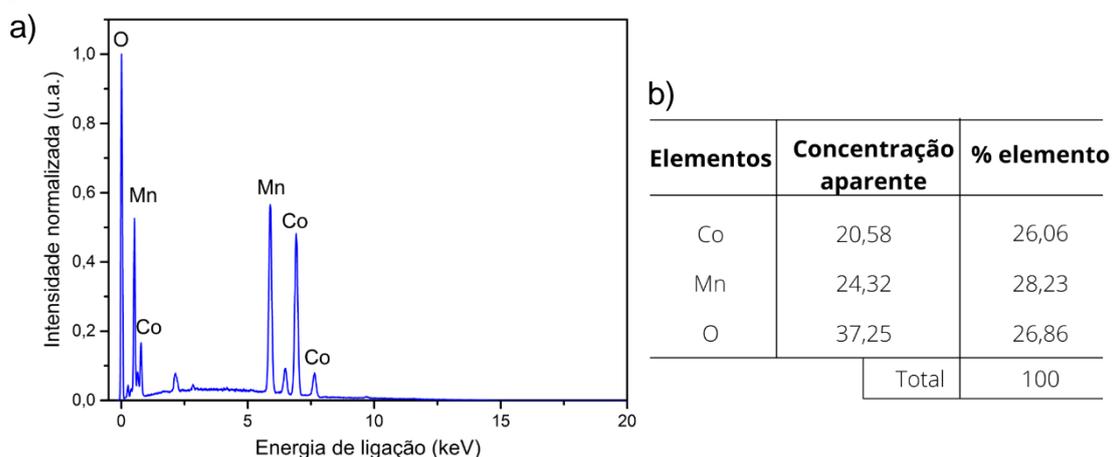


Fonte: Autor (2022)

A Figura 36, apresenta picos característicos dos elementos químicos que compõe o catalisador 1Co:1Mn, seguido por uma análise de composição estequiométrica em forma de tabela e a porcentagem presente dos mesmos.

Para tal catalisador, observa-se quase uma porcentagem igualitária dentre os elementos, em proporção total, ratificando a homogeneização vista pela Figura 35 e confirmando a quantidade calculada entre cobalto e manganês.

Figura 36- Análise EDS das partículas para 1Co:1Mn

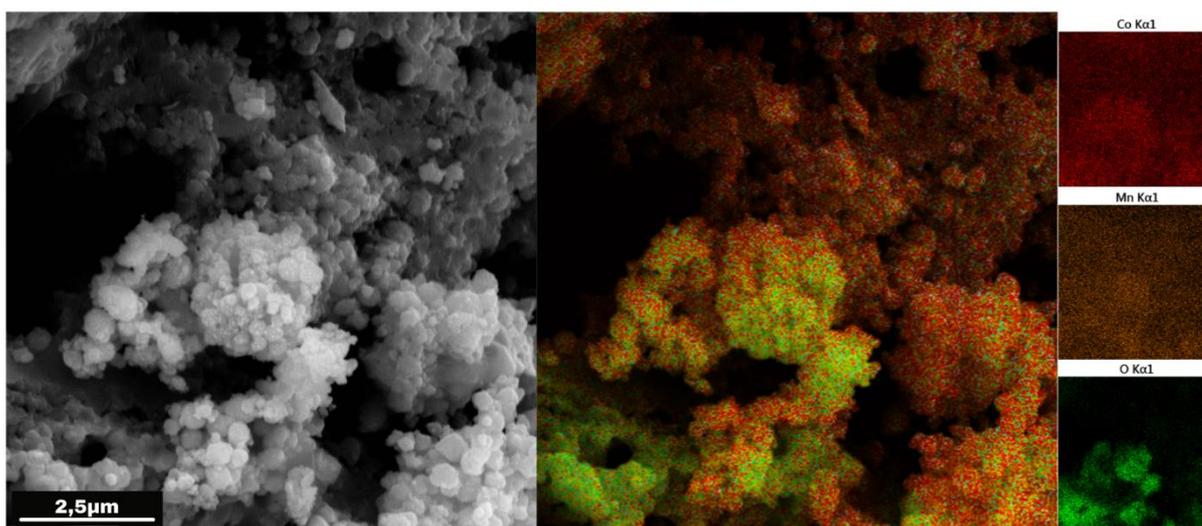


a) Espectro obtido da amostra; b) Análise de composição estequiométrica da amostra

Fonte: Autor (2022)

Para a análise por EDS da Figura 37, catalisador 2Co:1Mn, também é possível notar uma boa dispersão dos elementos químicos, uma maior quantidade visual de cobalto, seguida pelo manganês e oxigênio.

Figura 37- MEV da região analisada por EDS da amostra 2Co:1Mn

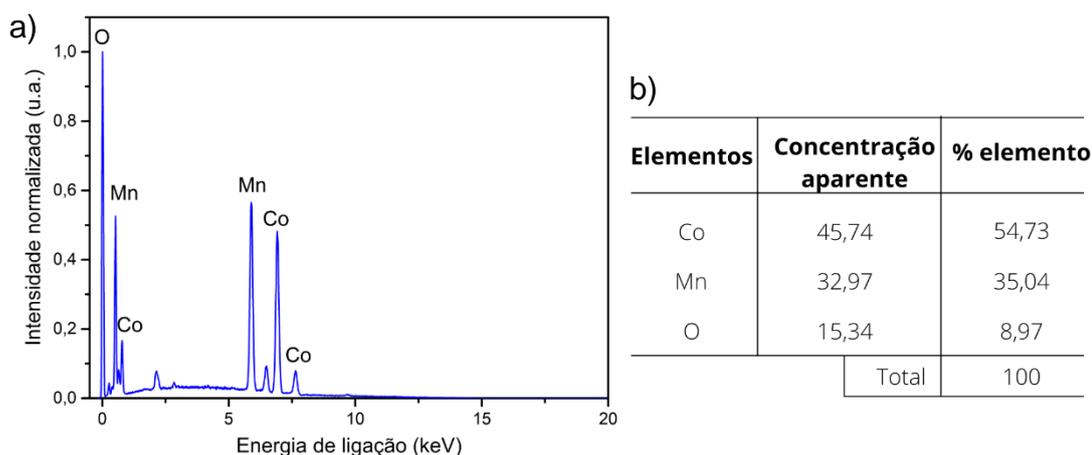


Fonte: Autor (2022)

A Figura 38, apresenta picos característicos dos elementos químicos que compõe o catalisador 2Co:1Mn, seguido por uma análise de composição estequiométrica em forma de tabela e a porcentagem presente dos mesmos.

Observa-se que a maior porcentagem se retém ao elemento de cobalto e uma mínima porcentagem do elemento de oxigênio, confirmando a Figura 37 e o valor calculado de maior quantidade de cobalto em relação ao manganês.

Figura 38- Análise EDS das partículas para 2Co:1Mn



a) Espectro obtido da amostra; b) Análise de composição estequiométrica da amostra

Fonte: Autor (2022)

A partir das análises por EDS, bem como seus resultados para os três catalisadores sintetizados, é possível afirmar uma boa dispersão dos elementos estando em concordância com o que seria esperado de acordo com o calculado diante das quantidades estequiométricas em percentual de cada elemento químico.

Dentre os resultados das tabelas de análise de composição estequiométrica das amostras, a que apresenta o menor teor de oxigênio é o catalisador 2Co:1Mn, com cerca de 8,97% e com mais de 50% de teor de cobalto, sendo que para os catalisadores 1Co:2Mn e 1Co:1Mn essa proporção de oxigênio fica em torno de 21 a 26%.

## 4.3 TESTE CATALÍTICO

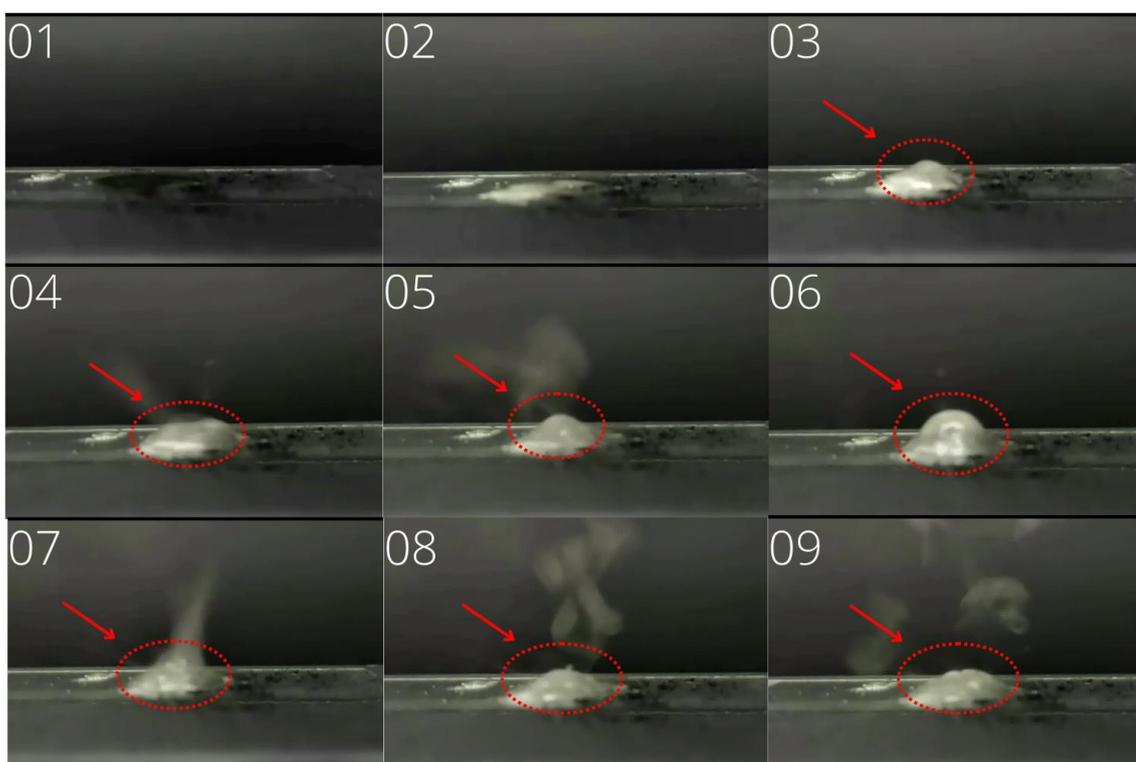
### 4.3.1 Teste de gota (*Drop Test*)

A avaliação prévia do desempenho catalítico dos materiais sintetizados para decompor o monopropelente peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) foi realizada por meio do teste de gota, também conhecido por *Drop Test*, que a partir da gravação da reação

obtém-se os frames sequenciais observando a formação de gás e bolhas decorrente da decomposição. O tempo de indução de todos os catalisadores se deu de forma instantânea ao ser estilado o  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre os mesmos, havendo a geração de gases.

