

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE ÓXIDOS SUPORTADOS EM ALUMINA PARA O USO EM SISTEMAS PROPULSIVOS LÍQUIDOS

Autores: Júlia Lima Siqueira¹, Sayuri Okamoto², Luís Gustavo Ferroni Pereira.

¹Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Avenida dos Astronautas, 1798, Jardim da Granja – 12227-010 - São José dos Campos-SP, Brasil, julialima170422@gmail.com, sayuri.okamoto@inpe.br.

²Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Praça Marechal Eduardo Gomes, 50, Vila das Acácias - 12228-900 - São José dos Campos-SP, Brasil, lgustavoferroni@ita.br.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um catalisador à base de óxidos suportados em alumina, para ser empregado na decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 90% em massa. Inicialmente, será realizado um estudo exploratório com o intuito de selecionar os cátions mais promissores para a decomposição. Após essa seleção, serão preparados catalisadores com diferentes proporções desses cátions, visando maximizar a eficiência do material. Em seguida, serão otimizadas as condições de preparação do catalisador de melhor desempenho, buscando-se aumentar ainda mais sua eficiência. Todos os materiais preparados terão suas performances avaliadas por meio do teste da gota, o qual permite determinar o tempo de indução do catalisador, ou seja, o tempo necessário para promover a decomposição do H_2O_2 .

Palavras-chave: Catalisador. Peróxido de hidrogênio. Alumina. Planejamento experimental.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra.

Introdução

Satélites artificiais desempenham funções essenciais, como observação da Terra, monitoramento climático, telecomunicações e previsão de desastres naturais. Para garantir a precisão dessas atividades, é fundamental que o satélite mantenha sua posição orbital, a qual pode ser afetada por diversos fatores, como a ação do campo gravitacional terrestre (Kuga, Carrara e Rao, 2011; Pereira, 2014). Nesse contexto, sistemas propulsivos baseados em monopropelentes são amplamente empregados, pois permitem a geração de empuxo por meio da decomposição catalítica de um único composto químico. A hidrazina tem se destacado nesse tipo de aplicação devido à sua eficiência e estabilidade, mas seu uso é limitado por ser uma substância altamente tóxica, cara e carcinogênica (Lee e Lee, 2009; Torre et al., 2009; Ventura et al., 2007; Vieira et al., 2005).

Nos últimos anos, a busca por propelentes líquidos alternativos, menos nocivos e mais sustentáveis, tem levado ao desenvolvimento dos chamados *green propellants*, capazes de reduzir custos operacionais, de armazenamento e de manuseio, além de simplificar os protocolos de segurança (Bonifacio, 2007). Entre essas alternativas, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em alta concentração se destaca como promissor, por ser um composto limpo e não tóxico, cuja decomposição resulta apenas em oxigênio e água. O desafio, no entanto, reside na formulação de catalisadores que apresentem alta eficiência de decomposição, longa vida útil e resistência mecânica, requisitos essenciais para operação em condições extremas de pressão e temperatura em sistemas espaciais (Kappestein et al., 2012; Wernimont, 2006).

Com base na literatura e em estudos preliminares, este trabalho tem como objetivo desenvolver catalisadores à base de óxidos suportados em alumina, voltados à decomposição do H_2O_2 concentrado como monopropelente. Para isso, foram aplicadas metodologias de planejamento de experimentos, a fim de otimizar os parâmetros de preparo e avaliar a eficiência catalítica, contribuindo para o avanço de soluções mais seguras e sustentáveis em propulsão espacial.

Metodologia

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Adotou-se um Planejamento Fatorial Fracionário Saturado com 7 fatores para identificar os parâmetros mais influentes no preparo dos catalisadores. Os fatores e os níveis (valores baixo/alto) utilizados nesta triagem estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1 – Matriz de experimentos não codificada adotada para o estudo dos efeitos dos sete fatores

