

Gustavo Elicker Coelho

**DESENVOLVIMENTO DE MICRORREATOR CATALÍTICO  
PARA APLICAÇÃO EM PROPULSÃO OPERANDO COM  
ETANOL**

Dissertação submetida ao  
Programa de Pós-Graduação da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do  
Grau de Mestre em Engenharia e  
Ciências Mecânicas

Orientador: Prof. Rafael de  
Camargo Catapan, Dr. Eng.

Joinville

2018



Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Coelho, Gustavo Elicker  
Desenvolvimento de microrreator catalítico para  
aplicação em propulsão operando com etanol / Gustavo  
Elicker Coelho ; orientador, Rafael de Camargo  
Catapan, 2018.  
105 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas,  
Joinville, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2.  
Micropropulsão. 3. Catálise. I. Catapan, Rafael de  
Camargo. II. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e  
Ciências Mecânicas. III. Título.

Gustavo Elicker Coelho

## DESENVOLVIMENTO DE MICRORREATOR CATALÍTICO PARA APLICAÇÃO EM PROPULSÃO OPERANDO COM ETANOL

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de  
"Mestre" e aprovada em sua forma final pelo Programa de  
Pós-Graduação da Universidade Federal de Santa Catarina.

Joinville, 20 de setembro de 2018.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Régis Kovacs Scalice, Dr.Eng. - Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Rafael de Camargo Catapan, Dr. Eng. - Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Claudimir Antonio Carminatti, Dr. Eng. - UFSC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Diego Alexandre Duarte, Dr. Fís. - UFSC

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Juan Pablo de Lima Costa Salazar, Dr. Eng. - UFSC

Este trabalho é dedicado aos meus  
pais e aos meus amigos.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à todos que estiveram presentes durante esta etapa. Primeiramente aos meus pais pelo incentivo em todas as etapas da minha vida.

Aos meus grandes amigos Eduardo, Ramos e Vinícius que compartilharam todos os momentos desta trajetória.

À minha ex-orientadora da graduação e grande amiga Andrea por todos os cafés e conselhos.

Aos meus ex-professores da graduação André, Márcia e Regina pelos conselhos e pelas experiências compartilhadas.

Ao grupo de pesquisa do LAC: Cezar, pela sua parceria e pelo conhecimento compartilhado comigo principalmente na área de engenharia aeroespacial; Hamada, pela companhia nos *breaks* na UFSC para tomar um café e trocar ideias do projeto; Mauro por toda ajuda e conhecimento que compartilhou comigo, pelos desabafos e pela dedicação dentro e fora da UFSC; Batalha, pela parceria e por todo conhecimento de engenharia mecânica que compartilhou; Máira pela irmandade desde o início da graduação, aguentando minhas crises de ansiedade; Thiago por toda experiência de vida e conhecimento compartilhados, e também pela paciência em tirar minhas dúvidas do LaTeX; Bona pela troca de conhecimento; Leonardo pela parceria.

Ao meu orientador Rafael Catapan por toda a orientação, disposição e suporte durante o mestrado e por toda sua experiência compartilhada.

Aos professores Claudimir Antonio Carminatti, Juan Pablo Salazar e Diego Alexandre Duarte pelo aceite do convite como banca e por todas suas contribuições.

À Elisângela Guzi de Moraes do Laboratório VITROCER da Universidade Federal de Santa Catarina - Campus Florianópolis - por ter fornecido as amostras de alumina em pó.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade do Estado de Santa Catarina - Campus Joinville - pelas análises em

MEV e EDS.

Ao suporte financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC).

À todos os meus familiares, amigos e colegas e todos aqueles que, embora não nomeados, fizeram parte dessa etapa tão importante na minha vida.

*"A imaginação é mais importante que o conhecimento. O conhecimento é limitado enquanto a imaginação abraça o mundo inteiro"*

Albert Einstein

## RESUMO

A recente tendência da miniaturização de satélites tem requerido sistemas mais rápidos, econômicos e de menores tamanhos devido à grande variedade que esses sistemas complexos podem oferecer. Contudo, miniaturizar os componentes de um sistema de propulsão é desafiador, pois a intensificação da transferência de calor na câmara de combustão do reator pode ocasionar a extinção da chama devido ao aumento substancial da razão área/volume. Desta forma, um catalisador depositado sobre a parede interna de uma câmara de combustão pode superar essas barreiras, reduzindo a energia de ativação e permitindo que reações ocorram em temperaturas mais baixas. Adicionalmente, o etanol tem chamado a atenção por apresentar baixo custo, por não ter efeitos adversos ao meio ambiente e por possuir menores efeitos nocivos quando comparado à hidrazina que ainda é muito utilizada como propelente. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um microrreator catalítico para aplicação em propulsão operando com etanol. O reator foi construído com um tubo de alumina revestido internamente com partículas de alumina de  $0,5 \mu\text{m}$  de diâmetro. Platina (Pt) foi utilizada como catalisador. Caracterizações em Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG) e por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) foram realizadas. A influência do teor mássico da pasta no recobrimento interno do tubo foi estudada e foi observado que duas etapas de aplicação da pasta de 30% apresentou uma espessura de  $2,16 \pm 0,28 \mu\text{m}$ , obtendo total recobrimento da superfície analisada. O processo de impregnação da fase ativa da Pt ocorreu dentro do esperado, podendo ser observada sua dispersão através de EDS. Condição com razão de equivalência mais próxima à estequiométrica atingiu 96% de conversão de etanol e formou compostos oxigenados quando comparadas às mais ricas em combustível. Empuxo e impulso específico ideais máximos calculados com os dados obtidos experimentalmente foram de 3,2 mN e 129 s, respectivamente.

**Palavras-chave:** Micropropulsão. Catálise. Platina. Etanol.  
Nanossatélites.

## ABSTRACT

The recent trend of satellites miniaturization has required faster, economical and smaller sizes due to the wide variety that these complex systems can offer. However, miniaturizing components of a satellite propulsion system is challenging since the intensification of the heat transfer in the combustion chamber of the reactor can cause flame extinction due to a substantial increase in the area/volume ratio. In this way, a catalyst deposited on the inner wall of a combustion chamber can overcome these barriers, reducing the activation energy and allowing reactions to occur at lower temperatures. In addition, ethanol has attracted attention due to its low cost, as it has no adverse effects on the environment and because of its lower harmful effects when compared to hydrazine, which is still widely used as propellant. This work aimed at developing a catalytic microreactor for application in propulsion with ethanol. The microreactor was designed with alumina tube internally coated with alumina diameter particle of  $0.5 \mu\text{m}$ . Platinum (Pt) was used as catalyst. Characterization in Scanning Electron Microscopy equipped with Field Emission Gun and Dispersive Energy Spectroscopy were performed. The influence of the mass content of the slurry on the internal coating of the tube was studied and it was observed that two steps of application of the 30% slurry presented a thickness of  $2.16 \pm 0.28 \mu\text{m}$ , obtaining total coating of the surface. Impregnation process of the active phase of Pt occurred within the expected, and its dispersion could be observed through EDS analysis. Equivalence ratio closer to the stoichiometric condition reached 96% ethanol conversion and has formed oxygenated compounds when compared to the fuel richer ones. Maximum ideal thrust and specific impulse calculated with experimental data were 3.2 mN and 129 s, respectively.

**Keywords:** Micropropulsion. Catalyst. Platinum. Ethanol. Nano-satellites.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Representação esquemática de um propulsor catalítico bipropelente. . . . .	28
Figura 2.2 – Esquema de uma câmara de combustão de um motor foguete com um bocal convergente-divergente. . . .	31
Figura 2.3 – Representação do recobrimento da pasta de alumina sobre a parede da câmara de combustão. . . . .	36
Figura 2.4 – TPR de catalisadores de Pt em diferentes suportes. .	38
Figura 2.5 – Comparação das reações com o uso de catalisador. .	39
Figura 2.6 – Etapas de uma reação catalítica heterogênea. . . . .	41
Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia proposta. . . . .	45
Figura 3.2 – Tubo cerâmico de alumina. . . . .	47
Figura 3.3 – Etapas para o recobrimento interno dos tubos de alumina. . . . .	49
Figura 3.4 – Etapas para a impregnação do catalisador no recobrimento interno dos tubos de alumina. . . . .	50
Figura 3.5 – Estrutura utilizada para testes do microrreator. . . .	52
Figura 3.6 – Desenho representativo da bancada experimental. .	52
Figura 3.7 – Desenho representativo do tubo de quartzo utilizado como suporte para o microrreator. . . . .	55
Figura 3.8 – Cromatógrafo gasoso equipado com FID e TCD. . .	56
Figura 3.9 – Representação do sistema de válvulas dentro do CG.	58
Figura 3.10 – Temperatura programada para análise no CG. . . .	59
Figura 4.1 – Teor mássico após recobrimento com alumina. . . .	63
Figura 4.2 – Microscopias do tubo com aplicação de uma camada de recobrimento da pasta de 30% em uma etapa. . .	64
Figura 4.3 – Microscopias do tubo com aplicação de uma camada de revestimento da pasta de 40% em uma etapa. . .	64
Figura 4.4 – Microscopias do tubo com aplicação de uma camada de recobrimento da pasta de 30% em duas etapas. .	65

Figura 4.5 – Microscopias do tubo com aplicação de uma camada de recobrimento da pasta de 30% em três etapas. . .	65
Figura 4.6 – Espessura da camada de revestimento para cada condição analisada. . . . .	67
Figura 4.7 – MEV e EDS do tubo com duas imersões na pasta de 30% com impregnação de platina. . . . .	68
Figura 4.8 – Conversão de etanol para cada condição em estudo.	71
Figura 4.9 – Frações molares do acetaldeído das três condições avaliadas. . . . .	72
Figura 4.10–Frações molares do dióxido de carbono das três condições avaliadas. . . . .	72
Figura 4.11–Frações molares do monóxido de carbono das três condições avaliadas. . . . .	73
Figura 4.12–Frações molares do metano das três condições avaliadas. . . . .	74
Figura 4.13–Fração molar de O <sub>2</sub> nas três condições avaliadas. . .	75
Figura 4.14–Massa molar da mistura nas três condições avaliadas.	76
Figura 4.15–Erro do balanço de carbono nas três condições avaliadas. . . . .	77
Figura 4.16–Empuxo no vácuo estimado com os dados obtidos experimentalmente. . . . .	79
Figura 4.17–Impulso específico no vácuo ideal com os dados obtidos experimentalmente. . . . .	80
Figura A.1–MEV e EDS do tubo com duas imersões na pasta de 30% com impregnação de níquel. . . . .	91
Figura A.2–Microscopias do tubo com duas imersões na pasta de 30% e posterior impregnação de níquel. . . . .	92
Figura C.1 – Mecanismo de reação do etanol em Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tipos de bocais. . . . .	29
---------------------------------------	----

Tabela 3.1 – Equipamentos utilizados nos processos de recobrimento e impregnação. . . . .	46
Tabela 3.2 – Composições das pastas de alumina (% mássica). . .	47
Tabela 3.3 – Condições testadas para revestimento dos tubos de alumina. . . . .	48
Tabela 3.4 – Descrição dos equipamentos utilizados neste trabalho.	54
Tabela 3.5 – Detectores equipados no cromatógrafo gasoso. . . .	56
Tabela 3.6 – Colunas cromatográficas que foram utilizadas nos experimentos. . . . .	56
Tabela 3.7 – Compostos químicos utilizados na calibração do cromatógrafo gasoso e nos testes. . . . .	57
Tabela 3.8 – Compostos detectados no CG com respectivo tempo de retenção na alíquota de 250 $\mu$ L de amostra. . . .	59
Tabela 3.9 – Compostos detectados no CG com respectivo tempo de retenção na alíquota de 2000 $\mu$ L de amostra. . . .	60
Tabela 3.10–Condições experimentais testadas. . . . .	61
Tabela 3.11–Vazões utilizadas para cada teste. . . . .	61
Tabela 4.1 – Temperaturas programada e efetivas dentro do tubo antes e após cada reação. . . . .	69
Tabela 4.2 – Calor específico ( $Cp_{mix}$ ) da mistura para cada condição analisada. . . . .	78
Tabela 4.3 – Razão dos calores específicos (k) para cada condição analisada. . . . .	78
Tabela B.1 – Frações molares de saída do CO para $\phi = 1,1$ . . . . .	93
Tabela B.2 – Frações molares de saída do CO para $\phi = 1,6$ . . . . .	93
Tabela B.3 – Frações molares de saída do CO para $\phi = 2,5$ . . . . .	94
Tabela B.4 – Frações molares de saída do CH <sub>4</sub> para $\phi = 1,1$ . . . .	94
Tabela B.5 – Frações molares de saída do CH <sub>4</sub> para $\phi = 1,6$ . . . .	95
Tabela B.6 – Frações molares de saída do CH <sub>4</sub> para $\phi = 2,5$ . . . .	95
Tabela B.7 – Frações molares de saída do CO <sub>2</sub> para $\phi = 1,1$ . . . .	96
Tabela B.8 – Frações molares de saída do CO <sub>2</sub> para $\phi = 1,6$ . . . .	96
Tabela B.9 – Frações molares de saída do CO <sub>2</sub> para $\phi = 2,5$ . . . .	97
Tabela B.10–Frações molares de saída do C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O para $\phi = 1,1$ . . .	97