Para o primeiro catalisador, 1Co:2Mn (Fig. 39), percebe-se a formação de bolhas devido acúmulo do gás oxigênio resultante da decomposição do monopropelente. É notável uma decomposição bem nítida com mediana formação de bolhas (Fig. 39- 03 a 06) e em decorrência disso uma menor quantidade de gás (Fig. 39- 07 a 09) conforme se tem a sequência das numerações dos *frames*.

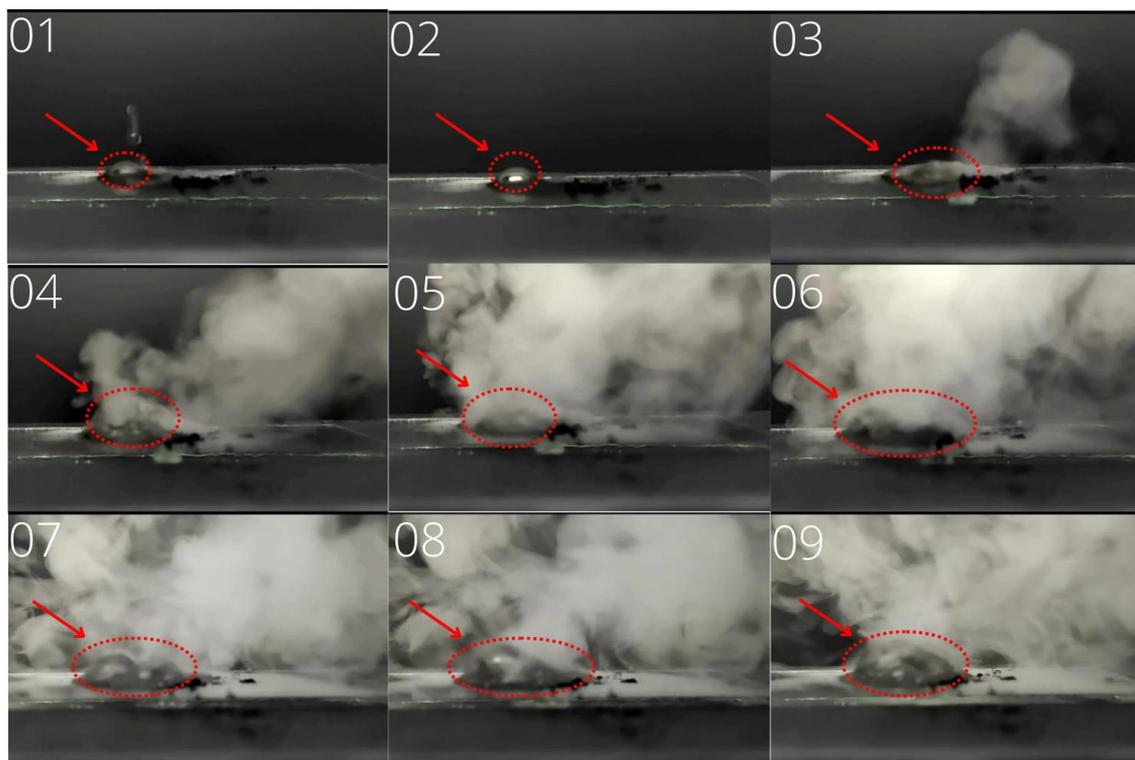
Figura 39- Frame *Drop Test* para o catalisador 1Co:2Mn



Fonte: Autor (2022)

Para o segundo catalisador, 1Co:1Mn (Fig. 40), ocorre uma reação mais rápida, com maior geração de gás oxigênio (Fig. 40- 05 a 09) bem como uma grande quantidade de formação de bolhas (Fig. 40- 07 a 09). Tem-se uma enorme quantidade de gás, o que dificulta a visibilidade da reação de decomposição a partir da sequência de *frames* presente na Figura 39.

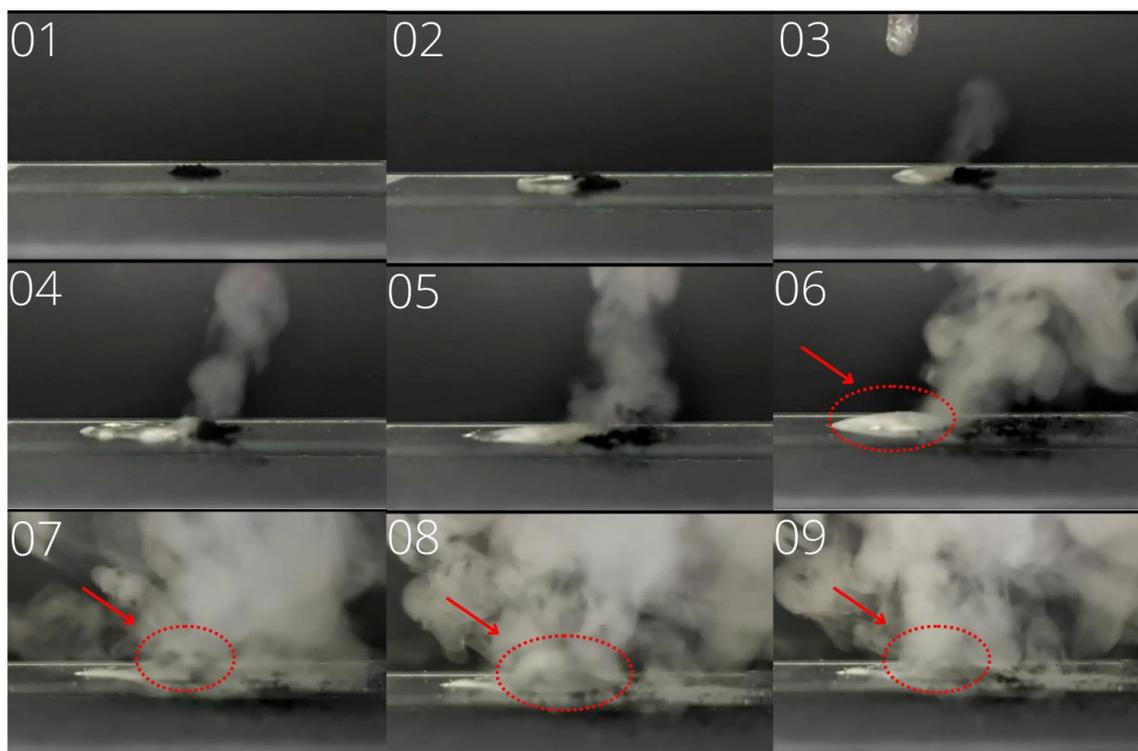
Figura 40- Frame *Drop Test* para o catalisador 1Co:1Mn



Fonte: Autor (2022)

Por fim, o terceiro catalisador 2Co:1Mn (Fig. 41), possui comportamento semelhante ao segundo, ocorrendo de forma mais rápida, com maior geração de gases (Fig. 41- 04 a 09) e formação de bolhas (Fig. 41- 07 a 09), indicando maior atividade de decomposição.

Figura 41- Frame *Drop Test* para o catalisador 2Co:1Mn



Fonte: Autor (2022)

É notável que todos os catalisadores possuíram eficiência em decompor o monopropelente, porém, houveram particularidades que os fizeram promover essa decomposição de forma mais ou menos ativa.

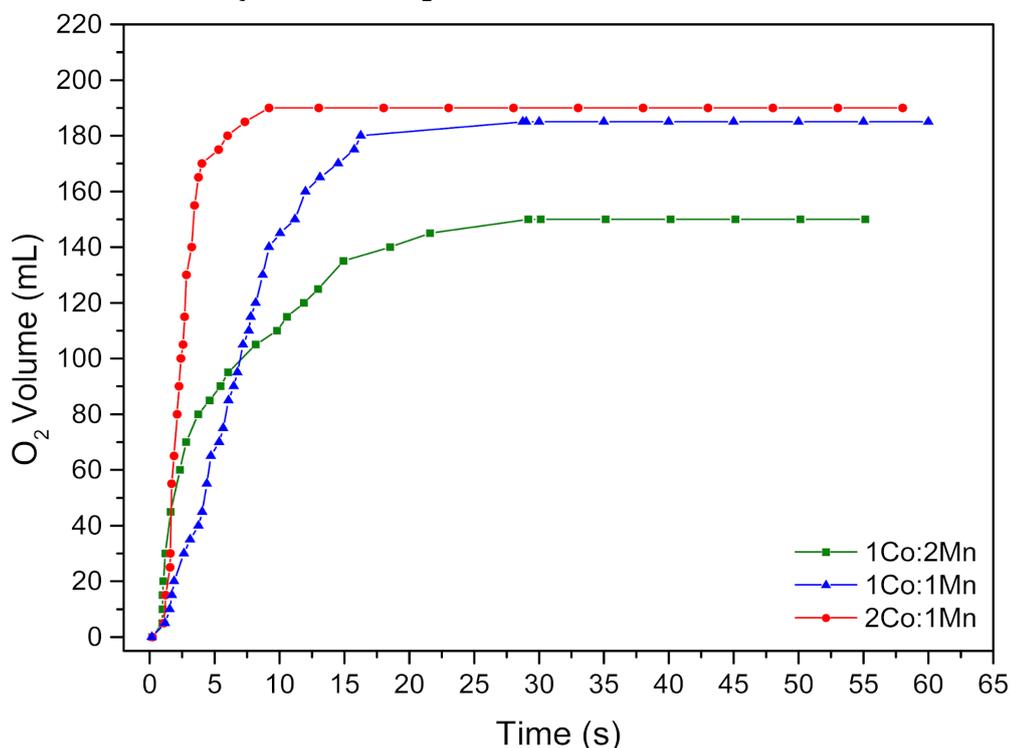
#### 4.3.2 Produção de gás

O teste de produção de gás foi realizado a fim de se obter características quantitativas dos catalisadores expostos à decomposição do propelente. A partir da quantidade de  $O_{2(g)}$  produzida e a quantidade de  $H_2O_{2(l)}$  consumida durante a reação é possível determinar tal parâmetro de eficiência.