Experimento	Concentração	Volume de impregnação	Temperatura de calcinação	Tempo de calcinação	Taxa de aquecimento	Tempo de secagem	Temperatura de secagem
1	0,5	2	760	240	10	24	80
2	3,0	2	760	1	5	24	120
3	0,5	4	760	1	10	0,5	120
4	3,0	4	760	240	5	0,5	80
5	0,5	2	1000	240	5	0,5	120
6	3,0	2	1000	1	10	0,5	80
7	0,5	4	1000	1	5	24	80
8	3,0	4	1000	240	10	24	120
9	0,5	2	760	240	10	24	80
10	3,0	2	760	1	5	24	120
11	0,5	4	760	1	10	0,5	120
12	3,0	4	760	240	5	0,5	80
13	0,5	2	1000	240	5	0,5	120
14	3,0	2	1000	1	10	0,5	80
15	0,5	4	1000	1	5	24	80
16	3,0	4	1000	240	10	24	120

Fonte: Autor

A partir dos fatores significativos identificados na triagem, foi implementado um delineamento fatorial completo (Superfície de Resposta) variando os fatores relevantes (ex.: taxa de aquecimento, tempo de calcinação e tempo de secagem) conforme o planejamento mostrado na Tabela 2. Para a etapa de otimização algumas condições foram fixadas para reprodutibilidade: concentração da solução = 3,0 mol·L⁻¹; temperatura da estufa = 120 °C; volume de impregnação = 3,2 mL; temperatura de calcinação = 760 °C. Todas as execuções do planejamento foram realizadas em ordem randômica para evitar viés sistemático.

Tabela 2 – Planejamento fatorial completo para o preparo dos catalisadores, com variação nos fatores: taxa de aquecimento, tempo de calcinação e tempo de secagem.

Ensaio	Taxa de aquecimento (°C/min)	Tempo de calcinação (min)	Tempo de secagem (min)
--------	------------------------------	---------------------------	------------------------

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

15	5	61	90
6	7	25	144
11	5	1	90
2	7	25	36
8	7	96	144
16	5	61	90
14	5	61	180
7	3	96	144
1	3	25	36
12	5	120	90
4	7	96	144
17	5	61	90
10	9	61	90
3	3	96	36
13	5	61	0
9	1	61	90
5	3	25	144

Fonte: Autor

As soluções precursoras foram preparadas em diferentes concentrações e volumes, de acordo com o planejamento experimental. A impregnação do suporte foi feita pelo método úmido, garantindo a distribuição uniforme dos cátions.

Após a impregnação, as amostras foram submetidas à secagem em estufa a 120 °C, variando o tempo de acordo com as condições estabelecidas no planejamento.

As amostras secas foram calcinadas em mufla, com diferentes taxas de aquecimento, tempos e temperaturas, conforme delineamento experimental, visando a formação dos óxidos ativos suportados.

O desempenho catalítico foi avaliado utilizando H_2O_2 , monitorando-se o tempo de indução para a decomposição em amostras de 0,5 g. Todos os ensaios foram realizados em triplicata para garantir a confiabilidade dos resultados.

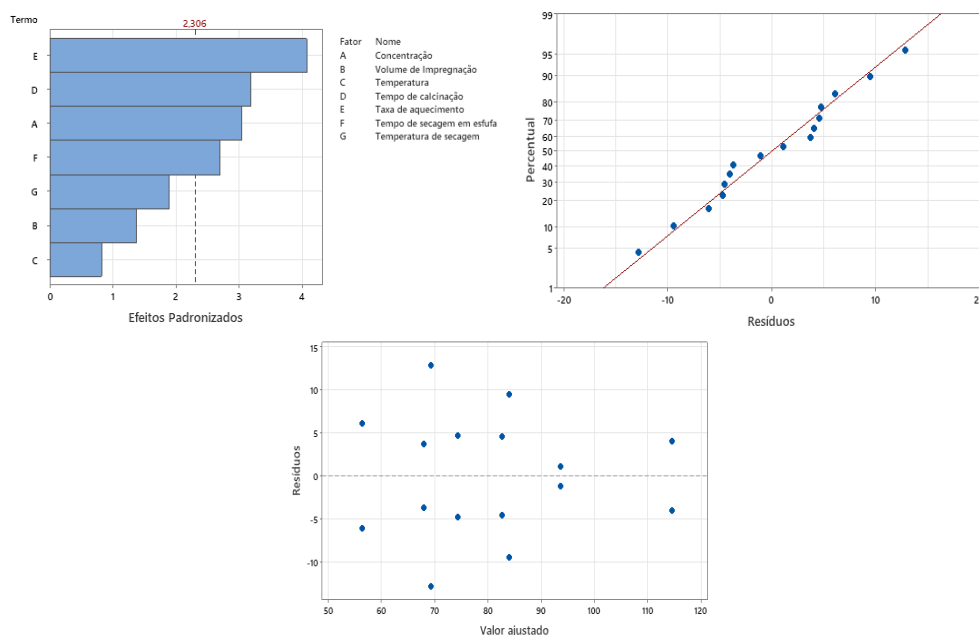
Os dados obtidos foram analisados no software Minitab®, com aplicação de gráficos de Pareto, probabilidade normal, resíduos versus valores ajustados e ANOVA, para identificar fatores significativos e otimizar as condições de preparo.