Tabela B.11–Frações molares de saída do $C_2H_4O$ para $\phi=1,6$ . . .	98
Tabela B.12–Frações molares de saída do $C_2H_4O$ para $\phi = 2,5$ . . .	98
Tabela B.13–Frações molares de saída do $C_2H_6O$ para $\phi = 1,1$ . . .	99
Tabela B.14–Frações molares de saída do $C_2H_6O$ para $\phi=1,6$ . . .	99
Tabela B.15–Frações molares de saída do $C_2H_6O$ para $\phi = 2,5$ . . .	100
Tabela B.16–Frações molares de saída do $H_2$ para $\phi = 1,1$ . . . . .	100
Tabela B.17–Frações molares de saída do $H_2$ para $\phi= 1,6$ . . . . .	101
Tabela B.18–Frações molares de saída do $H_2$ para $\phi = 2,5$ . . . . .	101
Tabela B.19–Frações molares de saída do $O_2$ para $\phi = 1,1$ . . . . .	102
Tabela B.20–Frações molares de saída do $O_2$ para $\phi= 1,6$ . . . . .	102
Tabela B.21–Frações molares de saída do $O_2$ para $\phi = 2,5$ . . . . .	103

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO . . . . .</b>	<b>23</b>
1.1	OBJETIVOS . . . . .	25
1.1.1	Objetivo geral . . . . .	25
1.1.2	Objetivos específicos . . . . .	25
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . .</b>	<b>27</b>
2.1	CONFIGURAÇÃO BÁSICA DE UM PROPULSOR CATALÍTICO BIPROPELENTE . . . . .	27
2.1.1	Bocal . . . . .	28
2.2	MOTOR FOGUETE IDEAL . . . . .	29
2.3	PARÂMETROS DE PERFORMANCE DE UM MOTOR FOGUETE IDEAL . . . . .	31
2.3.1	Empuxo . . . . .	31
2.3.2	Impulso específico . . . . .	32
2.3.3	Velocidade de jato . . . . .	32
2.3.4	Número de Mach . . . . .	33
2.3.5	Razão de equivalência . . . . .	34
2.4	SÍNTESE DE CATALISADORES . . . . .	34

2.4.1	Composição de um catalisador suportado . . . . .	35
2.4.2	Recobrimento do monolito (washcoat) . . . . .	35
2.4.3	Impregnação . . . . .	37
2.4.4	Secagem . . . . .	37
2.4.5	Calcinação . . . . .	37
2.4.6	Redução . . . . .	38
2.5	REAÇÃO CATALÍTICA . . . . .	39
2.6	USO DE ETANOL E PLATINA PARA PROPULSÃO .	40
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA . . . . .</b>	<b>45</b>
3.1	Síntese do reator catalítico . . . . .	45
3.1.1	Preparo da pasta de alumina . . . . .	46
3.1.2	Preparo dos tubos de alumina . . . . .	47
3.1.3	Preparo do recobrimento interno dos tubos de alumina	48
3.1.4	Preparo da solução do metal precursor . . . . .	49
3.2	CARACTERIZAÇÕES . . . . .	51
3.2.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . . .	51
3.2.2	Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS)	51
3.3	TESTES DE DESEMPENHO DO MICRORREATOR	51
3.3.1	Bancada experimental . . . . .	51
3.3.2	Método cromatográfico . . . . .	55
3.3.3	Procedimento experimental do microrreator . . . . .	60
3.3.4	Cálculo dos parâmetros de performance . . . . .	62
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>63</b>
4.1	ANÁLISE DO RECOBRIMENTO COM ALUMINA . .	63
4.2	IMPREGNAÇÃO DA PLATINA . . . . .	67
4.3	TESTES CATALÍTICOS . . . . .	67
4.3.1	Temperatura dentro do reator . . . . .	68
4.3.2	Efeito da razão de equivalência . . . . .	69
4.3.3	Erros do balanço de carbono . . . . .	76
4.4	ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DE PERFORMANCE DE PROPULSÃO . . . . .	77

<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES . . . . .</b>	<b>81</b>
5.1	CONCLUSÕES . . . . .	81
5.1.1	Revestimento do suporte . . . . .	81
5.1.2	Impregnação de platina . . . . .	81
5.1.3	Desempenho do microrreator . . . . .	81
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .	82
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>83</b>
	<b>APÊNDICE A – IMPREGNAÇÃO DO NÍQUEL . . . . .</b>	<b>91</b>
	<b>APÊNDICE B – FRAÇÕES MOLARES DOS PRODUTOS DOS TESTES CATALÍTICOS . . . . .</b>	<b>93</b>
	<b>APÊNDICE C – MECANISMO DE REAÇÃO DO ETANOL EM PT/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . . . . .</b>	<b>105</b>



# 1 INTRODUÇÃO

O aumento da capacidade de propulsão tem sido prioridade dos desenvolvedores desde os primeiros estágios dos voos aeroespaciais. Contudo, a recente tendência da miniaturização de satélites tem requerido sistemas mais rápidos, econômicos e de menores tamanhos devido à grande variedade que esses sistemas complexos podem oferecer (VACCARI et al., 2002; KREJCI; LOZANO, 2018). Paralelamente, a miniaturização de satélites vem sendo estudada com o objetivo de melhorar a precisão da correção de órbita (HITT; ZAKRZWSKI; THOMAS, 2001), reduzir a massa do sistema de propulsão e minimizar também o custo da operação na seleção de um menor e mais barato veículo de lançamento (BAYT, 1999).

A Administração Nacional do Espaço e da Aeronáutica (NASA) classifica os pequenos veículos espaciais de acordo com suas massas, como minisatélites (100-180 kg), microsatélites (10-100 kg), nanosatélites (1-10 kg), picosatélites (0,01-1 kg) e femtosatélites (0,001-0,01 kg). Desde 2011, o número de nano- e microsatélites lançados tiveram um aumento de 40% por ano, mostrando uma tendência de que continue aumentando gradativamente nos próximos anos (LEVCHENKO et al., 2018) e a necessidade de sistemas de propulsão que forneçam empuxo na ordem de poucos milinewtons (VOLCHKO et al., 2006).

Contudo, miniaturizar os componentes de um sistema de propulsão de satélites é desafiador, pois bocais menores que 0,3 mm de diâmetro de garganta para propulsões menores que 0,1 N podem ser facilmente bloqueados por pequenas partículas (ZAKIROV; LI, 2006). O tempo de residência da câmara de combustão se torna menor a medida em que o comprimento do reator é reduzido, podendo resultar em combustão incompleta (MENTO et al., 2009). Além disso, a intensificação da transferência de calor na câmara de combustão do reator pode ocasionar a extinção da chama devido ao aumento substancial da razão área/volume (HUH; KWON, 2014; CHEN et al.,

2006; MICCI, 2000). Adicionalmente, a reação química se torna mais lenta na câmara devido à redução da temperatura e da perda de radicais na parede, levando à extinção da chama (JEJURKAR; MISHRA, 2009).

Um catalisador depositado sobre a parede interna de uma câmara de combustão pode superar essas barreiras, reduzindo a energia de ativação e permitindo que reações ocorram em temperaturas mais baixas (CHEN et al., 2006; KAISARE; VLACHOS, 2012). Metais nobres como platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh) suportados em óxidos metálicos, como a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), são exemplos de catalisadores suportados utilizados. A fim de melhorar as propriedades do suporte, uma fina camada de um material com alta área superficial pode ser aderido à parede do reator para obter melhor dispersão do catalisador (AGRAFIOTIS; TSETSEKOU, 2000a) e aumento da estabilidade térmica, visando melhorar a transferência de calor e/ou massa (MEILLE, 2006).

O propelente é um importante componente em micropropulsão por ser fonte de energia de micropropulsores. Um bom propelente necessita ter baixo volume de armazenamento, alta velocidade característica, alta precisão, segurança e estabilidade (LIANG et al., 2016). Desta forma, sistemas mais fáceis que utilizem combustíveis menos tóxicos, e que produzam um desempenho relativamente alto a baixo custo vêm sendo desenvolvidos devido às limitações dos atuais sistemas monopropelentes usados para correção de órbita (AMRI; GIBBON; REZOUQ, 2013). Atualmente, a maioria dos satélites que orbitam a Terra utiliza decomposição catalítica da hidrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) nos sistemas de propulsão. Contudo, hidrazina é um propelente caro e altamente tóxico (MAIA et al., 2014; GRAYSON; WATTS, 2007). Deste modo, tem-se o interesse por combustíveis não-tóxicos e de baixo custo para sistemas de propulsão de satélites, como o etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ).

Recentemente,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  tem chamado a atenção por apresentar baixo custo, por não ter efeitos adversos ao meio ambiente (AZUMA et al., 2016) e por possuir menores efeitos nocivos ao ser humano quando

comparado aos muitos hidrocarbonetos usados como propelente por décadas (LEE; JANG; KWON, 2012; LEE; KWON, 2013). Além disso, é um combustível apropriado para ser armazenado no estado líquido em tanques pequenos por possuir um ponto de congelamento baixo (-114 °C) e densidade relativamente alta (MATSUSHIMA et al., 2016).

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral desenvolver um microrreator catalítico para aplicação em propulsão operando com etanol.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Determinar as condições de aplicação da camada porosa de recobrimento sobre a superfície interna do tubo de alumina.
2. Caracterizar a morfologia e espessura da camada de recobrimento via Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).
3. Impregnar platina na superfície do revestimento e caracterizar o catalisador a partir da determinação da composição química por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).
4. Testar o desempenho do catalisador em análise a partir de diferentes razões de equivalência.
5. Caracterizar o micropropulsor através da determinação de parâmetros de performance de propulsão.



## 2 FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As duas principais categorias de sistemas de micropropulsão são a química e a elétrica. Apesar do sistema elétrico atualmente ser mais desenvolvido, sistemas de propulsão química possuem a vantagem de necessitar de uma menor demanda de energia na operação. Sistemas mono-, bipropelente, sólido e híbrido são exemplos de propulsores químicos (MENTO et al., 2009; LUCA et al., 2016). Sistemas de propulsão química utilizam a energia liberada pela quebra da ligação molecular do propelente, aumentando a temperatura na câmara e acelerando os produtos da reação através de um bocal supersônico para produção de empuxo (LEMMER, 2017).

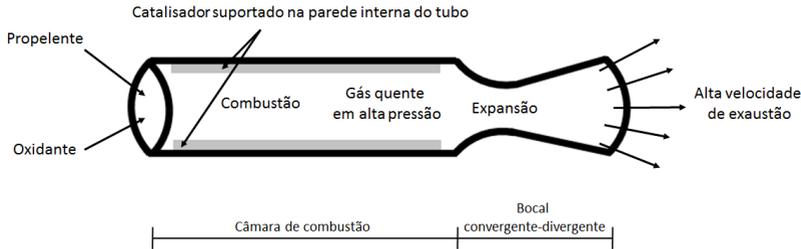
Desta forma, neste capítulo se apresentam os principais conceitos básicos de propulsão e parâmetros de performance aeroespacial, bem como fundamentos de catálise e preparo do catalisador. Então, apresenta-se uma revisão da literatura relacionada ao tema do trabalho.

### 2.1 CONFIGURAÇÃO BÁSICA DE UM PROPULSOR CATALÍTICO BIPROPELENTE

A Figura 2.1 apresenta um esquema de um propulsor catalítico bipropelente, ilustrando os processos físico-químicos que ocorrem. O oxidante e o combustível são injetados na câmara para ocorrer a combustão, liberando energia, e então geram gases de alta temperatura e pressão. Essa energia é proveniente de reações onde a energia requerida para a quebra das ligações químicas é menor do que a necessária para formar ligações, liberando este excesso de energia (reação exotérmica) (TURNER, 2009; TAYLOR, 2017).

Deste modo, um micropropulsor visa maximizar a conversão da energia interna liberada pelo propelente em energia cinética (CHIGIER; GEMCI, 2003) através do bocal que, basicamente, converte a energia

Figura 2.1 – Representação esquemática de um propulsor catalítico bipropelente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

térmica dos gases de alta temperatura e pressão em um escoamento em alta velocidade. Ou seja, quanto menor for a massa para uma dada energia liberada, maior será a velocidade final do foguete (TURNER, 2009).

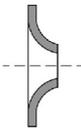
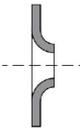
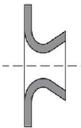
### 2.1.1 Bocal

O bocal convergente-divergente é um dos principais componentes dos motores foguetes que tem como função a geração de empuxo e é composto por uma seção convergente, garganta (local com menor área de seção) e uma seção divergente, conforme representado na Figura 2.1. O bocal é anexo à câmara de combustão e sua área de entrada (convergente) é estabelecida pelas considerações da geometria da câmara de combustão (MATTINGLY; BOYER; OHAIN, 2006). Na seção convergente, o escoamento possui velocidade subsônica enquanto que na garganta os gases atingem velocidade sônica. Em ambos, a geometria não é crítica na obtenção de alto desempenho. Por outro lado, a seção divergente é a região de expansão onde os gases atingem velocidade supersônica e a superfície da parede através do bocal deve ser lisa e brilhante para minimizar atrito, absorção de radiação e transferência de calor convectivo. Além disso, quaisquer buracos, pontas afiadas ou saliências devem ser evitadas, pois a energia cinética é localmente convertida em energia térmica, podendo

ocorrer um superaquecimento e possível falha na parede do bocal (SUTTON; BIBLARZ, 2016).

Os bocais podem ser classificados em três diferentes tipos: subsônico, sônico e supersônico, conforme demonstrado na Tabela 2.1. Os bocais supersônicos são utilizados principalmente em foguetes para atingir alto grau de conversão da entalpia em energia cinética, onde a razão entre as pressões de entrada e saída é consideravelmente alta para induzir um escoamento supersônico (SUTTON; BIBLARZ, 2016).

Tabela 2.1 – Tipos de bocais.