Como resultado, obtêm-se a Figura 42 que expõe as curvas da quantidade em mililitros de gás oxigênio gerado para cada um dos catalisadores sintetizados. Observa-se que o catalisador de proporção 2Co:1Mn, com maior teor de Cobalto, é o que possuiu maior geração de gás em um curto período de tempo, produzindo assim cerca de 190ml de volume de gás, seguido pelo 1Co:1Mn que alcançou semelhante quantidade de gás, sendo 185ml, e pelo 1Co:2Mn que possuiu menor geração de gás, com 150ml de volume de gás. Nota-se que as reações ocorrem de forma muito rápida,

o tempo é medido em segundos (s), a reação de maior duração foi por cerca de 35s enquanto a de menor duração foi por cerca de 10s.

Figura 42- Gráfico de Produção de Gás Oxigênio



Fonte: Autor (2022)

A partir da aplicação da Lei dos Gases Ideais (Eq. 08), foi calculada a quantidade de gás teórica de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para os valores de pressão ambiente (P), número de mols (*n*) e constante universal dos gases (R) utilizou-se, respectivamente, os valores 101325 Pa, 0.01646g e 8.31446 Pa.m<sup>3</sup>/K.mol. As temperaturas (T) variam de acordo com cada síntese, sendo 299.3K para 1Co:2Mn, 299.8K para 1Co:1Mn e 299.9K para 2Co:1Mn, o volume (V) se mantém o mesmo pois para as três sínteses utilizou-se a mesma quantidade de monopropelente, sendo de 0.0004051m<sup>3</sup>, tendo como resultado volume de gás gerado em torno de 404ml. Os rendimentos em porcentagem (%) foram obtidos pela razão entre volume de gás gerado e volume de gás calculado, multiplicado por 100, tendo resultados de 37.12% para a proporção 1Co:2Mn, 45.71% para 1Co:1Mn e de 46,93% para 2Co:1Mn.

$$PV = n \times R \times T \quad (\text{Eq. 08})$$

$$101325 \text{ Pa} \times 0.0004051 \text{ m}^3 = 0.01646 \text{ g} \times 8.31446 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{K} \cdot \text{mol} \times 299.3 \text{ K} \quad (1)$$

$$= 0.404056 \text{ L} \sim \underline{404.06 \text{ ml}}$$

Sendo assim, a Tabela 10 aponta a análise feita de acordo com a quantidade de bolhas e gás oxigênio frente ao volume de gás gerado pelo sistema de produção de O<sub>2</sub>, resultando na eficiência de decomposição alcançada para cada um dos catalisadores.

Tabela 10 – Eficiência de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pelos catalisadores sintetizados

<b>Catalisadores</b>	<b>Eficiência de decomposição</b>	<b>Volume de gás (ml)</b>
1Co:2Mn	Baixa atividade	150
1Co:1Mn	Alta atividade	185
2Co:1Mn	Alta atividade	190

Fonte: Autor (2022)

Diante de tais resultados, a diferença de eficiência entre os catalisadores 1Co:2Mn e 2Co:1Mn é em torno de 40ml de volume de gás, o que reduz entre os catalisadores 1Co:1Mn e 2Co:1Mn sendo de apenas 5ml de volume de gás. Por ter obtido maior quantidade de volume, o catalisador 2Co:1Mn foi classificado com alta atividade de decomposição e melhor eficiência.

Em análise aos resultados obtidos a partir dos testes catalíticos, a maior atividade de decomposição pode ser atribuída à presença de quantidades de sítios ativos de Mn<sup>3+</sup> e Co<sup>2+</sup>, havendo uma maior concentração de íons Mn<sup>3+</sup>.

#### 4.4 CALCINAÇÃO DAS AMOSTRAS

A submissão das amostras ao processo de calcinação tem por objetivo um estudo experimental a fim de investigar a formação de um material mais cristalino devido a imposição de temperatura, bem como avaliar a estrutura cristalográfica presente.

Além disso, sabe-se que a síntese por autocombustão pode resultar em pós com resíduos orgânicos proveniente da não reação envolvida, sendo assim, pode-se requerer uma etapa de calcinação após sua síntese, a fim de reduzir a presença desses materiais.

O catalisador Co:Mn de proporção 2:1 com maior teor de cobalto, apresentou melhores resultados de atividade catalítica, por essa razão o mesmo foi submetido ao processo de calcinação em três diferentes temperaturas, no qual o material foi dividido

em quantidades iguais, sendo as temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e rampa de 2 horas. As amostras calcinadas foram analisadas por Difração de Raios-X (DR-X) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e quanto a sua atividade catalítica repetiu-se o teste de gota (*Drop test*) para assim correlacionar sua eficiência de decomposição ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

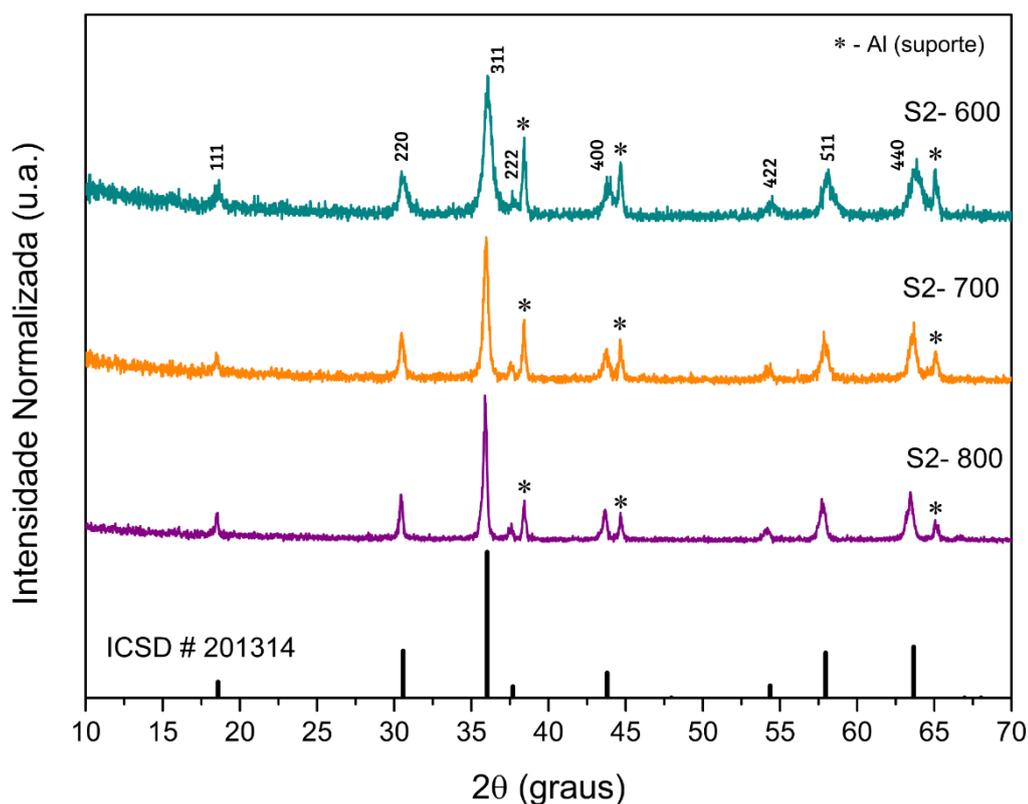
#### 4.4.1 Análise por Difração de Raios-X (DR-X) após calcinação

Os difratogramas obtidos pela análise por Difração de Raios-X são representados na Figura 43 para as amostras calcinadas as temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C, denominadas por S2-600, S2-700 e S2-800, respectivamente. Para análise das fases cristalinas presentes nas amostras, fez-se uma comparação com a ficha disponível pela COD (*Crystallography Open Database*).

Sendo assim, é possível observar a formação de uma amostra mais cristalina contendo uma única fase simbolizada na forma de conjunto de barras verticais, em conformidade com a ficha de referência COD nº 2300280, que diz respeito ao óxido de fórmula química Co<sub>0,43</sub>Mn<sub>0,32</sub>O, espinélio que se cristaliza no sistema cúbico com grupo espacial Fd-3m.

É possível notar que de modo geral para a amostra S2-600 apresenta-se picos com diferentes intensidades relativas e/ou alargamento em relação as demais. Para as amostras S2-600 e S2-700 os picos presentes na região aproximadamente a 58° e 64° (2θ) se encontram deslocados em relação a S2-800. Todas as amostras apresentam picos em destaque que diz respeito a presença do elemento alumínio que compõe o suporte utilizado para promover as análises.

Figura 43- Difratogramas de Raios-X do catalisador 2Co:1Mn submetido a calcinação. As barras verticais representam a ficha COD nº 2300280.



Fonte: Autor (2022)

A análise dos padrões de DRX revelou que para as três amostras houve a manutenção da estrutura em espinélio cúbico. Para o cálculo do tamanho médio dos cristalitos, foram obtidos os seguintes resultados (Tabela 11):

Tabela 11 – Ângulos e largura à meia altura dos picos para cada um dos catalisadores.