Resultados

A triagem inicial de fatores, conduzida por meio de planejamento fatorial fracionário saturado, possibilitou identificar os parâmetros mais significativos no desempenho dos catalisadores. A análise estatística revelou que quatro fatores principais — taxa de aquecimento, tempo de calcinação, concentração da solução e tempo de secagem — exerceram influência significativa sobre a atividade catalítica. O gráfico de Pareto confirmou a predominância desses parâmetros, enquanto o gráfico de probabilidade normal e o gráfico de resíduos versus valores ajustados demonstraram boa adequação do modelo, todos presentes na Figura 1.

Figura 1 - Gráficos de análise estatística da triagem de fatores: (a) Pareto; (b) Probabilidade normal; (c) Resíduos versus valores ajustados.

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO



Fonte: Minitab

Com base nesses resultados, foi conduzida a etapa de otimização, empregando planejamento fatorial completo para os fatores mais relevantes. Novamente, os fatores taxa de aquecimento, tempo de calcinação e tempo de secagem mostraram-se determinantes para a eficiência catalítica. A análise de variância (ANOVA) do modelo quadrático resultante apresentou F_{calc} superior a F_{tab} ao nível de 95% de confiança, validando a significância estatística do modelo. O coeficiente de determinação ($R^2 = 67,32\%$) e o R^2 ajustado (52,46%) confirmaram a consistência dos resultados.

Tabela 3 - ANOVA do modelo quadrático

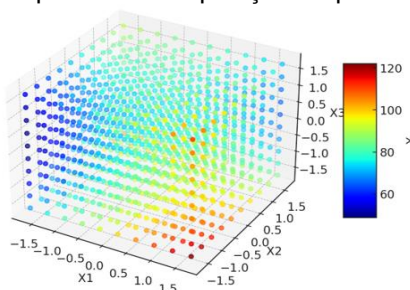
Fonte	DF	SS	MS	F_{calc}	F_{tab}
Regressão	5	1167,384	233.476	4.5319	3.2039
		4	9		
Resíduos	11	566.7093	51.519	-	-
Falta de ajuste	9	441.3668	49.0408	0.7825	19.384
				1	8
Erro	2	125.3425	62.6712		
Total	16	1734.093			
		6			
R^2	67,32 %				
R^2 ajustado	52,46 %				

Fonte: Autor

A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Nesse contexto, a Figura 7 exibe a superfície de resposta para a decomposição do peróxido de hidrogênio em função da taxa de aquecimento, do tempo de calcinação e do tempo de secagem.

Figura 3 - Resposta para a decomposição do peróxido de hidrogênio



Fonte: Autor

Discussão

Os resultados obtidos demonstram a viabilidade de utilização de planejamento de experimentos como ferramenta para o desenvolvimento de catalisadores aplicados à decomposição de H_2O_2 concentrado. A identificação dos fatores significativos está em consonância com estudos da literatura, que destacam a influência crítica das condições de preparo, especialmente da calcinação e do tempo de secagem, sobre a atividade e estabilidade catalítica (Kappestein et al., 2012; Montgomery, 2017).

A análise dos tempos de resposta, demonstra que os catalisadores preparados apresentam desempenho satisfatório em comparação a estudos semelhantes. A eficiência na decomposição de H_2O_2 está claramente associada à otimização da fase ativa e ao controle da estrutura do suporte, aspectos abordados neste trabalho por meio do planejamento experimental (Torre et al., 2009; Pasini et al., 2007). As interações observadas entre taxa de aquecimento, tempo de calcinação e tempo de secagem indicam que o desempenho catalítico é sensível à combinação desses parâmetros, reforçando a importância do controle preciso das condições de preparo (Wernimont, 2006).