Propriedades	Subsônico	Sônico	Supersônico
Velocidade da garganta	$u_t < a_t$	$u_t = a_t$	$u_t > a_t$
Velocidade de saída	$u_2 < a_t$	$u_2 = a_t$	$u_2 > a_t$
Número de Mach	$M_2 < 1$	$M_2 = M_t = 1$	$M_2 > 1$
Formato			

Fonte: adaptado de (SUTTON; BIBLARZ, 2016)

## 2.2 MOTOR FOGUETE IDEAL

No projeto de sistemas de propulsão de foguetes, o conceito ideal de sistemas de propulsão é utilizado para obter soluções úteis de vários sistemas a partir destas hipóteses. Teoricamente, essas equações descrevem um fluxo quase unidimensional do bocal (velocidade na seção é uniforme e depende apenas da posição axial), baseado nos princípios básicos da termodinâmica. Para foguetes à propulsão química, o desempenho real medido é geralmente entre 1 e 6 % abaixo do valor calculado como ideal. As hipóteses válidas para um foguete ideal encontram-se abaixo (SUTTON; BIBLARZ, 2016).

1. Gases de exaustão são homogêneos.

2. Todas as espécies do fluido de trabalho são gasosas. Qualquer fase condensada, seja líquida ou sólida, é desprezada.
3. Gases de exaustão obedecem à Lei dos Gases Ideais.
4. Não há transferência de calor pelas paredes do foguete (escoamento adiabático).
5. Não há atrito nas paredes do bocal e todos os efeitos da camada limite são negligenciados.
6. Não há ondas de choque ou descontinuidades no escoamento do bocal.
7. O escoamento do propelente é permanente e constante. A expansão do fluido de trabalho é uniforme e permanente, sem vibração. Efeitos transitórios (como por exemplo, inicialização e desligamento) são de curta duração e podem ser desprezados.
8. Todos os gases de escape saem na direção axial.
9. Velocidade, pressão, temperatura e densidade dos gases são uniformes em qualquer seção normal ao eixo axial.
10. Equilíbrio químico é estabelecido dentro da câmara do foguete e a composição dos gases não se modifica ao longo do escoamento (*frozen flow*).

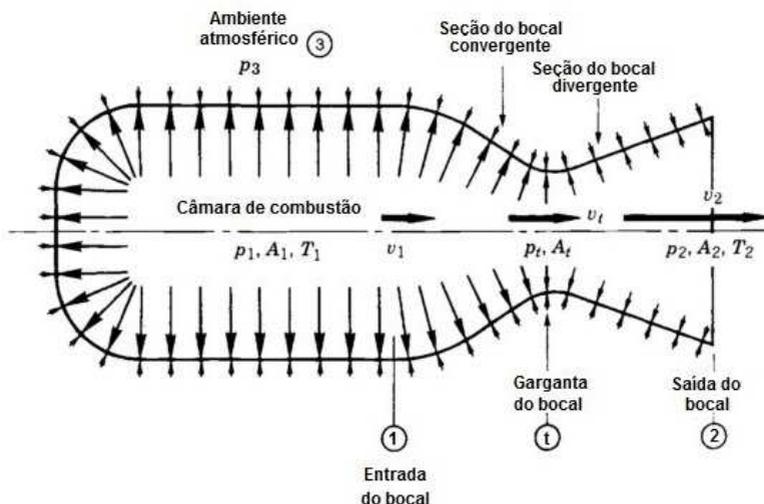
O conceito idealizado para foguetes que utilizam combustíveis líquidos presume um sistema de injeção em que o combustível e o oxidante são misturados perfeitamente de modo que se obtenha um composto homogêneo. Como a temperatura da câmara é geralmente alta, assume-se que todos os gases se aproximam do comportamento de gases ideais. Em relação às perdas nas paredes por atrito no bocal, os valores em geral são baixos e, portanto, são desprezadas por ser difícil determinar com precisão. Em bocais supersônicos bem projetados, a conversão térmica em energia cinética dos gases de saída decorre suavemente e sem descontinuidades, assim, as perdas de expansão de escoamento são geralmente pequenas (SUTTON; BIBLARZ, 2016).

## 2.3 PARÂMETROS DE PERFORMANCE DE UM MOTOR FOGUETE IDEAL

### 2.3.1 Empuxo

A força exercida pelo sistema de propulsão do foguete ao ejetar matéria em alta velocidade é definida como empuxo ( $F$ ). Essa força é influenciada pela pressão que envolve o fluido. A Figura 2.2 mostra a ação das pressões interna e externa agindo uniformemente na área da câmara e no bocal do foguete, onde o tamanho das setas indica a magnitude relativa das forças. Os sub-índices 1, 2 e 3 referem-se às condições na entrada do bocal, saída do bocal e do ambiente, respectivamente, enquanto que o sub-índice "t" refere-se à garganta do bocal (SUTTON; BIBLARZ, 2016; TIPLER; MOSCA; FÍSICA, 2009).

Figura 2.2 – Esquema de uma câmara de combustão de um motor foguete com um bocal convergente-divergente.



Fonte: adaptado de (SUTTON; BIBLARZ, 2016).

A Equação 2.1 representa o empuxo, considerando que todo o combustível é queimado a uma taxa constante e que os gases de exaustão abandonam o motor do foguete a uma velocidade de descarga

uniforme ( $u_2$ ), onde  $\dot{m}$  é a vazão mássica de propelentes,  $P$  é a pressão e  $A_2$  é a área da seção de saída do bocal. Assumindo a hipótese de razão de expansão ótima, a pressão de exaustão será igual à pressão externa (ambiente), resultando na Equação 2.2 (SUTTON; BIBLARZ, 2016; GUERRIERI et al., 2017).

$$F = \dot{m} \cdot u_2 + (P_2 - P_3) \cdot A_2 \quad (2.1)$$

$$F = \dot{m} \cdot u_2 \quad (2.2)$$

### 2.3.2 Impulso específico

Uma das medidas de desempenho de um sistema de propulsão de foguete relacionada à eficiência do combustível é o impulso específico ( $I_{sp}$ ). Quanto maior o valor do impulso específico, mais eficiente é o propelente (TURNER, 2009; SFORZA, 2016). A Equação 2.3 fornece o número total de segundos nos quais um foguete consegue atingir o empuxo igual a massa total do propelente ( $\dot{m}$ ) sob aceleração da gravidade da Terra ao nível do mar ( $g = 9,8066 \text{ m.s}^{-2}$ ) (SUTTON; BIBLARZ, 2016; MATTINGLY; BOYER; OHAIN, 2006; TAYLOR, 2017).

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m} \cdot g_0} \quad (2.3)$$

### 2.3.3 Velocidade de jato

A velocidade de jato ( $u_2$ ) ou velocidade de exaustão pode ser calculada a partir da Equação 2.4, onde  $k$  é a razão de calor específico (Equação 2.5),  $R_u$  a constante universal dos gases,  $T_c$  a temperatura da câmara de combustão e  $MW_{mix}$  a massa molar da mistura (Equação 2.7) (SUTTON; BIBLARZ, 2016).

$$u_2 = \sqrt{\left(\frac{2k}{k-1}\right) \cdot \left(\frac{R_u}{MW_{mix}}\right) \cdot T_c \cdot \left[1 - \left(\frac{P_e}{P_c}\right)^{\left(\frac{k-1}{k}\right)}\right]} + u_1^2 \quad (2.4)$$

Para o cálculo do  $k$ ,  $R'$  é a constante específica dos gases e o  $Cp_{mix}$  pode ser calculado através da Equação 2.6 o qual  $Cp_i$  representa o calor específico do componente  $i$  na temperatura em análise.

$$k = \frac{C_p}{C_p - R'} \quad (2.5)$$

$$Cp_{mix} = \sum_{i=1}^N Cp_i(T) \cdot X_i \quad (2.6)$$

A massa molar da mistura pode ser calculada através da Equação 2.7 onde  $MW_i$  representa a massa molar do componente  $i$  na temperatura em análise e  $X_i$  a fração molar do componente  $i$  da mistura (Equação 2.8).

$$MW_{mix} = \sum_{i=1}^N MW_i(T) \cdot X_i \quad (2.7)$$

$$X_i = \frac{n_i}{n_{total}} \quad (2.8)$$

sendo  $X_i$  a fração molar do componente  $i$ ,  $n_i$  o número de mols do componente  $i$  e  $n_{total}$  o número de mols total da mistura.

A razão ( $P_e/P_c$ ) é definida pela geometria do bocal e também pode ser influenciada pela pressão externa (pressão ambiente ou vácuo). Desta forma, a velocidade de saída do jato será máxima quando o propulsor estiver sendo operado no vácuo onde  $P_e = 0$ . Adicionalmente, a temperatura da câmara de combustão é outro parâmetro importante por ser função da energia liberada pela reação química dos propelentes. Contudo, a massa molecular dos gases é um parâmetro que precisa ser otimizado: impulso específico será maior a medida em que a massa molecular for menor, entretanto, massa molecular da mistura baixa também reduz o fluxo mássico que é diretamente proporcional ao empuxo gerado (TAJMAR, 2012).

### 2.3.4 Número de Mach

Número de Mach (Equação 2.9) é um parâmetro adimensional de escoamento utilizado para definir a razão entre a velocidade de

escoamento “u” e a velocidade local do som “a” e pode ser classificado como subsônico ( $M < 1$ ), sônico ( $M = 1$ ) e supersônico ( $M > 1$ ). (SUTTON; BIBLARZ, 2016; TAYLOR, 2017).

$$M = \frac{u}{a} = \frac{u}{\sqrt{k \cdot R \cdot T_c}} \quad (2.9)$$

### 2.3.5 Razão de equivalência

A razão de equivalência ( $\phi$ ) é um parâmetro utilizado para indicar se a mistura combustível-oxidante é rica (excesso de combustível,  $\phi > 1$ ), pobre (excesso de oxidante,  $\phi < 1$ ) ou estequiométrica ( $\phi = 1$ ), representada na Equação 2.10.  $\left(\frac{O}{F}\right)_{stch}$  representa a razão mássica oxidante-combustível estequiométrica enquanto que  $\left(\frac{O}{F}\right)_{real}$  representa a razão mássica oxidante-combustível real (TURNIS, 2012).

$$\phi = \frac{\left(\frac{O}{F}\right)_{stch}}{\left(\frac{O}{F}\right)_{real}} \quad (2.10)$$

## 2.4 SÍNTESE DE CATALISADORES

Catalisadores possuem várias aplicações e são empregados em diferentes processos na indústria. São substâncias que afetam a velocidade de uma reação, tanto para acelerar quanto desacelerar a formação de uma espécie de produto particular. Eles não alteram a composição química dos reagentes e produtos envolvidos, retornando ao estado original no final do processo. Processos em que se utilizam catalisadores são designados como catálise e podem ser divididos em homogênea e heterogênea. A diferença entre essas duas se dá pelo número de fases das substâncias e catalisador envolvidos. Na primeira, o catalisador está em solução com pelo menos um dos reagentes, enquanto que na heterogênea, o catalisador geralmente é sólido e os reagentes estão na forma líquida ou gasosa (FOGLER et al., 2004).

Atividade catalítica, estabilidade e resistências térmica e mecânica são propriedades que estão relacionadas à sua composição e síntese. O método de preparação depende da aplicação em que será utilizado. Desta forma, a composição dos catalisadores suportados e a metodologia apresentam-se nas subseções seguintes.

#### 2.4.1 Composição de um catalisador suportado

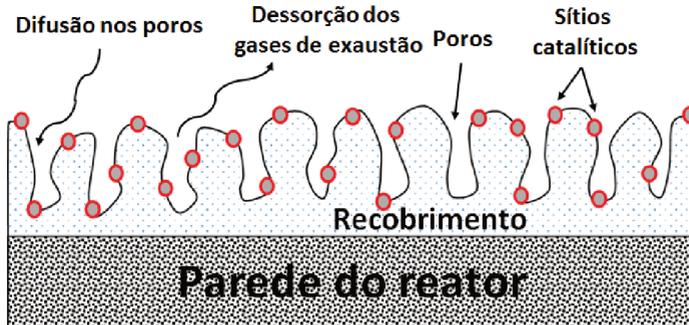
Os catalisadores suportados são formados basicamente por três componentes: fase ativa, suporte e promotores (SCHMAL, 2014). A fase ativa é o principal componente, responsável pela realização da reação. Metais nobres como ródio (Rh), rutênio (Ru), paládio (Pd), platina (Pt) e irídio (Ir) são alguns dos principais metais utilizados por demonstrarem alta atividade catalítica e seletividade sem deposição de carbono, entretanto, são materiais de alto investimento quando comparados aos metais não-nobres (MUKAI et al., 2015). Já o suporte tem como principal função a dispersão da fase ativa, necessitando ser estável e possuir alta resistência mecânica e térmica (FERNÁNDEZ et al., 2016). Um dos materiais mais empregados como suporte é a  $\gamma$ -alumina (AGRAFIOTIS; TSETSEKOU, 2000a). Por fim, os promotores quando usados em pequena quantidade podem tornar o catalisador mais ativo, seletivo e estável, a fim de melhorar a estabilidade entre o suporte e a fase ativa (SCHMAL, 2014).

#### 2.4.2 Recobrimento do monolito (washcoat)

O processo de recobrimento de uma camada porosa na superfície do monolito é muito utilizado em paredes internas de conversores catalíticos automotivos, mais especificamente na estrutura cerâmica conhecida como colmeia. Dentre diversos materiais, a alumina é o material mais utilizado para o processo de recobrimento por conferir propriedades como alta área superficial, estrutura apropriada de poros e estabilidade térmica e pode ser aplicada em operações de propulsão (AGRAFIOTIS; TSETSEKOU, 2000b; SCHARLEMANN, 2007). Desta

forma, o revestimento da superfície visa a melhora na qualidade da camada depositada para garantir a melhor dispersão da superfície metálica, tornando-se uma alternativa de suporte para catalisador para aplicação em propulsão, conforme Figura 2.3 (AMROUSSE et al., 2010). Dentre os métodos de deposição da camada de revestimento sobre o material, a imersão do monolito na pasta de recobrimento é um dos mais utilizados. O processo consiste na imersão do suporte na pasta de alumina, remoção do excesso, e sequencialmente submetido aos processos de secagem e calcinação. A qualidade do recobrimento depende de fatores como tamanho e natureza da partícula do material, concentração do dispersante, pH e viscosidade da pasta, e temperatura e rampa de secagem e calcinação (AGRAFIOTIS; TSETSEKOU, 2000b; VILLEGAS; MASSET; GUILHAUME, 2007).