S2-600			S2-700			S2-800		
$d$ (nm)	$2\theta$ (°)	$\beta$ (°)	$d$ (nm)	$2\theta$ (°)	$\beta$ (°)	$d$ (nm)	$2\theta$ (°)	$\beta$ (°)
15.833	30.06	0.52	29.861	36.02	0.28	34.836	36.00	0.24
42.102	38.42	0.20	42.109	38.48	0.20	28.389	57.84	0.32
13.008	63.80	0.72	39.012	63.74	0.24	23.385	63.56	0.40

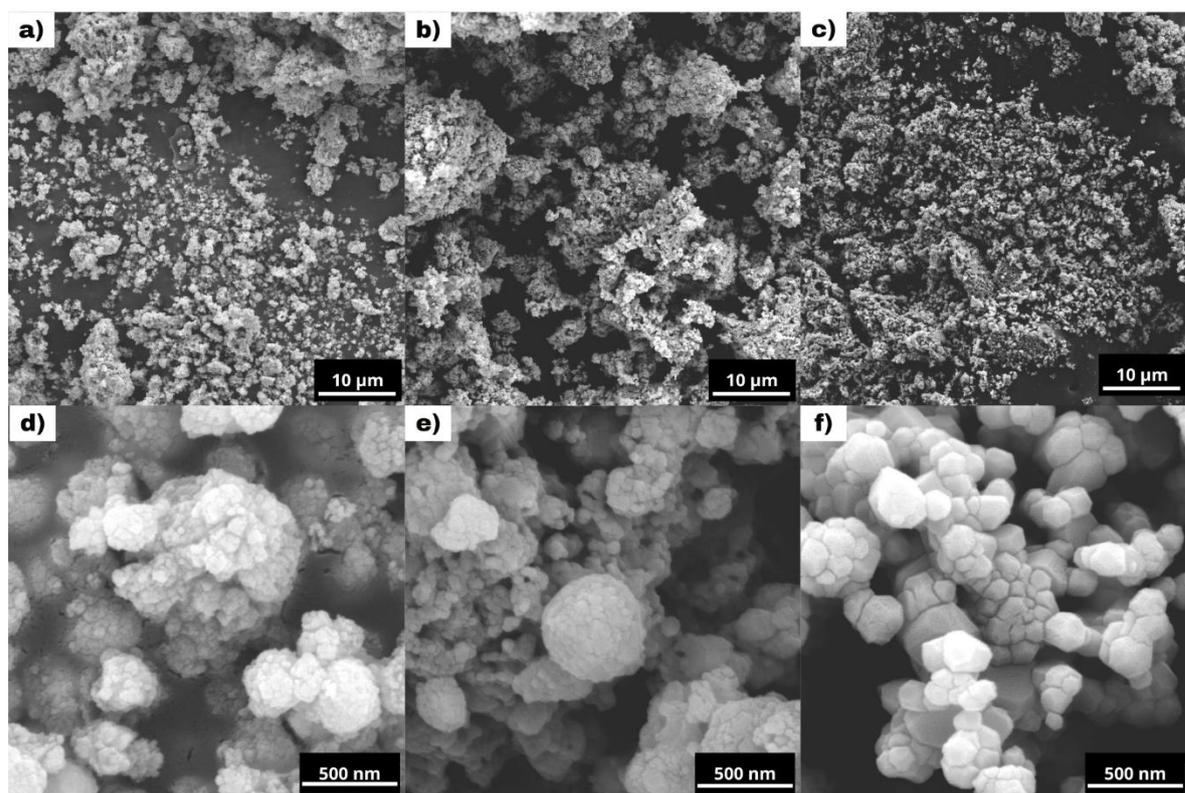
Fonte: Autor (2022)

Os valores de tamanho médio de cristalito dos catalisadores S2-600, S2-700 e S2-800 foram de 23.65nm, 36.99nm e 28.87nm, respectivamente.

#### 4.4.2 Análise por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) após calcinação

A partir das análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as micrografias das regiões analisadas por EDS (Fig. 44), os catalisadores após o processo de calcinação foram nomeados S2-600 a amostra submetida a temperatura de calcinação à 600°C, S2-700 e S2-800 as amostras submetidas as temperaturas de calcinação de 700°C e 800°C respectivamente, é possível notar que quanto maior a temperatura de calcinação menores se tornam as partículas primárias, sendo que para o catalisador S2-800 ocorre o processo de sinterização das partículas, alterando sua estrutura, diferente das demais formas quase-esféricas.

Figura 44- Micrografia (MEV) das amostras sintetizadas.



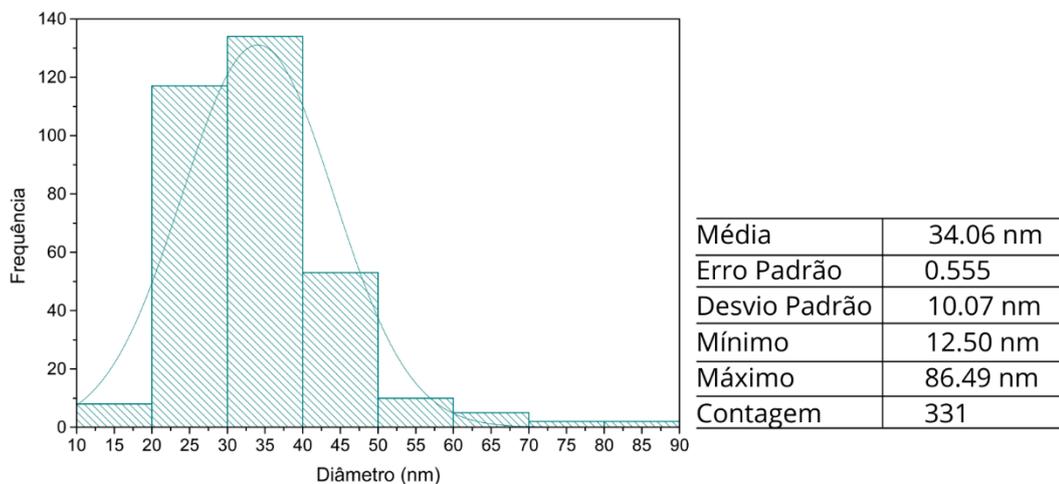
a e d) Micrografia para os catalisadores S2-600; b e e) Micrografia para os catalisadores S2-700; c e f) Micrografia para os catalisadores S2-800

Fonte: Autor (2022)

Sendo assim, foram obtidos os histogramas e análises estatísticas (Fig. 44 a 46) do catalisador S2-600 (temperatura de calcinação de 600°C), onde as partículas primárias assumem diâmetro médio em torno de 34.06nm, com valores mínimos e máximos de diâmetro em torno de 12.50nm e 86.49nm, foram contadas 331 partículas

com desvio padrão de 10.07nm. Nota-se com o histograma que a maior quantidade das partículas possui diâmetro em torno de 30-40nm (Fig. 45).

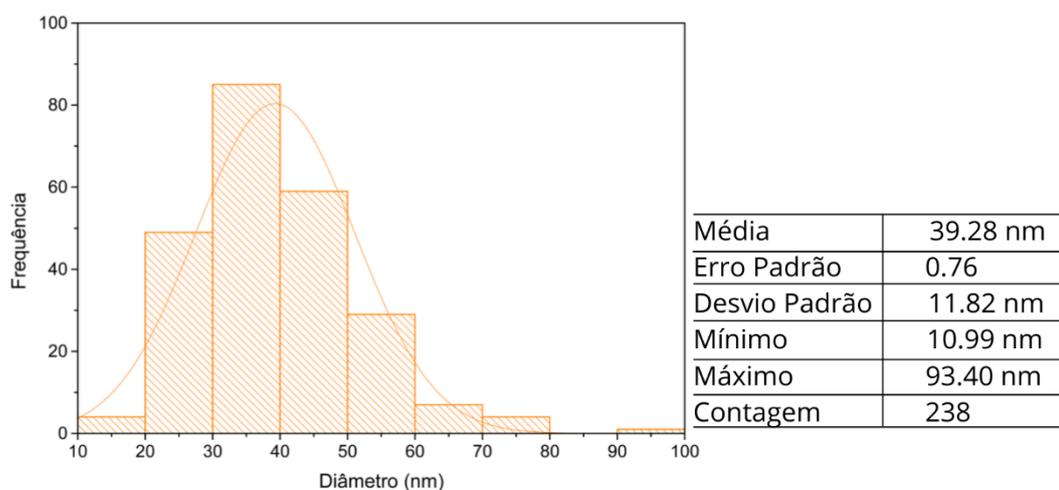
Figura 45- Análise dos diâmetros para S2-600



Fonte: Autor (2022)

Para S2-700 (temperatura de calcinação de 700°C), a amostra obteve partículas primárias com diâmetro médio em torno de 39.28nm, com valores mínimos e máximos de diâmetro em torno de 10.99nm e 93.40nm, foram contadas 238 partículas com desvio padrão de 11.82nm. Nota-se com o histograma que a maior quantidade das partículas possui diâmetro em torno de 30-40nm (Fig. 46).

Figura 46- Análise dos diâmetros para S2-700

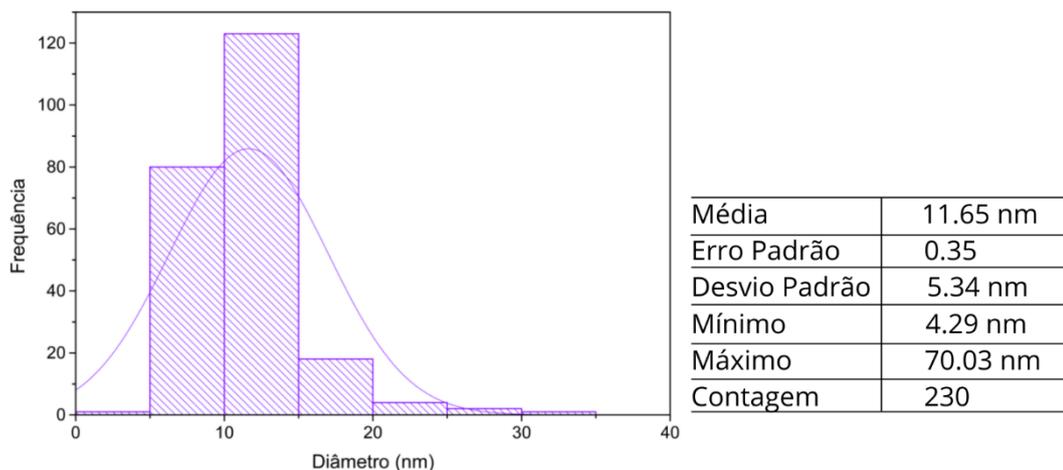


Fonte: Autor (2022)

Já para a amostra calcinada a 800°C, S2-800, as partículas primárias possuem tamanho ainda menores, com diâmetro médio em torno de 11.65nm, com valores mínimos e máximos de diâmetro em torno de 4.29nm e 70.03nm, foram contadas 230

partículas com desvio padrão de 5.34nm. Nota-se com o histograma que a maior quantidade das partículas possui diâmetro em torno de 10-15nm (Fig. 47).