Os achados corroboram a literatura atual e demonstram que os catalisadores de óxidos suportados em alumina possuem potencial como alternativa sustentável e segura para a substituição da hidrazina em sistemas de propulsão.

Conclusão

O estudo evidencia que o planejamento de experimentos é uma estratégia eficaz para identificar os fatores que influenciam o desempenho de catalisadores de óxidos suportados em alumina na decomposição de H_2O_2 concentrado. Os resultados mostraram que as condições de preparo, especialmente a calcinação e o tempo de secagem, afetam significativamente a atividade catalítica. Além disso, os catalisadores obtidos apresentaram tempos de resposta compatíveis com a literatura, confirmando sua eficiência. Dessa forma, os dados reforçam o potencial desses materiais como alternativas viáveis e seguras para aplicações em monopropulsores, oferecendo uma opção mais sustentável frente à hidrazina.

Referências

KUGA, Hélio Koiti; CARRARA, Valdemir; RAO, Kondapalli Rama. *Satélites artificiais - movimento orbital*. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 2011. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3ARJ3NH>. Acesso em: 18 de março de 2025

PEREIRA, Luís Gustavo Ferroni. Desenvolvimento de materiais catalíticos à base de óxidos mistos para a decomposição do monopropelente peróxido de hidrogênio. 2014. Dissertação (Mestrado em Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. doi:10.11606/D.97.2014.tde-24072014-152509. Acesso em: 2025-02-04.

A Ciência do **NANO** e seu impacto transformador no **MACRO**

Lee, S. L., & Lee, C. W. (2009). Performance characteristics of silver catalyst bed for hydrogen peroxide. *Aerospace Science and Technology*, 13(1), 12-17.

Torre, L., Pasini, A., Romeo, L., Cervone, A., & d'Agostino, L. (2009). Performance of a monopropellant thruster prototype using advanced hydrogen peroxide catalytic beds. *Journal of Propulsion and Power*, 25(6), 1291.

Mark Ventura, P. E., Wernimont, E., Heister, S., & Steve Yuan, P. E. (2007). Rocket grade hydrogen peroxide (RGHP) for use in propulsion and power devices-historical discussion of hazards. In 43rd AIAA Joint Propulsion Conference, p. 8 – 11.

Vieira, R., Bastos-Netto, D., Ledoux, M. J., & Pham-Huu, C. (2005). Hydrazine decomposition over iridium supported on carbon nanofibers composite for space applications: near actual flight conditions tests. *Applied Catalysis A: General*, 279(1), 35-40.

Bonifacio, S. (2007). Analysis and design of a multi-phase catalytic reactor for the decomposition of hydrogen peroxide in space propulsive systems (Doctoral dissertation, Università degli Studi di Napoli Federico II).

Wernimont, E. J. (2006, July). System trade parameter comparison of monopropellants: hydrogen peroxide vs hydrazine and others. In 42nd AIAA Joint Propulsion Conference.

Kappestein, C. et al. Monopropellant decomposition catalysts: V. Thermal decomposition and reduction of permanganates as models for the preparation of supported MnOx catalysts. *Applied Catalysis* 234 (2012) 145-153.

Pasini, A., Torre, L., Romeo, L., Cervone, A., d'Agostino, L., Musker, A. J., & Saccoccia, G. (2007). Experimental characterization of a 5 N hydrogen peroxide monopropellant thruster prototype. *AIAA Paper*, 5464, 2007.

MONTGOMERY, D. C. *Design and Analysis of Experiments*. 8. ed. New York: Wiley, 2017.

Agradecimentos

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da bolsa de Iniciação Científica, que possibilitou o desenvolvimento deste trabalho e o meu crescimento acadêmico e profissional.

Expresso minha profunda gratidão à minha orientadora, Dra. Sayuri Okamoto, pelas contribuições valiosas e pelo suporte técnico essencial ao bom andamento do projeto. Agradeço também ao meu coorientador, Dr. Luís Gustavo Ferroni Pereira, pela orientação cuidadosa, apoio constante e incentivo ao longo de toda a pesquisa.