Figura 2.3 – Representação do recobrimento da pasta de alumina sobre a parede da câmara de combustão.



Fonte: adaptado de Palm (2018).

Agrafiotis, Tsetsekou e Ekonomakou (1999) estudaram a adesão de diferentes óxidos metálicos sobre a superfície de uma colmeia de cordierita, dentre elas a  $\gamma$ -alumina, e avaliaram a influência do tamanho de partícula no recobrimento do suporte. Eles observaram que a redução do tamanho das partículas até  $2 \mu\text{m}$  resultou numa melhor adesão do recobrimento sobre o suporte. Isso pode ser explicado primeiramente pela adesão por mecanismos mecânicos que

se intitulam como "ancoragem" e interligação das partículas do recobrimento nas irregularidades da superfície do suporte, e uma pequena parte por afinidade entre ambos.

### 2.4.3 Impregnação

A impregnação é a etapa em que a solução líquida contendo o metal entra em contato com a superfície do material sólido (geralmente um suporte com alta área específica) (REGALBUTO, 2016). Essa solução com específicas concentração do metal, tempo de contato, temperatura e pH transferem a fase ativa ao suporte (SCHMAL, 2014).

Após a impregnação, as etapas de secagem e calcinação são necessárias para finalizar o processo de produção do catalisador suportado e estão descritas nas subseções seguintes.

### 2.4.4 Secagem

Durante o processo de secagem ocorre perda de massa devido à eliminação de solventes e resíduos. A taxa de aquecimento é importante para obter uma secagem homogênea. Quanto maior for a taxa de aquecimento, menor será o contato do gás com a superfície, favorecendo a formação de partículas menores. Sugere-se uma taxa na ordem de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  (SCHMAL, 2014).

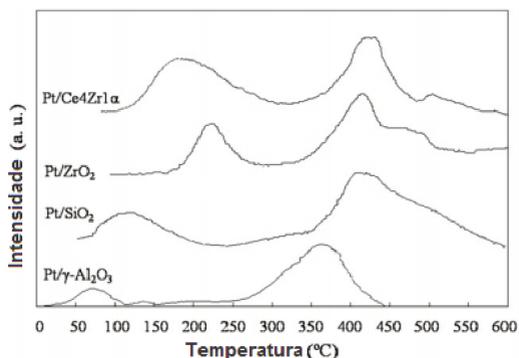
### 2.4.5 Calcinação

A calcinação expõe o metal à altas temperaturas como etapa final de formação ou finalização do catalisador em óxido de metal. Dentre as diversas funções, remover ligantes indesejáveis e oxidar o suporte e espécies da superfície (REGALBUTO, 2016). Os efeitos da calcinação podem ser significativos, ocasionando modificações texturais e propriedades morfológicas, afetando a área superficial, volume de poros e estruturas, bem como o tamanho de partículas e dispersão em catalisadores suportados (SCHMAL, 2014).

## 2.4.6 Redução

A Figura 2.4 apresenta os perfis de redução de Pt em diferentes suportes, realizados por meio da técnica de Temperatura Programada de Redução (TPR). Esta técnica consiste na redução do metal catalisador através de uma vazão de um gás de redução, como por exemplo uma mistura de hidrogênio em gás inerte, enquanto a temperatura linearmente aumenta. Então, a taxa de redução é medida através da medição da composição do gás de mistura na saída do reator. Desta forma, esta análise permite determinar o total de hidrogênio consumido, qual o grau de redução e, portanto, pode ser calculado o estado médio de oxidação do sólido após a redução (REICHE; MACIEJEWSKI; BAIKER, 2000). Pompeo, Santori e Nichio (2010) realizaram a análise TPR e sugeriram a presença de dois tipos de óxidos de platina: o pico de menor intensidade (75 °C) mostra a fraca interação com o suporte, reduzindo em temperatura mais baixa; e o óxido com alta interação com o suporte, mostrado no pico de maior intensidade (367 °C). Esta temperatura de redução do catalisador pode ser influenciada pela presença de vapor de água, aumentando a temperatura de redução (SCHMAL, 2014).

Figura 2.4 – TPR de catalisadores de Pt em diferentes suportes.

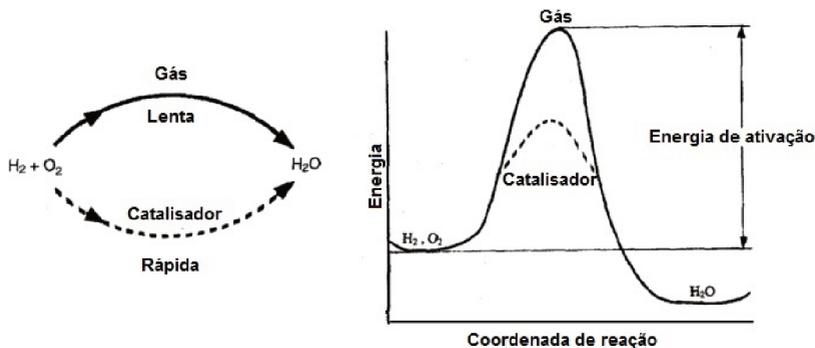


Fonte: adaptado de Pompeo, Santori e Nichio (2010).

## 2.5 REAÇÃO CATALÍTICA

Na Figura 2.5 é possível observar que o catalisador acelera a reação por diminuir a energia de ativação do processo, ou seja, a energia mínima necessária para que a reação ocorra é reduzida. Isso pode ser explicado a partir da equação de Arrhenius, representada na Equação 2.11, onde  $k_0$  representa uma série de fatores tais como frequência e orientação de colisões de moléculas. Esta equação sugere que a constante específica de reação ( $k_A$ ) é dependente da temperatura (LEVENSPIEL, 1999; TURNS, 2013).

Figura 2.5 – Comparação das reações com o uso de catalisador.



Fonte: adaptado de Fogler et al. (2004).

$$k_A(T) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R_u \cdot T}\right) \quad (2.11)$$

Como a reação catalítica ocorre na interface fluido-sólido, uma grande área superficial pode ser necessária para que haja uma alteração na velocidade de reação. Os catalisadores que tem essa área superficial provida de poros são classificados como catalisadores porosos. Alguns desses poros são tão pequenos que acabam sendo seletivos, onde apenas moléculas são admitidas no interior do poro, classificados como peneiras moleculares. Em algumas ocasiões, metais puros (ativos) são dispersos sobre uma substância menos ativa,

chamada de suporte, sendo denominados como catalisadores suportados (FOGLER et al., 2004).

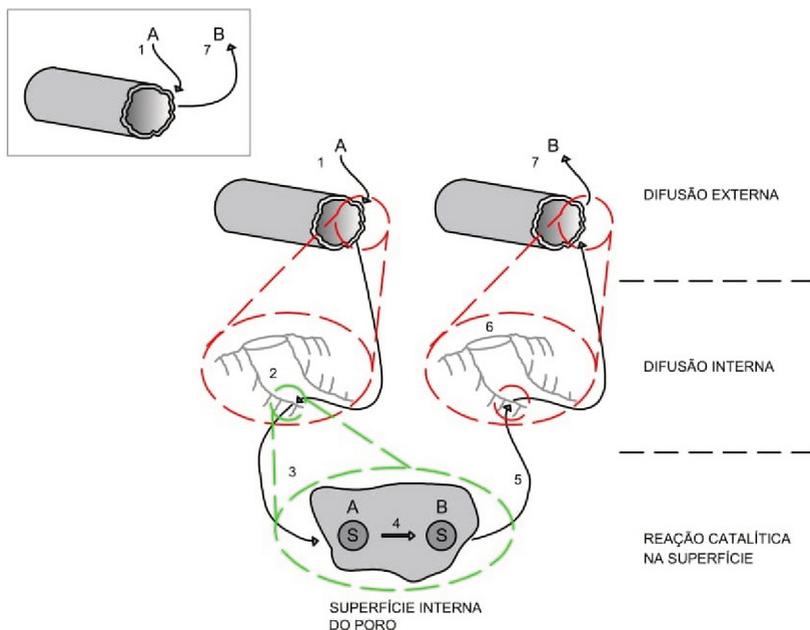
Nas reações heterogêneas, a adsorção de moléculas da fase gasosa para superfície sólida pode ocorrer por adsorção física, onde as moléculas dos gases são retidas na superfície sólida por forças de ligação de van der Waals, e por adsorção química, na qual ligações químicas prendem as moléculas dos gases na superfície. Nesse processo de adsorção, as moléculas adsorvem em locais específicos promotores de reação química conhecidos como sítios ativos (TURNES, 2013).

Fogler et al. (2004) apresenta as etapas individuais de reações catalíticas heterogêneas e explica que a velocidade global da reação é igual à velocidade da etapa mais lenta do mecanismo, ou seja, é a etapa limitante do processo. De acordo com a Figura 2.6, primeiramente ocorre a transferência de massa (difusão) do reagente A do interior da fase fluida para a superfície externa do catalisador (etapa 1) e então, o reagente é difundido através dos poros do catalisador até as proximidades da superfície catalítica (etapa 2). Posteriormente, o reagente é adsorvido sobre a superfície catalítica (etapa 3) e a reação ocorre na superfície do catalisador (etapa 4). Após essa etapa, ocorre a dessorção do produto da superfície catalítica (etapa 5) e é difundido do interior da partícula até a entrada do poro (etapa 6). Finalmente, ocorre a transferência de massa do produto, desde a superfície externa do poro até o interior da fase fluida (etapa 7).

## 2.6 USO DE ETANOL E PLATINA PARA PROPULSÃO

O desenvolvimento de sistemas menos complexos que utilizem propelentes menos tóxicos e que produzam um desempenho relativamente alto a baixo custo vem sendo estudado devido às limitações dos atuais sistemas monopropelentes usados para a correção de órbita (AMRI; GIBBON; REZOUQ, 2013). Atualmente, a maioria dos satélites que orbitam a Terra utiliza a decomposição

Figura 2.6 – Etapas de uma reação catalítica heterogênea.



Fonte: adaptado de Fogler et al. (2004).

catalítica da hidrazina ( $N_2H_4$ ) nos sistemas de propulsão. Contudo, hidrazina é um combustível caro e altamente tóxico. Deste modo, tem-se o interesse por combustíveis não tóxicos e de baixo custo para sistemas de propulsão de satélites, como o etanol e o peróxido de hidrogênio (MAIA et al., 2014; HOPKINS, 2005).

Os primeiros relatos do emprego de etanol como propelente datam de 1942 (HAESLER; GÖTZ; FRÖHLICH, 2000; CAISSO et al., 2009). Desta forma, será dada ênfase na literatura mais atual ao tema.

Haeseler, Götz e Fröhlich (2000) descreveram vários trabalhos experimentais que utilizavam propelentes não-tóxicos para propulsão, dentre eles  $H_2O_2$ -etanol,  $O_2$  líquido (LOX)-etanol, LOX-querosene e  $H_2O_2$ -querosene. Em um dos casos analisados, os resultados experimentais obtidos através de um sistema de propulsão que

utilizava como propelente etanol-LOX com razão de equivalência de 1,16 foram utilizados para simular o impulso específico no vácuo, obtendo um valor de 325,3 s.

Sahara et al. (2007) desenvolveram um sistema de propulsão mono- e bipropelentes de classe 500 mN, onde em ambos os sistemas foram utilizados platina suportada em suporte cerâmico com área específica de 200-300 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. No sistema monopropelente foi utilizado peróxido de hidrogênio 60%, com uma pressão na câmara de 4 bar. Foi encontrado impulso específico de 63 s considerando as eficiências baseadas nos resultados experimentais de trabalhos anteriores. No caso do sistema bipropelente, foi estimado utilizar etanol e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 60% numa razão de mistura de 7,4 (massa), encontrando impulso específico teórico de 120 s.

Scharlemann (2007) desenvolveu um estudo sobre a utilização de propelentes menos poluentes. Ambos sistemas de propulsão mono e bipropelentes utilizaram H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (87,5% em massa). A busca pelo melhor combustível para o sistema de propulsão bipropelente também foi investigada. Ambos sistemas utilizaram monolitos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recobertos com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de alta área superficial e NaMnO<sub>4</sub> como precursor do catalisador. O propulsor gerou empuxo de 0,8 N e obteve impulso específico de 80 s, com razões mássicas (O/F) entre 6 e 8 e vazão mássica de 0,9 g.s<sup>-1</sup>.

Lee, Jang e Kwon (2012) investigaram o desempenho de um propulsor 10 N com o uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em conjunto com etanol. O catalisador utilizado foi Pt impregnada em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, inserido dentro da câmara de combustão do propulsor. Os resultados demonstraram que o uso da mistura de propelentes obteve um desempenho maior do que apenas com peróxido de hidrogênio (98% em massa), aumentando a temperatura da chama em 78 °C. Desta forma, puderam concluir que o impulso específico foi maior por ser diretamente proporcional à temperatura da câmara.