Figura 47- Análise dos diâmetros para S2-800

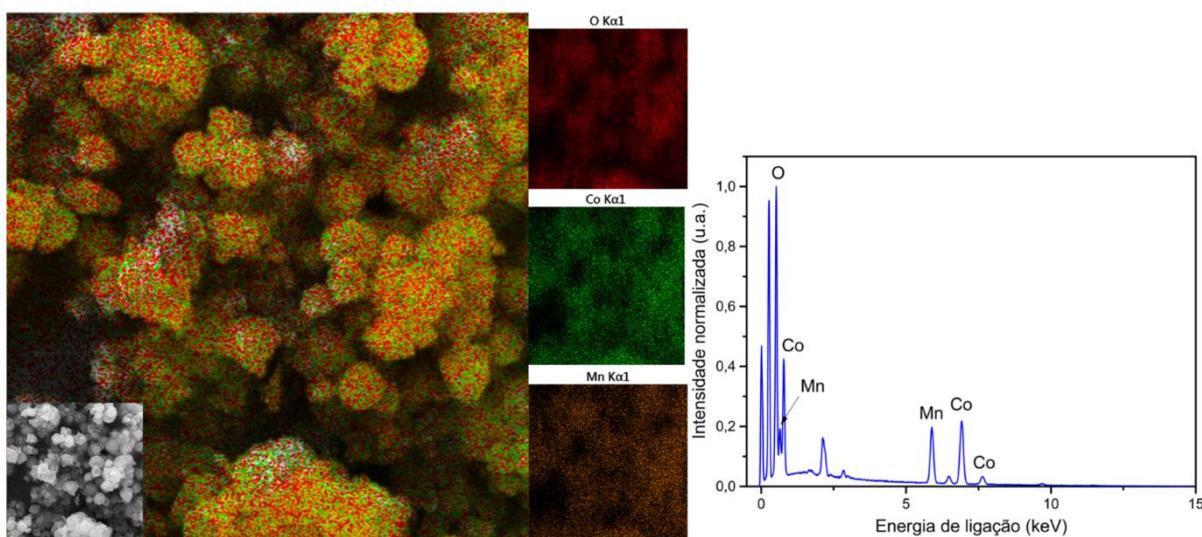


Fonte: Autor (2022)

Com os resultados por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) das amostras calcinadas, é possível confirmar a presença de cobalto, manganês e oxigênio, sendo que tais elementos se dispersam bem por toda extensão da área dos agregados formados conforme mostram as figuras 47 a 49.

A Figura 48, apresenta os picos característicos de cada elemento químico que compõe o catalisador S2-600, onde em sua composição estequiométrica temos cerca de 29,37% de oxigênio, 23,24% de manganês e 47,39% de cobalto, com concentrações aparente de 31.47, 11.82 e 21.41, respectivamente.

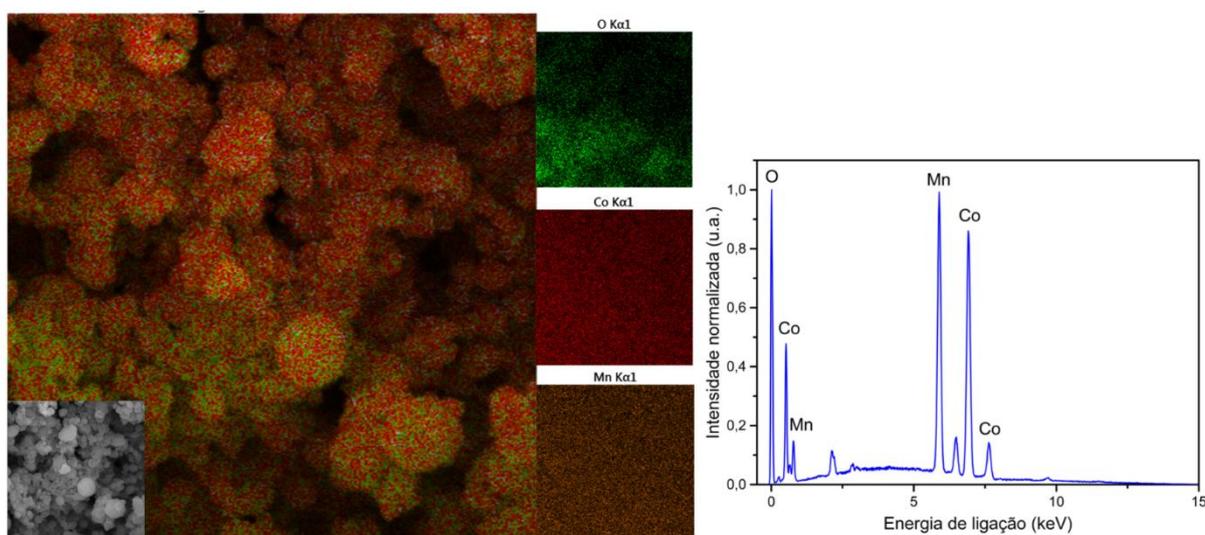
Figura 48- MEV da região analisada por EDS da amostra S2-600



Fonte: Autor (2022)

Para a Figura 49, temos os picos característicos dos elementos químicos que compõe o catalisador S2-700, com composição estequiométrica cerca de 4,98% de oxigênio, 36,33% de manganês e 58,68% de cobalto, com concentrações aparente de 9.44, 37.79 e 54.03, respectivamente.

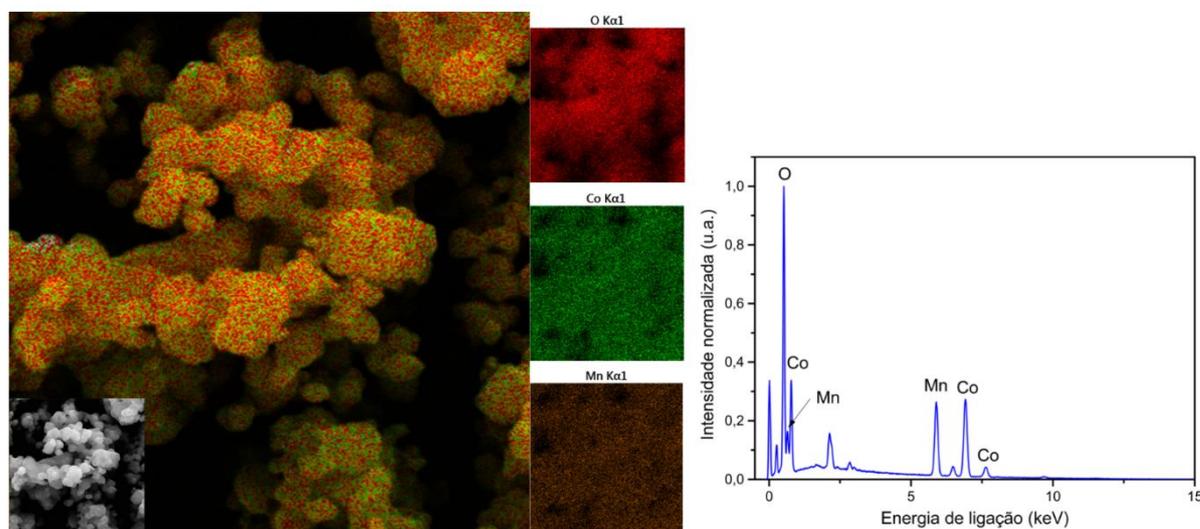
Figura 49- MEV da região analisada por EDS da amostra S2-700



Fonte: Autor (2022)

Para a Figura 50, temos os picos característicos dos elementos químicos que compõe o catalisador S2-800, com composição estequiométrica cerca de 24,63% de oxigênio, 25,8% de manganês e 49,57% de cobalto, com concentrações aparente de 34.4, 17.59 e 30.01, respectivamente.

Figura 50- MEV da região analisada por EDS da amostra S2-800

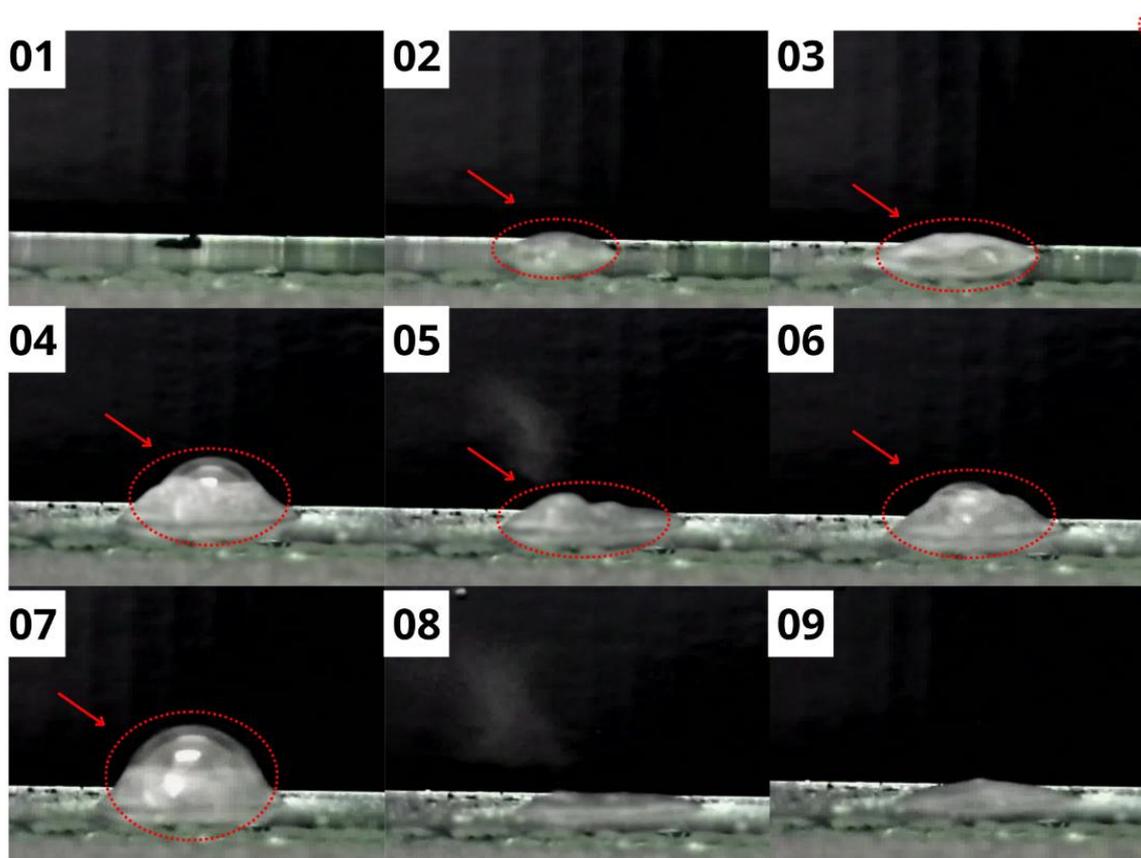


Fonte: Autor (2022)

#### 4.4.3 Teste de gota (Drop Test) após calcinação

Após calcinação das amostras repetiu-se o teste de gota a fim de verificar a influência da temperatura nas propriedades de decomposição catalítica do  $H_2O_2$ . Para a amostra calcinada a temperatura de  $600^\circ C$  (S2-600), é possível verificar uma redução considerável na geração de gases em comparação ao mesmo teste realizado anteriormente pela sequência de *frames*, ainda se tem a formação de bolhas (Fig. 51).

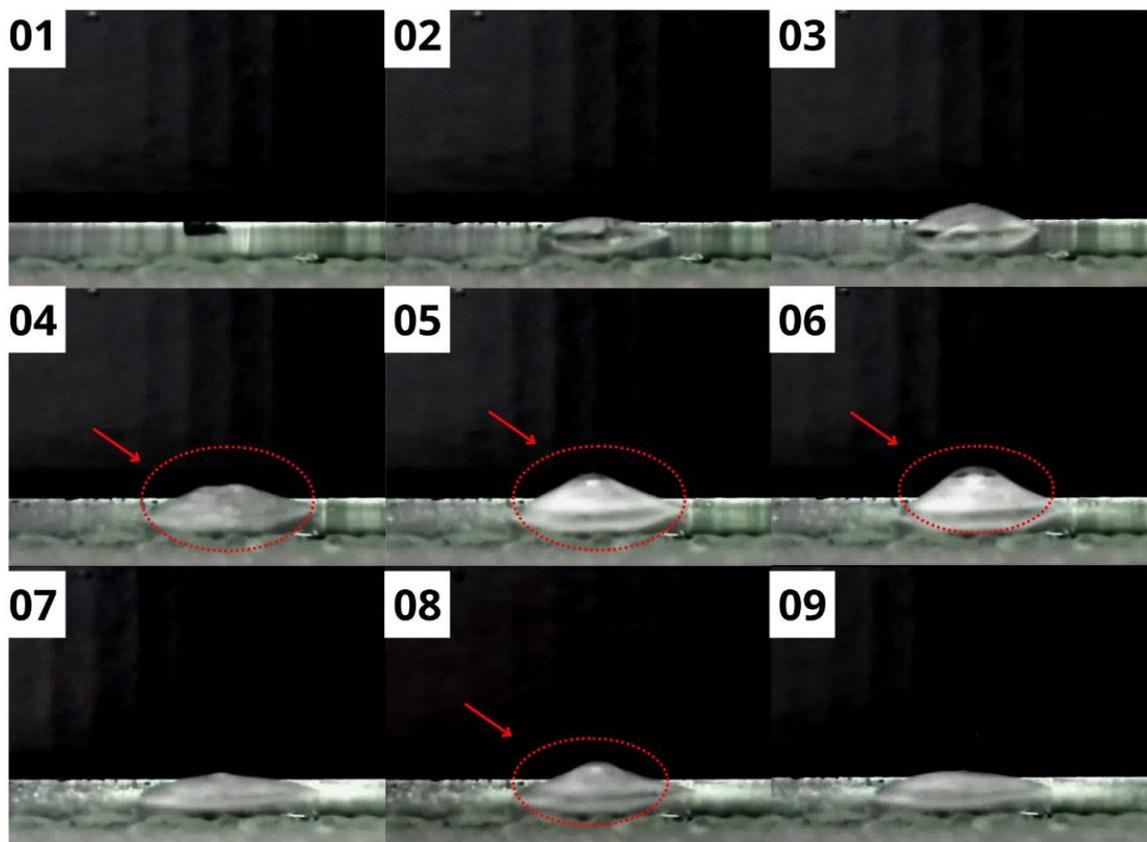
Figura 51- Frame *Drop Test* para o catalisador S2-600



Fonte: Autor (2022)

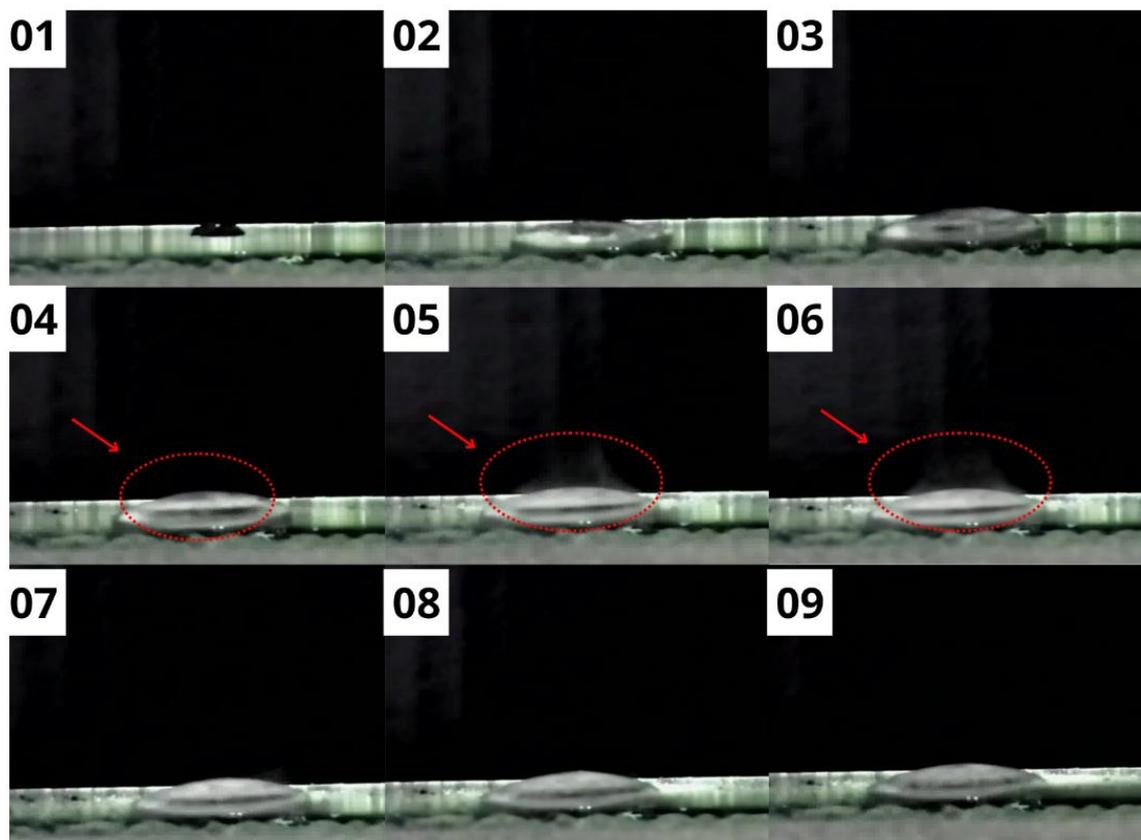
Para a amostra calcinada a temperatura de  $700^\circ C$  (S2-700), a atividade catalítica ocorre semelhante a S2-600, com menor quantidade de gás e menor formação de bolhas (Fig. 52).

Figura 52- Frame *Drop Test* para o catalisador S2-700



Fonte: Autor (2022)

Já para a amostra S2-800, a atividade catalítica reduz consideravelmente, não havendo formação de bolhas e quase nenhuma quantidade de gás gerada (Fig. 53).

Figura 53- Frame *Drop Test* para o catalisador S2-800

Fonte: Autor (2022)

É notável a redução da atividade catalítica das amostras calcinadas, onde essa mudança pode estar relacionada a suas propriedades, principalmente de fase cristalina e sinterização, que leva a perda de eficiência catalítica.

Aos catalisadores que obtiveram melhores resultados, sem imposição do processo de calcinação, indicaram boa aplicação em sistemas propulsivos de satélites de pequeno porte, sendo viável sua utilização em CubeSats, que requerem menores quantidades de carga útil devido ao seu reduzido tamanho e quantidade de massa.

## 5 CONCLUSÕES

Catalisadores à base de óxidos mistos de cobalto e manganês foram sintetizados a fim de promover a decomposição do peróxido de hidrogênio, monopropelente verde utilizado como combustível em satélites de pequeno porte.

Dessa forma, todos os catalisadores foram submetidos a análises por DRX, MEV/ EDS, TG/ DTA e FTIR. Um maior teor de cobalto ( $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ) promoveu simetria cúbica em espinélio e maior aglomeração em termos morfológicos, entretanto, para os materiais com menor teor de cobalto ( $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ) evidenciou-se a oxidação do manganês e por consequência pequeno ganho de massa.

Já quanto performance catalítica, foi avaliada de maneira qualitativa pelo teste de gota (*Drop test*), revelando maior atividade para as proporções Co:Mn 1:1 e 2:1, já quantitativamente, foi realizado o teste de produção de oxigênio o qual evidenciou que a maior quantidade de cobalto presente na amostra leva a uma maior atividade catalítica bem como maior geração de gases.

Em relação a calcinação da amostra que obteve melhores resultados, sendo o catalisador 2Co:1Mn ( $\text{Co}_2\text{MnO}_4$ ), sua submissão a elevadas temperaturas levou ao processo de sinterização bem como aumento do tamanho médio de diâmetro das partículas primárias e considerável redução de eficiência de atividade catalítica.

Sendo assim, pode-se concluir que o uso de catalisadores a base de óxidos de cobalto e manganês com presença de estruturas do tipo espinélio tem se mostrado promissores quanto a atividade de decomposição do monopropelente verde  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sendo que um maior teor de cobalto tende a levar a uma maior eficiência de atividade catalítica, tornando-se mais ativo, e que o processo de calcinação a elevadas temperaturas promove sinterização das amostras, reduzindo sua eficiência de decomposição.

## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Os catalisadores desenvolvidos durante este trabalho são alternativas para utilização em sistemas propulsivos aplicados a nanossatélites. Todavia, o peróxido de hidrogênio utilizado para aferir a eficiência de decomposição do monopropelente possui grau de pureza de 35%, sendo necessário então a utilização do mesmo com um grau de pureza maior, em torno de 90%.