No ano seguinte, Lee e Kwon (2013) propuseram o estudo da mistura H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH em propulsor da classe de 10 N, utilizando

hexa-aluminato de bário ( $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como suporte da Pt e do  $\text{MnO}_2$ . Foi utilizado o método de impregnação via úmida para aderir os catalisadores na superfície do suporte. Resultados mostraram que o impulso específico aumentou 10% e a temperatura da câmara atingiu  $870\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo maior que a temperatura de chama adiabática do peróxido de hidrogênio (90% em massa). Também foi observado que ambos tiveram uma capacidade catalítica similar de aproximadamente  $5,4$  e  $5,6\text{ g}/(\text{s} \cdot \text{cm})^3$  da Pt e do Mn, respectivamente. Essa capacidade do catalisador representa o fluxo mássico de propelente que pode ser completamente decomposto por unidade de volume do catalisador.

Vasques e Souza (2013) desenvolveram um estudo teórico do uso de etanol como propelente líquido para um sistema de transporte espacial de segunda geração, enfatizando a análise na performance do propelente e na caracterização do motor. Através da simulação por elementos finitos, eles observaram que a melhor performance pode ser atingida pelo aumento da pressão na câmara de combustão e na razão de expansão, sem perda significativa de massa, obtendo impulso específico no vácuo de 356s para razão de equivalência de 1,05.

O trabalho de Huh e Kwon (2014) teve como objetivo misturar  $\text{H}_2\text{O}_2$  (90% em massa) com  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  numa razão mássica oxidante-combustível de 30 para aumentar o teor energético do combustível. Pt foi impregnada via úmida em pellets de alumina e foi inserida na câmara de combustão. O impulso específico teórico foi de 125 s para a mistura  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e de 105 s para  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ambos com pressão de 5 bar na câmara de combustão). Foi observada autoignição do  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  durante os experimentos em altas temperaturas devido à decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em vapor de água e  $\text{O}_2$ .

Dolci et al. (2015) testaram um sistema de propulsão de 20 N para verificar a eficiência da decomposição de peróxido de hidrogênio em Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a performance da propulsão alcançada em regime permanente. Três diferentes procedimentos de deposição foram utilizados, diferenciando a natureza dos precursores da Pt, e da composição e formato dos suportes. Resultados mostraram que esferas

de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com diâmetros de 0,4 e 0,6 mm de diâmetro foram os melhores suportes para a Pt, demonstrando ótima resistência termomecânica quando comparado aos demais estudados. Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 0,6 mm de diâmetro e 4,27% em massa de catalisador e Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  com 0,4 mm de diâmetro e 2,22% em massa de catalisador decompueram até 1 litro de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (98% em massa). Teste de impulso específico experimental atingiu 130 s com um bocal cônico ao nível do mar.

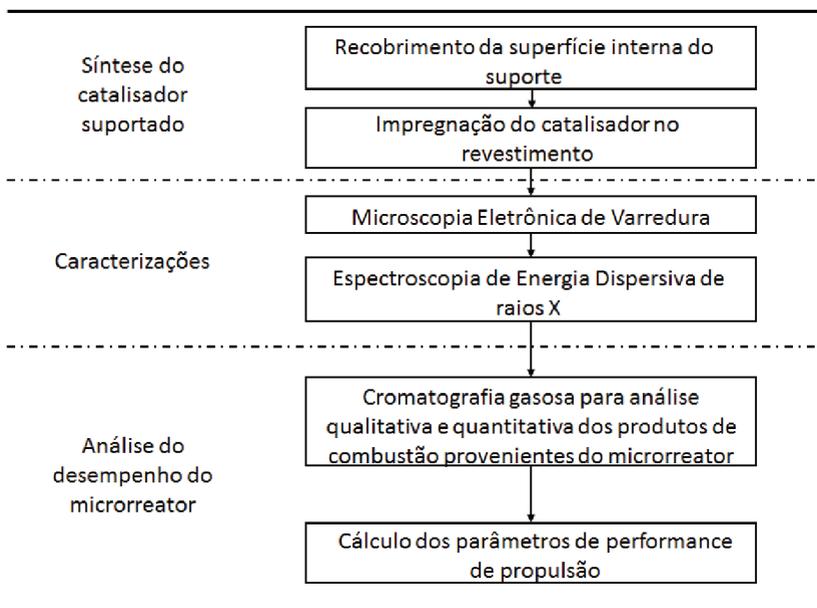
Gottmann et al. (2015) investigaram a influência do uso de etanol em diferentes concentrações nos parâmetros de performance propulsivos através de simulações no Chemkin e outro programa para o cálculo de composições complexas no equilíbrio químico que não foi citado. Primeiramente, observaram que a performance do sistema diminui a medida em que se aumenta a concentração de água na composição. Então, investigaram a melhor razão de equivalência para esse sistema etanol (99,5%)-oxigênio e encontraram a razão ótima de 1,6, obtendo impulso específico de 226 s considerando expansão ótima.

Matsushima et al. (2016) desenvolveram um sistema de propulsão de microssatélites utilizando  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (60% em massa). Este sistema consistiu no uso de Pt suportada em uma estrutura de colmeia metálica. Os testes de ignição foram conduzidos para observar os desempenhos dos sistemas de propulsão bi-propelentes em três etapas: variação da taxa de escoamento dos propelentes e fornecimento de pressão sem usar um bocal; variação da taxa de escoamento dos combustíveis a uma pressão constante usando um bocal; e por fim, variação da pressão fornecida usando um bocal e mantendo escoamento constante. Resultados mostraram que a razão de mistura apropriada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (60% em massa) e  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  foi 20, obtendo combustão estável e impulso específico de 129 s. Adicionalmente, observaram também que o impulso específico depende da vazão mássica dos propelentes pois afeta diretamente a reação de combustão.

### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo, apresenta-se a estratégia de investigação utilizada, uma descrição da bancada experimental e dos equipamentos que foram utilizados. Este projeto foi realizado no Laboratório de Combustão e Catálise Aplicadas - LAC - da Universidade Federal de Santa Catarina no Campus Joinville. A Figura 3.1 ilustra uma visão geral da metodologia proposta neste trabalho.

Figura 3.1 – Fluxograma da metodologia proposta.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

#### 3.1 SÍNTESE DO REATOR CATALÍTICO

A Tabela 3.1 mostra os equipamentos utilizados nas etapas de recobrimento e impregnação no interior do tubo. Ni foi utilizado primeiramente para testes de impregnação, pois é comercialmente mais barato que Pt. Contudo, não foram realizados testes com o reator

impregnado de Ni devido à sua alta temperatura de ativação (DURAO, 2017; PALM, 2018) que acaba sendo inviável para aplicação em propulsão.

Tabela 3.1 – Equipamentos utilizados nos processos de recobrimento e impregnação.

Equipamento	Marca/Modelo	Localização	Características
Balança analítica	Shimadzu ATX224	LAC	Capacidade de 10 mg - 220 g com aproximação de 0,0001 g
Medidor de pH	Tecnal TEC-5	LAC	Faixa de trabalho de pH de 0 a 14, com precisão de 0,01. Termopar de 10 a 60 °C, com precisão de ± 0,4 °C
Agitador magnético	SPLabor SP-160	LAC	Agitação de 0 a 1500 RPM e aquecimento de 0 a 450 °C. Capacidade de 5L
Forno com temperatura controlada	Fortelab FT-1200/H/V	LAC	Programável com diferentes temperaturas, rampas de aquecimento e tempos
Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV-FEG)	JSM-6701F	UDESC	Com emissão de campo (Field Emission Gun - FEG), JEOL

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

### 3.1.1 Preparo da pasta de alumina

A pasta foi preparada usando pó de alumina ( $Al_2O_3$ ) com tamanho de partícula de 0,5  $\mu m$  de diâmetro (empresa Almatís, Alemanha), baseando-se na metodologia de Agrafiotis e Tsetsekou (2000b). A composição de cada pasta está descrita na Tabela 3.2. Primeiramente, a  $Al_2O_3$  e a água foram misturadas e essa solução ficou sob agitação por 1h. Em seguida, o defloculante (silicato de sódio) e o ácido nítrico (dispersante) foram adicionados à solução sob agitação por 2h. Foi necessário manter o pH entre 4,0 e 4,5 para não

alterar a viscosidade do recobrimento (AGRAFIOTIS; TSETSEKOU, 2000b). A pasta foi armazenada sob refrigeração. Para reusá-la após armazenamento, a pasta ficou sob agitação por 1h em temperatura ambiente para garantir a homogeneidade, e o pH era novamente corrigido quando necessário.

Tabela 3.2 – Composições das pastas de alumina (% mássica).

Composto	Pasta de 30%	Pasta de 40%
Alumina (0,5 $\mu\text{m}$ de diâmetro de partícula)	30%	40%
Ácido nítrico (0,1 M)	1%	1%
Silicato de sódio	1%	1%
Água destilada	68%	58%

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

### 3.1.2 Preparo dos tubos de alumina

A Figura 3.2 mostra o tubo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizado como monolito para o catalisador. Os tubos possuíam diâmetro externo e interno de 3,6 mm x 1,8 mm respectivamente, com comprimento de 50 mm. A massa seca média dos tubos foi de  $1,35 \pm 0,05$  g. Os tubos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram obtidos da empresa Tecnicer Cerâmica. Os tubos foram colocados no forno a 110 °C por 1h. Obteve-se a massa seca de cada tubo após resfriamento no dessecador por 15 min e o teor mássico foi calculado pela Equação 3.1.

Figura 3.2 – Tubo cerâmico de alumina.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

### 3.1.3 Preparo do recobrimento interno dos tubos de alumina

A Tabela 3.3 mostra as condições para o recobrimento dos tubos a fim de avaliar a influência da concentração da pasta e o número de etapas de aplicação da pasta no teor mássico e na espessura do recobrimento. Foram testadas quatro condições diferentes: uma, duas e três etapas de aplicação da pasta de 30% e uma etapa com a pasta de 40% para a formação do recobrimento .

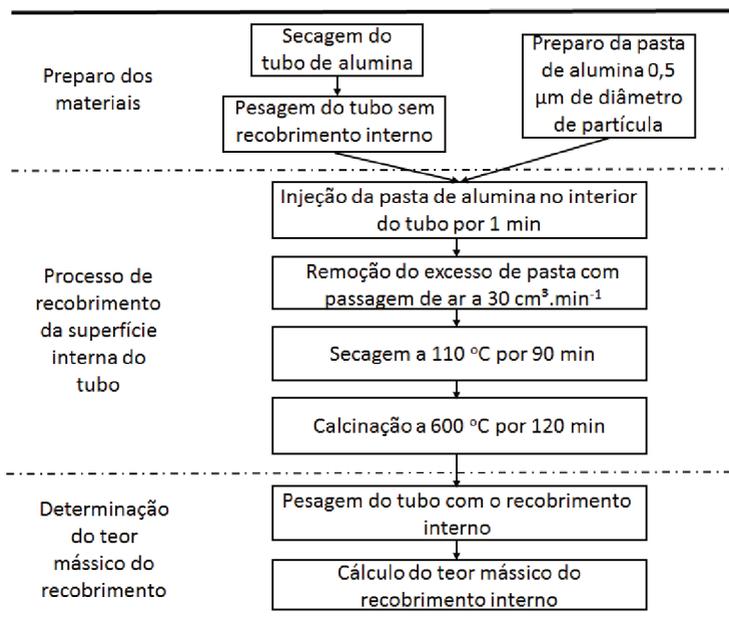
Tabela 3.3 – Condições testadas para revestimento dos tubos de alumina.

<b>Tubo</b>	<b>Concentração da pasta (%)</b>	<b>Etapas de aplicação da pasta</b>
A	30	1
B	40	1
C	30	2
D	30	3

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Figura 3.3 mostra os procedimentos para o recobrimento interno dos tubos de alumina. Primeiramente, uma das extremidades do tubo foi vedada de modo que pudesse ser preenchido através da injeção da pasta de alumina com a devida concentração no interior do tubo por 1 minuto com o uso de uma seringa de volume de 5 mL. Então, a vedação foi retirada e o excesso da pasta remanescente foi removido com a aplicação da passagem de ar com vazão de  $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  durante 1 min. Os tubos foram secos a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  (rampa de aquecimento de  $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) por 1h30 min. O processo foi repetido de acordo com a descrição acima para os tubos que tiveram mais etapas de aplicação da pasta. Então, os tubos foram submetidos ao processo de calcinação a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (rampa de aquecimento de  $6 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) por 2h.

Figura 3.3 – Etapas para o recobrimento interno dos tubos de alumina.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

O teor mássico de recobrimento (%wt) foi calculado a partir da Equação 3.1, onde  $m_{final}$  é a massa do tubo após recobrimento e  $m_{inicial}$  é a massa do tubo antes do recobrimento.

$$\%wt = \frac{m_{final} - m_{inicial}}{m_{inicial}} \quad (3.1)$$

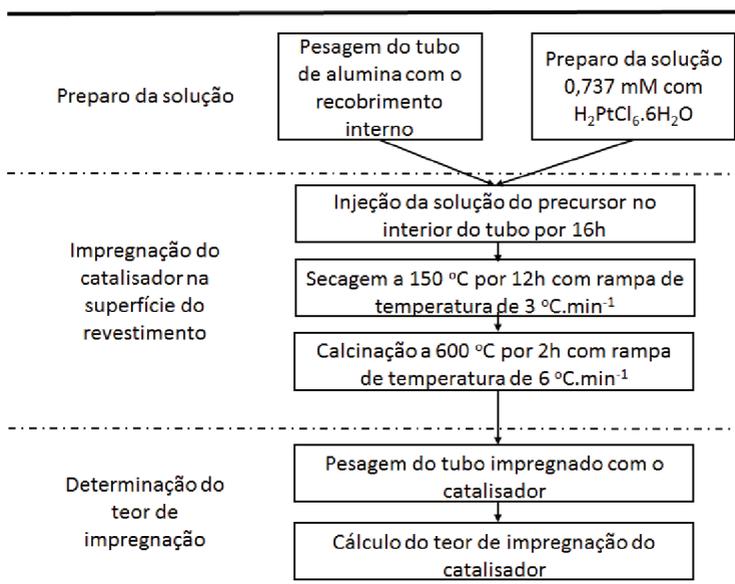
### 3.1.4 Preparo da solução do metal precursor

Solução aquosa de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (97% de pureza, fornecida por VETEC) 2,5 M foi utilizada como precursora do níquel, seguindo metodologia de Duraó (2017) e Palm (2018). Para o cálculo da concentração da solução do precursor de platina, desejou-se 1% (em massa) de platina em relação à massa do recobrimento, baseando-se nas metodologias de McCabe e Mitchell (1983), Souza, Aranda e Schmal (2001) e Schmal et al. (2011). Então, a solução aquosa de

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,737 mM foi utilizada como precursora da platina.