Além disso, há possibilidade da utilização dos catalisadores sintetizados em outros ensaios e caracterizações, sendo necessárias avaliações a fim de complementar sua aplicação, como:

- Análise por Adsorção de Nitrogênio para aferir a quantidade de área superficial específica dos catalisadores;
- Realização de ensaios de resistência mecânica em micro reator, micropropulsor (teste de bancada), de modo repetitivo, observando a desativação ou fragmentação dos catalisadores após testes (teste de estabilidade);
- Realização de cálculos de velocidade característica média ( $c^*$ ) e velocidade característica experimental;
- Estudo de otimização da quantidade mínima de catalisador capaz de promover a decomposição completa do  $H_2O_2$  a partir de um Planejamento de Experimentos;
- Realizar análises morfológicas e estruturais para acréscimo e deficiência da quantidade de ureia;
- Qualificação do catalisador segundo protocolo padrão adotado no Banco de Testes com Simulação de Altitude (BTSA) do INPE, a partir de um propulsor em câmara de vácuo.
- Determinação do teor de carbono presente em cada uma das amostras (catalisadores)

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA ESPACIAL BRASILEIRA (AEB). **Workshop Pequenos Satélites Educacionais**. 2021. Disponível em: <<https://aebescolavirtual.aeb.gov.br/enrol/index.php?id=6>>.

ABRANCHES, D. P. **Design de um Propulsor Iônico para CubeSats**. 2020. 156 f. Tese (Mestre) - Curso de Engenharia Aeronáutica, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2020. Disponível em: <[https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/10387/1/7298\\_15751.pdf](https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/10387/1/7298_15751.pdf)>.

AMARAL, L. **Química**. São Paulo: Loyola, 1995.

ALVES, A. C. R. **Controle de Bordo para Nanosatélites: Desenvolvimento e Aplicação ao Projeto CONASAT**. 2019. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecatrônica, UFRN, Natal, 2019. Disponível em: <[https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/28049/1/Controlebordonanossat%C3%A9lites\\_Alves\\_2019.pdf](https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/28049/1/Controlebordonanossat%C3%A9lites_Alves_2019.pdf)> Acesso em: 03 set. 2022.

BATONNEAU, Y. et al. Green propulsion: catalysts for the european FP7 project GRASP. *Topics in Catalysis*, v. 57, n. 6-9, p. 656–667, 2014.

BLANC, P. **Sur less systèmes de propulsion spatiable à source d'energie separée et à vitesse d'ejection élevée**, 1961.

BOGOSSIAN, O. L. *et al.* **O projeto de uma missão espacial**: como construir um satélite. Como construir um satélite. 2002. Disponível em: <<http://mtc-m16.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/marciana/2005/01.06.10.53/doc/cap1.pdf>>

BROWN, C. D. **Spacecraft propulsion**. Ohio: Series Editor-in-Chrief. AAAIA Education Series, 1995.

CARDOSO, H. P. **Revista Pesquisa FAPESP**, 2017. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/2017/09/22/impulso-espacial/>>.

CARVALHO, P. A. V. de. **Histórico, Princípios de Funcionamento e Projeto Preliminar de um Propulsor de Plasma Pulsado para um CubeSat 6U**. 2021. 61 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Aeronáutica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021. Disponível em: <[https://repositorio.usp.br/directbitstream/062af4bc-e6ac-468c-bea4-562bb8654ed0/Carvalho\\_Pedro\\_Angelo\\_tcc.pdf](https://repositorio.usp.br/directbitstream/062af4bc-e6ac-468c-bea4-562bb8654ed0/Carvalho_Pedro_Angelo_tcc.pdf)> Acesso em: 03 set. 2022.

CARVALHO, Alexandre Barbosa Melo de. **Introdução a Nanociência e Nanotecnologia para o Ensino Médio**. 2008. 63 f. Tese (Doutorado) - Curso de : Licenciatura em Química, Ufrj, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/6259/1/Alexandre%20Barbosa%20Melo%20de%20Carvalho.pdf>. Acesso em: 12 ago. 2022.

CERVONE, A., TORRE, L., d'AGOSTINHO, L., MUSKER, A. J., & ROBERTS, G. T. **Development of hydrogen peroxide monopropellant rockets**, 2006. Disponível

em: <<https://www.altaspace.com/uploads/file/publications/greenprop/079Cervoneetal2006.pdf>>

**Conselho Regional de Química- IV Região.** Acesso em: 30 de 04 de 2020. Disponível em: <[https://www.crq4.org.br/quimica\\_viva\\_\\_catalisadores](https://www.crq4.org.br/quimica_viva__catalisadores)>

COSTA REIS, A., SANTOS, L. S., RIBEIRO, N. F. da P. **Decomposição do Peróxido de Hidrogênio sobre catalisador de Manganês.** 57º Congresso Brasileiro de Química, Gramado, Rio Grande do Sul, out. 2017. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/13/11139-24689.html>>.

CLEBSCH, A. B., WATANABE, M. **Abordagem da nanociência e nanotecnologia a partir da escala.** Novas Tecnologias na Educação: CINTED-UFRGS, Rio Grande do Sul, v. 15, n. 1, p. 1-10, jul. 2017. Disponível em: <<https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:GKD-fG8RcgwJ:https://seer.ufrgs.br/index.php/renote/article/viewFile/75125/42564&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>>.

CRUZ, L. F. M. **Estado da Arte dos Sistemas de Propulsão para Nanossatélites.** 2021. 132 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Aeroespacial, Universidade de Brasília - Unb, Brasília- Df, 2021. Disponível em: [https://bdm.unb.br/bitstream/10483/31789/1/2021\\_LuizFelipeMartins\\_tcc.pdf](https://bdm.unb.br/bitstream/10483/31789/1/2021_LuizFelipeMartins_tcc.pdf).

DUTRA, V. L. B. **Análise modal, estudo de vibrações em um nanossatélite: uma aplicação ao projeto nanosatc-br2.** INPE-MVTIC, Santa Maria- SC, jul. 2016. Disponível em: <https://docplayer.com.br/108752830-Analise-modal-estudo-de-vibracoes-em-um-nanosatelite-uma-aplicacao-ao-projeto-nanosatc-br2.html>.

**Guia básica de nanossatélites.** 2022. Disponível em: <https://alen.space/es/guia-basica-nanosatelites/>. Acesso em: 16 set. 2022.

FERREIRA, R. A. **Estudo de síntese e caracterização em sistemas magnéticos de estrutura do tipo espinélio: NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.** 2010.

FELICIO, L. A. da S. **Processo de calcinação da cal calcítico em fornos maerz calcination process of limestone lime in maerz ovens.** 2023. Disponível em: <https://dspace.doctum.edu.br/bitstream/123456789/4055/1/PROCESSO%20DE%20CALCINA%C3%87%C3%83O%20DA%20CAL%20CALC%C3%8DTICO%20EM%20FORNOS%20MAERZ.pdf>.

FIT- FICHA DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA (Brasil). CETESB. **Peróxido de Hidrogênio.** 2020. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2018/06/Peroxido-hidrogenio.pdf>.

FOGAÇA, J. **Fatores que influenciam a velocidade das reações.** 2022. Disponível em: <<https://www.manualdaquimica.com/fisico-quimica/fatores-que-influenciam-velocidade-das-reacoes.htm>>

HASAN, M. A, *et al.* **Promotion of the Hydrogen Peroxide Decomposition Activity of Manganese Oxide Catalysts.** Applied Catalysis. A, General, vol. 181, no. 1, 1999, pp. 171–179.

Hao, X., et al. **Improved Electrode Kinetics in Lithium Manganospinel Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Methods: Identifying and Eliminating Oxygen Vacancies.** *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 4, 2012, pp. 1578–1591. <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm15583k>

HENNEMANN, L. **Estudo teórico-experimental de um propulsor monopropelente a óxido nitroso usando catalisador de ródio suportado.** 2015. 179 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação do Inpe em Combustão e Propulsão, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (Inpe), São José dos Campos, 2015. Disponível em: <<http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2015/01.21.13.17/doc/publicacao.pdf>>

HOSSEINI, S. A., SALARI, D., et al. **Chemical-physical properties of spinel CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-powders and catalytic activity in the 2- propanol and toluene combustion: Effect of the preparation method.** *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46: 3, 291 — 297, 2011.

HUMBLE, Ronald W. et al. **Space Propulsion Analysis and Design.** Eua: McGraw-Hill, 1995. 748 p. (2).

ICDD- INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Quantitative analysis: reference intensity ratio (RIR).** Disponível em: <https://www.icdd.com/assets/tutorials/Quantitative-Analysis-RIR.pdf>. Acesso em: 08 nov. 2022.

IONASHIRO, M. **Fundamentos de Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial.** Araraquara: GIZ editorial, 2004.

INPE. **Propulsão.** 2018. Disponível em: <<http://www.lcp.inpe.br/linhas-pesquisa/propulsao/>>.

JUNIOR, J. R. da S.; COSTA, F. de S. **Comparação da Performance de Bipropelentes Verdes.** In: 12<sup>o</sup> Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais. 2021.

KOVANDA, F. et al. **Mixed oxides obtained from Co and Mn containing layered double hydroxides: Preparation, characterization and catalytic properties.** *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, n 3, p. 812-823. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.12.004>

LAWRENCE, T. J.; ZARIVOK, A. V.; SWEETING, M. N. **Surrey research on nireous oxide catalytic decomposition for space applications.** In: ANNUAL AIAA/USLJ CONFERENCE ON SMALL SATELLITES, 2000- Utah. v. 14. Disponível em:< <https://pdfs.semanticscholar.org/3816/c2be920e044168782ef6ecb15692349dd1a5.ppp>>

MAIA, F. F. **Novo catalisador para decomposição de peróxido de hidrogênio em micropropulsores de satélites.** 2012. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão, Inpe, São José dos Campos, 2012. Disponível em: <http://mtc-m16d.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m19/2012/04.04.21.02/doc/publicacao.pdf>.

MARTINS, M. F. R. **Nanotecnologia – Breve contextualização sobre as Aplicações e Implicações**. Revista Militar, n. 2539/2540, p. 675-699, set. 2013. Disponível em: <<https://www.revistamilitar.pt/artigo/841>>. Acesso em: 12 nov. 2022.

MAKLED, A. E., & H., B. **Modeling of hydrazine decomposition of monopropellant thruster**. Cairo, Egypt, 2009.

Marboe, Irmgard. **Small Satellites: Regulatory Challenges and Chances** / Edited by Irmgard Marboe. Studies in Space Law; 11. Leiden: Brill Nijhoff, 2016. Disponível em:<<https://vdoc.pub/documents/small-satellites-regulatory-challenges-and-chances-24p46a3v3e0g>> Acesso em: 03 set. 2022.

MEIRA, R. M. **Desenvolvimento de catalisadores a base de cobalto e manganês para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio**. Universidade de São Paulo- USP. São Paulo: PIBIC/CNPQ/INPE, 2016. Disponível em: <<http://mtc-m21b.sid.inpe.br/col/sid.inpe.br/mtc-m21b/2017/01.05.16.23/doc/Rafael%20Matias%20Meira.pdf>>

MIRANDA, A. N. de. **Síntese e caracterização de óxidos mistos de cobalto, manganês e alumínio para a decomposição catalítica do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 70% e geração de vapor**. Escola de Engenharia de Lorena, São Paulo. 2016.

MIRANDA, M. A. R. **O limite de aplicação da equação de Scherrer**. 2017. 108 f. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017. Disponível em: <[https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/28756/1/2017\\_tese\\_marmiranda.pdf](https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/28756/1/2017_tese_marmiranda.pdf)>

MELO, C. P. de, PIMENTA, M. **Nanociências e nanotecnologia**. Parcerias Estratégicas (revista do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos), Brasília, n. 18, agosto/2004. Disponível em:<<http://www.cgee.org.br/parcerias/p.18.php>>

MORAES, A. S. de *et al.* **Síntese de óxidos mistos AMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (A=Co, Cu e Ni) preparados por autocombustão para controle de emissões de compostos orgânicos voláteis**. Matéria (Rio de Janeiro) [online]. 2019, v. 24, n. 1. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1517-707620190001.0663>>. ISSN 1517-7076. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620190001.0663>.

NASCIMENTO, T. C. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas de CoFe(2-x)YxO<sub>4</sub>, 0≤x≤0,05, produzidas por reação de combustão**. 2013. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Química (Iq), Instituto de Química - Iq (Rg), Universidade Federal de Goiás (Ufg), Goiânia, 2013. Disponível em:<<https://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tede/3192/5/Nascimento%2c%20Tha%2c%20adsa%20Cardoso-2013-disserta%2c%20a7%2c%20a3o.pdf>>

PASSINI, A., TORRE, L., ROMEO, L., CERVONE, A., d'AGOSTINO, L., MUSKER, A. J., & SACCOCCIA, G. **Experimental characterization of a 5N hydrogen peroxide monopropellant thruster prototype**, 2007. Disponível em:<[https://www.researchgate.net/publication/268482735\\_Experimental\\_Characterization\\_of\\_a\\_5\\_N\\_Hydrogen\\_Peroxide\\_Monopropellant\\_Thruster\\_Prototype](https://www.researchgate.net/publication/268482735_Experimental_Characterization_of_a_5_N_Hydrogen_Peroxide_Monopropellant_Thruster_Prototype)>

PEREIRA, L. G. F. **Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio**. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências do Programa de Pósgraduação em Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. Disponível em: <[https://teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-24072014-152509/publico/EMD14004\\_C.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-24072014-152509/publico/EMD14004_C.pdf)>

PEREIRA, L. G. F. **Efeito da estrutura de espinélios mistos de cobalto e manganês na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio para aplicação em propulsores de satélites**. 2018. 139 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Materiais Convencionais e Avançados, Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2018. Disponível em: [https://teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-03122018-165358/publico/EMT17007\\_C.pdf](https://teses.usp.br/teses/disponiveis/97/97134/tde-03122018-165358/publico/EMT17007_C.pdf).

PIMENTA, M. A., MELO, C. P. **Nanociências e Nanotecnologia**. *Ciência e Natura*, 9–19, 2007. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/cienciaenatura/article/view/9701>>

PURWANTO, A., A. FAJAR, H. MUGIRAHARDJO, J. W FERGUS, AND K. WANG. **Cation Distribution in Spinel (Mn,Co,Cr)3O4 at Room Temperature**. *Journal of Applied Crystallography* 43.3, 2010. DOI: 394-400.

PUSPALATA R., *et al.* **Influence of structure on catalytic activity of nano - manganese oxide**, *Radiation Physics and Chemistry*. 2020, v.171, ISSN 0969-806X, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108681>.

RAMOS, T. S. **Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, 2012. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3B7RMUP>>

RESTOVIC, A., *et al.* **Oxygen Reduction in Alkaline Medium at Thin  $Mn_xCo_{3-x}O_4$  ( $0 \leq X \leq 1$ ) Spinel Films Prepared by Spray Pyrolysis. Effect of Oxide Cation Composition on the Reaction Kinetics**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. vol. 522, no. 2, 2002, pp. 141–151.

Revista Pesquisa Fapesp: sistemas aeroespaciais. **Propulsão Verde**. jun. 2017. Disponível em: <<https://revistapesquisa.fapesp.br/propulsao-verde/>>.

RIBEIRO, G. F. A. Modelação de sistemas de propulsão para CubeSats: **estudos sobre o eletrospray**. 2019. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Aeronáutica, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2019. Disponível em: <[https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/8951/1/7088\\_15089.pdf](https://ubibliorum.ubi.pt/bitstream/10400.6/8951/1/7088_15089.pdf)>

RODRÍGUEZ-PIRATEQUE, G. W., ARZOLA DE LA PEÑA, N., & CORTÉS GARCÍA, E. **Sustainable Design of a Nanosatellite Structure Type CubeSat as a Modular Platform for Tests**. *Revista Ciencia y Poder Aéreo*, 15(1), 108-134. 2020. <https://doi.org/10.18667/cienciaypoderaereo.519>. Disponível em: <<https://publicacionesfac.com/index.php/cienciaypoderaereo/article/view/519/924>>

ROGUE: Space systems corporation. Space systems corporation. Disponível em: <<https://rogue.space/>>.

SAKO, E.Y., PANDOLFELLI, V. Artigo revisão - **A relação entre a corrosão e a microestrutura: a chave para o desenvolvimento de concretos refratários espinelizados de alto desempenho.** *Cerâmica*. 60. 127-143. 2014. 10.1590/S0366-69132014000100018.

SALEK, G. *et al.* **A Simple Preparation Process of Pure  $Mn_{3-x}Co_xO_4$  (X= 1,1.5 and 2) Desert Rose-Like Nanoparticles and Their Optical Properties.** *International Journal Chemistry*. 2012, v. 4, n. 6. <https://doi.org/10.5539/ijc.v4n6p44>.

SALLES, C. E. R. **SISTEMAS PROPULSIVOS PARA SATÉLITES: Desenvolvimento e qualificação.** Cachoeira Paulista - SP, jun. 2005. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/43654716\\_Sistemas\\_propulsivos\\_para\\_satelites\\_desenvolvimento\\_e\\_qualificacao](https://www.researchgate.net/publication/43654716_Sistemas_propulsivos_para_satelites_desenvolvimento_e_qualificacao).

SANSCRAINTE, W. **Planetary and Space Science**, 1961. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032063361901313>>

SILVA, T. I.; MOURA, R. de; MARCELO, M. H. E. de. **Tecnologia de nanosatélite para mapeamento e sensoriamento remoto na agricultura, disseminação e indústria agropecuária.** Cimatech, São José dos Campos- SP, out. 2019. Disponível em: <<https://publicacao.cimatech.com.br/index.php/cimatech/article/view/175>>.

SILVA, G. C. T. da. **Efeito de adição de óxido de cobalto na sinterização e na condutividade elétrica da zircônia estabilizada com ítria.** 2008. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência de Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2008. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-31082009-133513/publico/GrazielaCristianeTellesDaSilva.pdf>.

SILVA, A. L. R. **Projeto de propulsor monopropelente de baixo empuxo para aplicação em satélites.** 2021. 102 f. TCC (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Ifsc, Lages, 2021. Disponível em: [https://repositorio.ifsc.edu.br/bitstream/handle/123456789/2013/Alan\\_Lanceloth\\_Rodrigues\\_Silva\\_TCCGRAD\\_2021.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ifsc.edu.br/bitstream/handle/123456789/2013/Alan_Lanceloth_Rodrigues_Silva_TCCGRAD_2021.pdf?sequence=1&isAllowed=y).

SOARES NETO, T. G. **Apostila de catálise- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos**, 2011.

SUTTON, G. P. **Rocket propulsion elements: an introduction to the engineering of rockets**, vol. 7, 2001.

TARRAGÓ, D.P. **Síntese por combustão de espinélio cobalto-manganês dopado com cobre.** In: 58º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Bento Gonçalves-RS, 2014. p. 535-542. Disponível em: [https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area\\_associado/58/PDF/02-023.pdf](https://abceram.org.br/wp-content/uploads/area_associado/58/PDF/02-023.pdf).

TURNER, M. J. **Rocket and spacecraft propulsion, principles, practice and new developments.** Chichester- UK: Springer-Praxis, 2009.

UFMG. **Tensão Superficial**. Disponível em: <[https://www.fisica.ufmg.br/ciclo-basico/wp-content/uploads/sites/4/2020/07/Tensao\\_Superficial.pdf](https://www.fisica.ufmg.br/ciclo-basico/wp-content/uploads/sites/4/2020/07/Tensao_Superficial.pdf)>. Acesso em: 02 nov. 2022.

VASCONCELOS, Yuri. **Propulsão verde: INPE e aeronáutica desenvolvem motor e combustível sustentável para uso em foguetes e satélites**. 2017. Edição 256. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/propulsao-verde/>. Acesso em: 28 jul. 2022.

VASILEV, A. P. *et al.* **Fundamentals of Theory and Calculation of Liquid-Propellant Rocket Engines**. Moskva: Translation Division Foreign Technology Division, 1969. 301 p. 1 v. Disponível em: <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/AD0687618.pdf>.

**PROPULSÃO DE NAVES ESPACIAIS**. In: WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre. Flórida: Wikimedia Foundation, 2023. Disponível em: <[https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Propuls%C3%A3o\\_de\\_naves\\_espaciais&oldid=65269441](https://pt.wikipedia.org/w/index.php?title=Propuls%C3%A3o_de_naves_espaciais&oldid=65269441)>.

WERNIMONT, E. **System Trade Parameter Comparison of Monopropellants: Hydrogen Peroxide vs Hydrazine and Others**. AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT. Anais...Reston, Virigina: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 18 jun. 2012. Disponível em: <<http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2006-5236>>. Acesso em: 28 jul. 2022.