Após o tratamento dos tubos conforme descrito na seção 3.1.2, foi iniciada a etapa de impregnação do metal catalisador. Esta etapa é descrita na Figura 3.4. Os tubos com recobrimento interno foram preenchidos com as soluções dos seus respectivos metais precursores por 16h. Então, o excesso das soluções foi retirado e as amostras foram submetidas à secagem por 12h a 150 °C (com rampa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup>) e calcinação por 2h a 600°C (rampa de aquecimento de 6 °C.min<sup>-1</sup>).

Figura 3.4 – Etapas para a impregnação do catalisador no recobrimento interno dos tubos de alumina.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

## 3.2 CARACTERIZAÇÕES

### 3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da morfologia do recobrimento e da impregnação do metal, e a estimativa da espessura do recobrimento foi realizada utilizando MEV. A microscopia eletrônica tem dois principais componentes: uma coluna de elétrons e o computador de controle. A coluna de elétrons consiste em um canhão de elétrons e duas ou mais lentes, podendo influenciar no caminho dos elétrons através do tubo de evacuação. A base da coluna geralmente é operada em vácuo a  $10^{-1}$  Pa. O computador de controle consiste numa tela de visualização LCD e teclado que controlam o feixe de elétrons, mantendo uma alta resolução na ampliação da imagem. O princípio de operação do MEV é a interação entre o feixe primário de elétrons e a superfície da amostra, gerando imagens que podem revelar a morfologia da superfície (REIMER, 2013; SCHMAL, 2016).

### 3.2.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS)

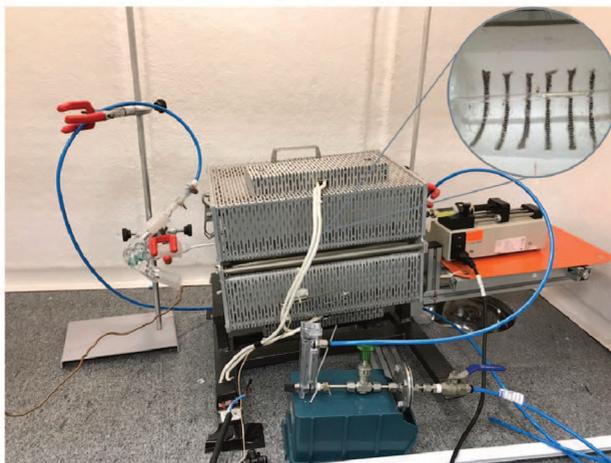
As análises em EDS foram realizadas para identificar a composição química da superfície impregnada com o catalisador. No gráfico obtido é possível observar os picos relativos aos elementos presentes na área em análise (em keV) devido aos raios-X característicos gerados entre a interação amostra e feixe, fornecendo o número de fótons recebidos (SCHMAL, 2016; REIMER, 2013; GOLDSTEIN et al., 2017).

## 3.3 TESTES DE DESEMPENHO DO MICRORREATOR

### 3.3.1 Bancada experimental

A Figura 3.5 apresenta a bancada experimental para os testes do microrreator.

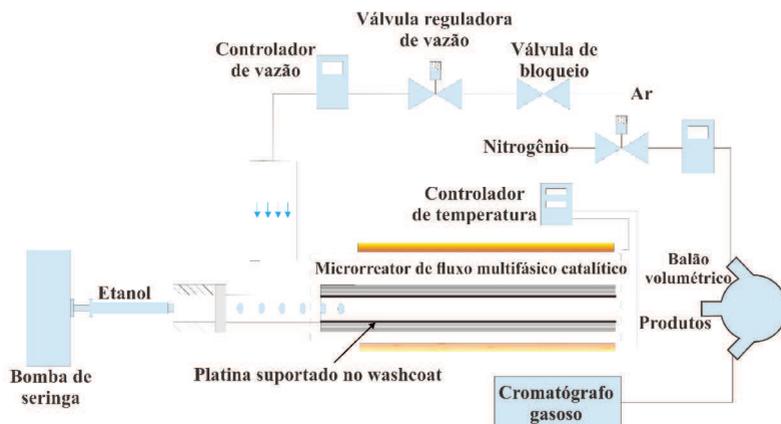
Figura 3.5 – Estrutura utilizada para testes do microrreator.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

A Figura 3.6 apresenta o desenho esquemático da bancada experimental. O tubo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  devidamente recoberto e impregnado foi inserido no tubo de quartzo (que serviu como suporte dentro do forno).

Figura 3.6 – Desenho representativo da bancada experimental.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

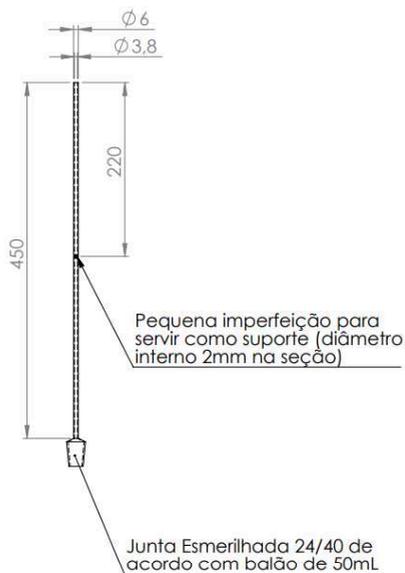
A vazão dos combustíveis foi controlada através de uma bomba de seringa enquanto que a dos demais gases por medidores de vazão. Os detalhes dos equipamentos utilizados neste trabalho encontram-se na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Descrição dos equipamentos utilizados neste trabalho.

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Descrição</b>
Medidores de vazão	Alicat Scientific, Inc	Um medidor de vazão para controlar a vazão de diluição de N <sub>2</sub> na saída do reator (M-10SLPM-D)
	Dwyer	Um medidor de vazão analógico para controlar as vazões de N <sub>2</sub> /ar/H <sub>2</sub> (Modelo RMA-11-SSV)
Forno	Fortelab Ind. de Fornos Elétricos Ltda - ME	Programável com diferentes temperaturas e tempos.
Reator	Fabricado internamente	Tubo de quartzo conforme Figura 3.7
Bomba de seringa	Cole-Parmer 78-9100C	Capacidade para uma seringa de 10 µL - 60 mL e com vazões volumétricas entre 0,0033 µL.min <sup>-1</sup> - 8,33 mL.min <sup>-1</sup> .
Seringa	Agilent	Seringa com volume de 10 mL e diâmetro interno de 14,1 mm
Tubo de alumina	Tecnicer Cerâmica	Tubo de quartzo produzido com impregnação de Pt no interior do tubo de alumina (99% de pureza)
Balão volumétrico	Fabricado internamente	Balão volumétrico de vidro com esferas de vidro no seu interior, para facilitar a troca de calor do fluxo de saída e evitar que produtos reajam no tubo de cobre antes de chegar no CG
Cromatógrafo gasoso (CG)	PerkinElmer	Cromatógrafo gasoso onde os produtos são analisados (PerkinElmer Clarus 580 GC)

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Figura 3.7 – Desenho representativo do tubo de quartzo utilizado como suporte para o microrreator.

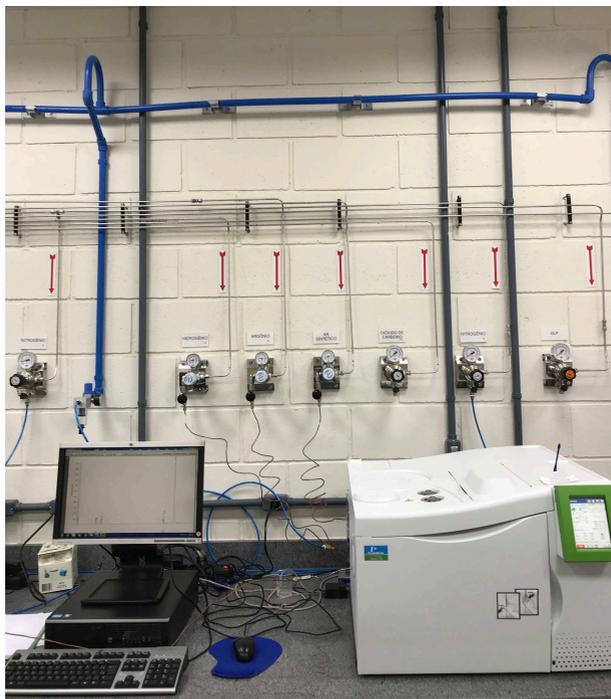


Fonte: elaborado pelo autor (2018).

### 3.3.2 Método cromatográfico

Os produtos da reação foram direcionados a um balão de três bocas, onde foram diluídos em  $N_2$  na razão 1:3, de modo a resfriar a amostra para que não reagisse com o tubo de cobre e para que ficasse dentro do espectro de detecção do CG (Figura 3.5). Uma alíquota dos produtos de cada reação foi enviada através de um tubo de cobre ao CG (Figura 3.8), equipado com detectores descritos na Tabela 3.5 e com colunas cromatográficas especificadas na Tabela 3.6.

Figura 3.8 – Cromatógrafo gasoso equipado com FID e TCD.



Fonte: elaborado pelo autor(2018).

Tabela 3.5 – Detectores equipados no cromatógrafo gasoso.

Detector	Compostos detectados
Detector de Condutividade Térmica (TCD)	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e N <sub>2</sub>
Detector por Ionização de Chama (FID)	Compostos orgânicos

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela 3.6 – Colunas cromatográficas que foram utilizadas nos experimentos.

Coluna	Marca	Comprimento	Diâmetro interno
RT-U-BOND	Restek	30 m	0,53 mm
Elite-GC GS MOLESIEVE	Restek	30 m	0,53 mm

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Amostras das espécies detectáveis das reações foram utilizadas para a calibração do método. A Tabela 3.7 descreve os compostos químicos utilizados na calibração do CG e nos testes.

Tabela 3.7 – Compostos químicos utilizados na calibração do cromatógrafo gasoso e nos testes.

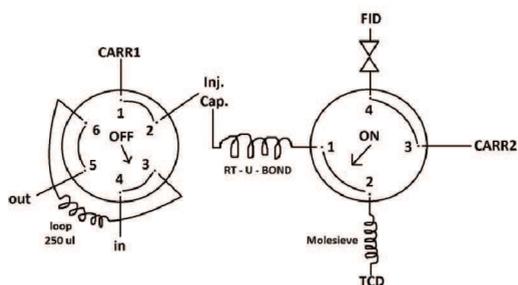
Composição	Estado físico	Marca	Utilização
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 5,03% (mol) Q.S.	Gás	Air Liquide	Redução da platina
N <sub>2</sub>	Gás	Air Liquide	Diluição
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 499 μmol/mol CO 509 μmol/mol C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 503 μmol/mol			
H <sub>2</sub> 485 μmol/mol CO <sub>2</sub> 507 μmol/mol CH <sub>4</sub> 506 μmol/mol	Gás	Air Liquide	Calibração do CG
Argônio 5.0	Gás	Air Liquide	Gás de arraste do CG
Ar sintético 5.0	Gás	Air Liquide	Ar fornecido ao FID
Etanol (99,3%)	Líquido	Quimidrol	Calibração do CG e usado como combustível nos testes
H <sub>2</sub> ONU 1049	Gás	Air Liquide	Gás fornecido ao FID
Acetona 2000 μg/mL em metanol e água (90:10)	Líquido	Supelco	Calibração do CG
Acetaldeído 1000μg/mL em água	Líquido	-	Calibração do CG

Fonte: elaborado pelo autor.

O método cromatográfico foi calibrado para detecção dos produtos da combustão do etanol. A Figura 3.9 representa as válvulas

presentes no CG. Uma amostra de 250  $\mu\text{L}$  foi coletada dentro do loop da válvula 3 (V3) e então injetada na coluna RT-U-BOND. Gases com baixo tempo de retenção nesta coluna passaram através dela direto para a coluna Molesieve onde foram separados. Todos os gases detectáveis pelo TCD passaram após 93s e então a válvula 2 (V2) foi desativada, direcionando os gases remanescentes para o FID. O injetor foi mantido a 100  $^{\circ}\text{C}$  utilizando 8  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de Argônio (Ar) como gás de arraste. TCD foi mantido a 120  $^{\circ}\text{C}$  e FID foi alimentado com 45  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  para manter a chama em 380  $^{\circ}\text{C}$ .

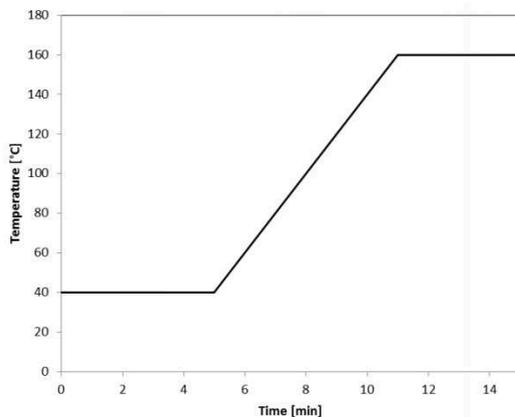
Figura 3.9 – Representação do sistema de válvulas dentro do CG.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Figura 3.10 representa a curva da temperatura programada para a análise no CG.

Figura 3.10 – Temperatura programada para análise no CG.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

As espécies detectadas e calibradas, a partir da amostragem do loop de 250  $\mu\text{L}$ , com seus respectivos tempos de retenção nas colunas encontram-se na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Compostos detectados no CG com respectivo tempo de retenção na alíquota de 250  $\mu\text{L}$  de amostra.

Composto	Tempo de retenção (min)	Detector
Monóxido de carbono (CO)	1,60	FID
Metano (CH <sub>4</sub> )	1,65	FID
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	2,20	FID
Eteno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	2,40	FID
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	2,59	FID
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	9,43	FID
Acetaldeído (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	10,04	FID
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	11,22	FID
Acetona (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	12,17	FID
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	2,62	TCD
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	3,03	TCD
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	4,01	TCD

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Contudo, o *loop* de amostragem de 250  $\mu\text{L}$  foi substituído pelo de 2000  $\mu\text{L}$  com objetivo de reduzir as incertezas experimentais. O sistema de válvulas demonstrado na Figura 3.9 não pode ser utilizado e, com isso, o método cromatográfico necessitou ser recalibrado novamente em dois novos métodos, um para cada detector separadamente. Consequentemente, os tempos de retenção foram diferentes e estão demonstrados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Compostos detectados no CG com respectivo tempo de retenção na alíquota de 2000  $\mu\text{L}$  de amostra.

Composto	Tempo de retenção (min)	Detector
Monóxido de carbono (CO)	2,11	FID
Metano (CH <sub>4</sub> )	2,17	FID
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	2,74	FID
Eteno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	2,86	FID
Etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	3,03	FID
Metanol (CH <sub>3</sub> OH)	9,89	FID
Acetaldeído (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	10,15	FID
Etanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	11,28	FID
Acetona (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	12,12	FID
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	2,66	TCD
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	3,17	TCD
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	4,14	TCD

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

### 3.3.3 Procedimento experimental do microrreator

Os parâmetros dos testes utilizados se encontram na Tabela 3.10. Os testes catalíticos foram realizados em duplicata. Testes em branco foram realizados com recobrimento e sem impregnação do catalisador para observar o efeito do suporte na atividade catalítica. As frações molares e a conversão de etanol foram analisadas por estarem relacionadas à temperatura de ignição do etanol e pelo uso no cálculo dos parâmetros de performance de propulsão. A água e o ácido acético não foram considerados na fração molar dos produtos pelo fato de não poderem ser detectados pelo método cromatográfico explicado na

subseção 3.3.2. A conversão de etanol foi calculada pela Equação 3.2, onde  $n_{et, entrada}$  é o número de mols de etanol antes da reação e  $n_{et, saída}$  é o número de mols de etanol após a reação.

$$X_{etanol} = \frac{n_{et, entrada} - n_{et, saída}}{n_{et, entrada}} \quad (3.2)$$

Tabela 3.10 – Condições experimentais testadas.

Razão de equivalência	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1,1	8 testes (180, 225, 274, 298, 321, 345, 366 e 475 °C)	4 testes (180, 274, 366 e 475 °C)
1,6	8 testes (180, 225, 274, 298, 321, 345, 366 e 475 °C)	4 testes (180, 274, 366 e 475 °C)
2,5	8 testes (180, 225, 274, 298, 321, 345, 366 e 475 °C)	4 testes (180, 274, 366 e 475 °C)

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

O catalisador impregnado na superfície interna do tubo foi reduzido com uma vazão de 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> de 5% H<sub>2</sub> diluído em N<sub>2</sub> a 500 °C por 1h antes da reação catalítica. Então, 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> foi acionado até o forno atingir a devida temperatura de reação para remover o H<sub>2</sub> remanescente no tubo. Após atingida a temperatura, deixou-se mais 10 min com o objetivo de estabilização térmica.

A Tabela 3.11 apresenta as vazões de ar e etanol para cada condição testada.

Tabela 3.11 – Vazões utilizadas para cada teste.

Razão de equivalência ( $\phi$ )	Ar seco (cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> )	comprimido	Etanol (cm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )
1,1	100		1,1
1,6	100		1,6
2,5	100		2,6

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Após cada teste, o tubo foi submetido ao processo de regeneração com uma vazão de  $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  de ar por 90 min de modo a remover qualquer acúmulo de carbono na superfície do catalisador que pudesse desativá-lo. Adicionalmente, cada teste foi realizado em duplicata de modo a reduzir as incertezas.

### 3.3.4 Cálculo dos parâmetros de performance

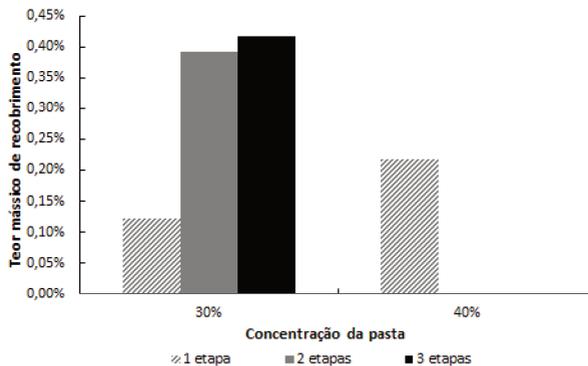
Os parâmetros de performance foram calculados de acordo com as equações da seção 2.3, baseando-se nas composições obtidas através do CG e nas temperaturas medidas com o termopar. As hipóteses de motor foguete ideal na seção 2.2 foram assumidas. Adicionalmente, o fluxo mássico de cada condição foi mantido como constante. A pressão da câmara de combustão foi assumida como 1,136 atm, seguindo o trabalho de Boyarko, Sung e Schneider (2005). Estimada a velocidade de jato, determinou-se o empuxo e o impulso específico conforme Equações 2.1 e 2.3.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ANÁLISE DO RECOBRIMENTO COM ALUMINA

A camada de recobrimento foi examinada para avaliar a espessura e a morfologia. O teor mássico (%wt) foi calculado conforme a Equação 3.1. A Figura 4.1 mostra o teor mássico obtido de acordo com cada condição avaliada da Tabela (3.3). Observou-se que o teor mássico foi maior a cada nova etapa para o recobrimento, obtendo maior teor mássico com a aplicação da pasta de 40% do que a de 30%. Contudo, não se pode concluir que maior teor mássico resulta numa melhor dispersão da pasta sobre a superfície, gerando uma camada homogênea.

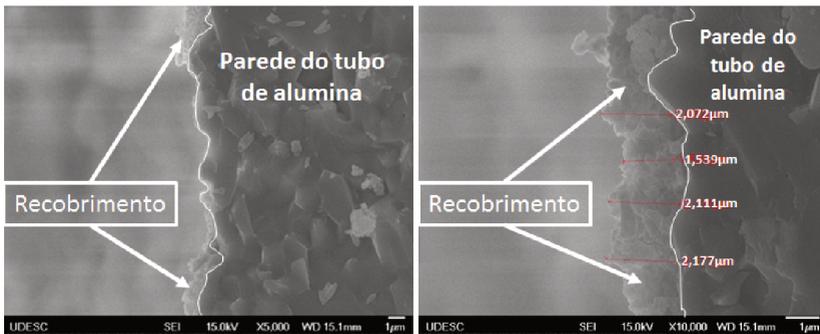
Figura 4.1 – Teor mássico após recobrimento com alumina.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Microscopias eletrônicas de fragmentos de tubos com apenas uma etapa de aplicação da pasta de 30% (Figura 4.2) e pasta de 40% (Figura 4.3), ambos sem impregnação de catalisador, mostraram que a camada de recobrimento foi mais homogênea na pasta de 30% do que 40% na região em análise. A espessura média com uma etapa de aplicação da pasta de 40% foi de  $2,79 \pm 0,29 \mu\text{m}$  enquanto que na de 30% obteve-se  $2,11 \pm 0,07 \mu\text{m}$ , ambas com seis medições em diferentes áreas. Pakdehi et al. (2015) relataram que não houve diferença na

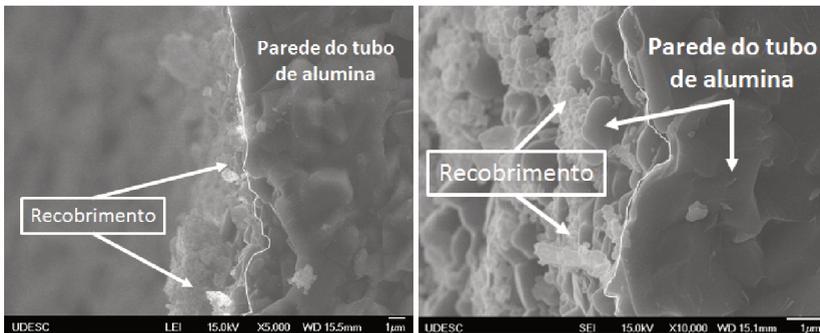
Figura 4.2 – Microscopias do tubo com aplicação de uma camada de recobrimento da pasta de 30% em uma etapa.



(a) Aproximação de 5.000x.

(b) Aproximação de 10.000x.

Figura 4.3 – Microscopias do tubo com aplicação de uma camada de revestimento da pasta de 40% em uma etapa.



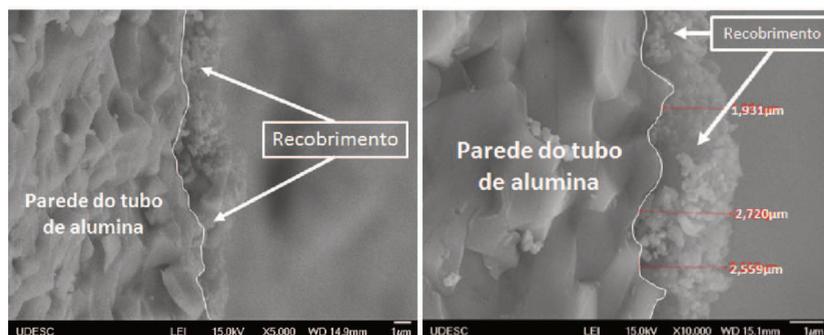
(a) Aproximação de 5.000x.

(b) Aproximação de 10.000x.

homogeneidade do recobrimento de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com concentração de até 30% em massa. Contudo, pastas com concentrações acima de 30% possuíam viscosidade maior e causaram rachaduras, tornando o recobrimento não uniforme na superfície.

Figura 4.4 apresenta imagens de MEV do fragmento do tubo com recobrimento realizado em duas etapas com a pasta de concentração de 30%. Observa-se que houve um recobrimento de alumina homogêneo

Figura 4.4 – Microscopias do tubo com aplicação de uma camada de recobrimento da pasta de 30% em duas etapas.



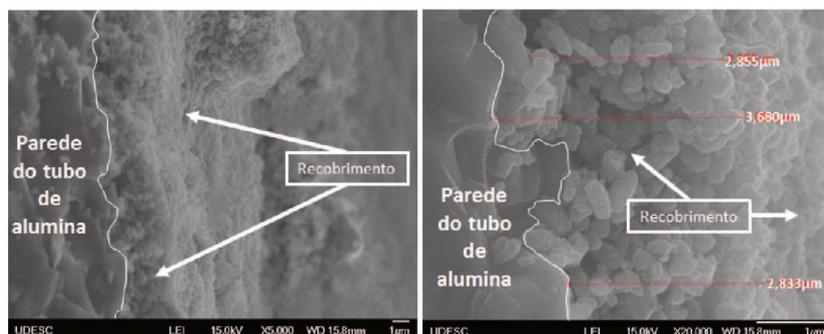
(a) Aproximação de 5.000x.

(b) Aproximação de 10.000x.

na superfície da região em análise do suporte, com uma espessura média de  $2,16 \pm 0,28 \mu\text{m}$  a partir de seis medições em diferentes áreas.

Figura 4.5 apresenta microscopias eletrônicas do tubo que teve três etapas de recobrimento com pasta de 30%, obtendo uma espessura média de  $3,16 \pm 0,36 \mu\text{m}$  a partir de quatro medições em diferentes áreas.

Figura 4.5 – Microscopias do tubo com aplicação de uma camada de recobrimento da pasta de 30% em três etapas.



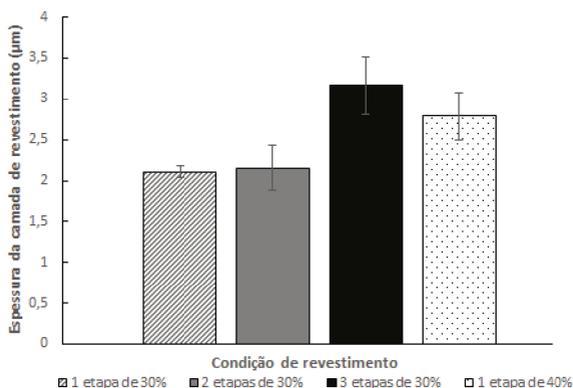
(a) Aproximação de 5.000x.

(b) Aproximação de 20.000x.

Partindo das figuras anteriores, foi observado que maiores etapas de aplicações resultaram em maiores espessuras da camada de recobrimento, observado também por Mogalicherla e Kunzru (2010). Esta observação corrobora com o estudo de Agrafiotis e Tsetsekou (2000a), o qual definem essa adesão da pasta no suporte por mecanismos mecânicos como “ancoragem”. Este mecanismo de adesão das camadas de recobrimento depende do quão bem as partículas foram depositadas e interligadas entre si, pois essa interligação nas irregularidades da superfície do suporte e entre as próprias partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podem justificar o preenchimento da pasta em alguns espaços que antes estavam vazios, tornando a superfície mais homogênea.

Figura 4.6 apresenta a espessura da camada de recobrimento para cada condição analisada. Observou-se que a espessura foi maior a medida que se realizava uma nova etapa de aplicação da pasta para a formação da camada de recobrimento, onde o teor mássico foi diretamente proporcional à cada nova etapa. Palm (2018) também observou que as espessuras dos recobrimentos com três etapas de aplicação da pasta de 30% e com uma aplicação da pasta de 40% obtiveram espessuras muito próximas.

Figura 4.6 – Espessura da camada de revestimento para cada condição analisada.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

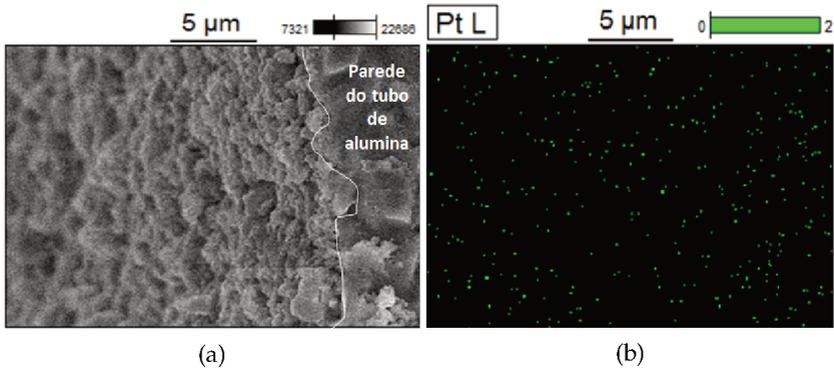
## 4.2 IMPREGNAÇÃO DA PLATINA

A Figura 4.7 apresenta a microscopia eletrônica da superfície interna do tubo (Figura 4.7a) e a sua dispersão ao longo desta região numa análise realizada em EDS (Figura 4.7b). Diferentemente da impregnação do níquel, onde foi utilizada uma solução concentrada de precursor e foram observadas rachaduras, na superfície impregnada de platina não foi observada a presença de rachaduras. A fração mássica de platina na superfície foi de 0,81% com um erro de  $\pm 0,18\%$ , valor próximo ao desejado na impregnação do catalisador em relação à massa de recobrimento.

## 4.3 TESTES CATALÍTICOS

Os resultados dos testes catalíticos serão apresentados a seguir. Primeiramente, a temperatura dentro do reator foi verificada antes e após a reação. Posteriormente, observou-se o efeito da razão de equivalência no microrreator nas frações molares dos produtos de saída. Esta informação foi importante para obtenção de dados como massa molar e calor específico médio da mistura, pois são

Figura 4.7 – MEV e EDS do tubo com duas imersões na pasta de 30% com impregnação de platina.



fundamentais para a estimativa dos parâmetros de performance aeroespaciais. Então, discutiu-se os possíveis mecanismos de reação que poderiam estar envolvidos em cada condição de reação. Por fim, calculou-se os parâmetros de performance aeroespaciais e foi analisado o impacto da razão combustível-oxidante no meio reacional. Água e ácido acético não foram contabilizadas nas frações molares conforme explicado na subseção 3.3.3.

#### 4.3.1 Temperatura dentro do reator

A Tabela 4.1 apresenta a relação entre a temperatura programada no forno e as temperaturas efetivas dentro do tubo antes e após cada reação. Um termopar do tipo K foi inserido na saída do tubo de alumina para mensurar as temperaturas.

Tabela 4.1 – Temperaturas programada e efetivas dentro do tubo antes e após cada reação.

Temperatura programada no forno (°C)	Temperatura antes da reação (°C)	Temperatura após reação (°C)		
		$\phi=1,1$	$\phi=1,6$	$\phi=2,5$
200	180	186	185	185
250	225	258	236	235
300	274	303	285	285
325	298	316	308	308
350	321	342	343	335
375	345	361	362	354
400	366	380	381	374

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

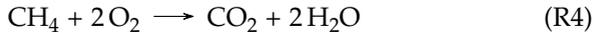
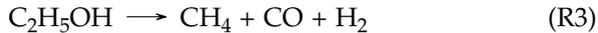
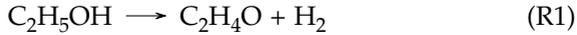
Como pode ser observado na Tabela 4.1, a temperatura dentro do reator antes da reação foi em média aproximadamente  $27 \pm 3$  °C menor do que a temperatura programada no forno. Desta forma, todas as temperaturas foram corrigidas nas Figuras a seguir. Adicionalmente, observou-se que as temperaturas após as reações foram maiores do que antes de iniciá-las, o que era esperado por se tratarem de reações exotérmicas.

#### 4.3.2 Efeito da razão de equivalência

A análise do efeito da razão de equivalência no desempenho do microrreator foi realizada comparando três condições: próxima ao estequiométrico ( $\phi=1,1$ ) e rico em combustível ( $\phi=1,6$  e  $2,5$ ). A escolha destes três valores ocorreu devido à explicação de Sutton e Biblarz (2016) em que sistemas de propulsão não operam em proporção estequiométrica, mas sim em condições ricas em combustível ( $\phi>1$ ) pelo fato de que moléculas mais leves permanecem sem reagir, diminuindo a massa molar média da mistura e consequentemente aumentando o impulso específico.

As Reações R1, R2, R3 e R4 representam as reações químicas que serão discutidas posteriormente. A Figura 4.8 apresenta as conversões

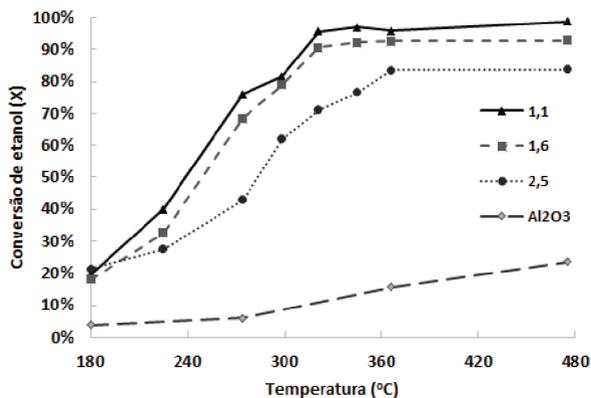
de etanol para cada condição analisada. Na condição do branco (com o revestimento de alumina sem catalisador), observou-se que a conversão de etanol chegou a 23%, entretanto, essa conversão representou basicamente a desidrogenação do etanol que ocorreu na superfície do revestimento de alumina, formando acetaldeído ( $C_2H_4O$ ) (Reação R1). McCabe e Mitchell (1983) também utilizaram  $Al_2O_3$  como suporte e observaram um aumento gradual da conversão de etanol com o aumento da temperatura, atingindo um máximo de 20% em temperaturas próximas de 500 °C.



Quando avaliada a conversão de etanol na platina, observou-se que a condição próxima à estequiométrica atingiu 96% de conversão a partir de 321 °C enquanto que  $\phi=1,6$  e 2,5 atingiram uma conversão máxima de 93% e 83% nas temperaturas de 345 e 366 °C, respectivamente. Para esses dois últimos casos, o fato de ter etanol em excesso fez com que parte permanecesse sem reagir, atingindo uma conversão mais baixa do que comparada à  $\phi=1,1$ .

O  $C_2H_4O$  foi um dos principais componentes produzidos, atingindo fração molar máxima de quase 9,5% aos 330 °C para  $\phi=2,5$  (Figura 4.9). Schmal et al. (2011) mostram que a produção de acetaldeído é uma etapa intermediária do mecanismo de reação

Figura 4.8 – Conversão de etanol para cada condição em estudo.



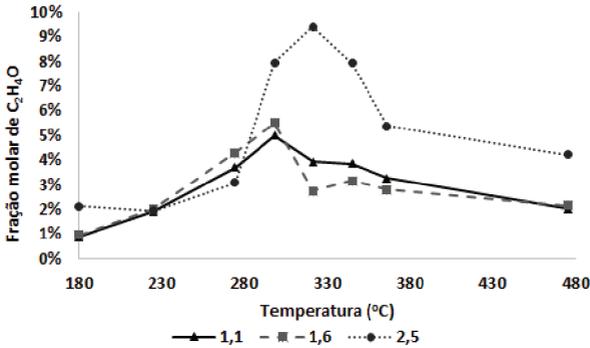
Fonte: elaborado pelo autor (2018).

primária do etanol em Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eles ressaltam também que embora a alumina seja um suporte considerado ácido que acaba favorecendo a desidratação, o oxigênio acaba favorecendo a formação de compostos oxigenados. É importante ressaltar também que o ácido acético provavelmente também foi formado pois foi destacado em trabalhos de Schmal et al. (2011) e Mattos e Noronha (2005). Entretanto, assim como no trabalho de McCabe e Mitchell (1983), não foi possível detectá-lo com o método cromatográfico utilizado.

A Figura 4.10 apresenta as frações molares do CO<sub>2</sub> encontradas nas três condições estudadas. Foi possível observar que o excesso de combustível desfavoreceu a formação de CO<sub>2</sub> devido à limitação de O<sub>2</sub>, formando CO (Figura 4.11). Contudo, era esperado que a formação de CO<sub>2</sub> fosse maior na razão de equivalência próxima à estequiométrica do que nas demais, conforme observado por Schmal et al. (2011). McCabe e Mitchell (1983) testaram a variação da concentração de oxigênio e observaram que o único efeito foi deslocar as curvas de produção de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O e CO<sub>2</sub> para temperaturas mais baixas com o aumento da concentração de oxigênio, o mesmo observado nas Figuras 4.9 e 4.10.

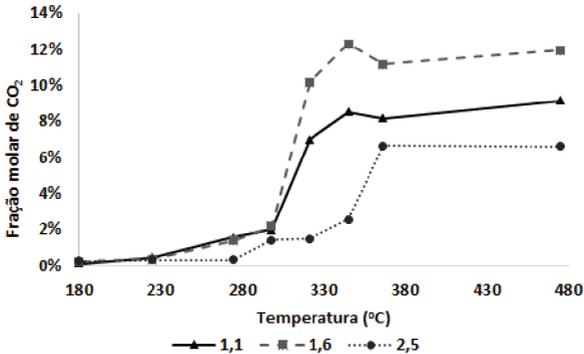
A formação de CO pode estar associada também a partir da

Figura 4.9 – Frações molares do acetaldeído das três condições avaliadas.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Figura 4.10 – Frações molares do dióxido de carbono das três condições avaliadas.

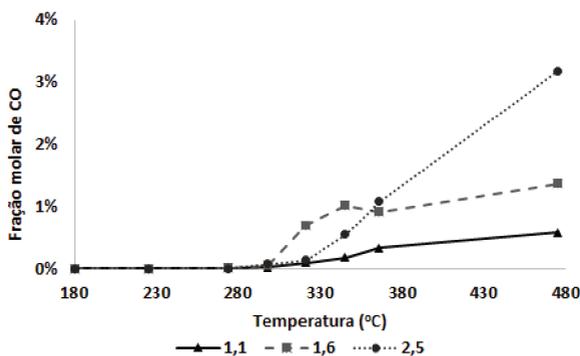


Fonte: elaborado pelo autor (2018).

decomposição do etanol, conforme Reação R3, formando também  $CH_4$  e  $H_2$  (SCHMAL et al., 2011; BUDHI et al., 2015). Observou-se que tanto a formação de  $CH_4$  quanto a de  $CO$  foi maior em composições mais ricas em combustível do que na próxima ao estequiométrico. Entretanto, a fração molar máxima encontrada de  $H_2$  foi de aproximadamente 1%, valor baixo devido à oxidação do hidrogênio

resultando em  $H_2O$ , não detectável no método cromatográfico em estudo.

Figura 4.11 – Frações molares do monóxido de carbono das três condições avaliadas.

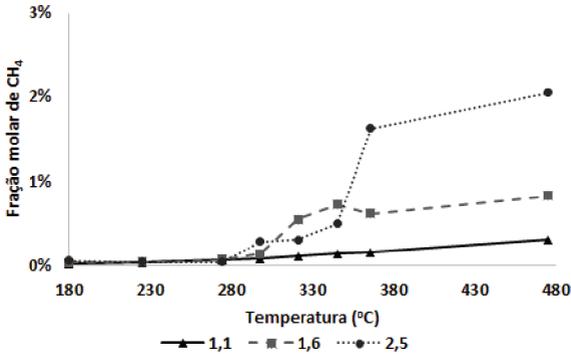


Fonte: elaborado pelo autor (2018).

A redução das frações molares de  $C_2H_4O$  pode estar associada à decomposição dele mesmo, formando  $CH_4$  e  $CO$  (Reação R2). É possível observar na Figura 4.12 que a formação de metano aumentou a partir dos 330 °C, coincidindo com a redução das frações molares do  $C_2H_4O$  das três razões de equivalência avaliadas (Figura 4.9).

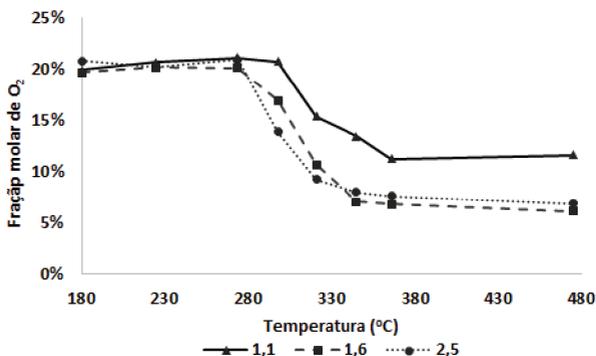
Na Figura 4.12 observa-se que composições mais próximas à estequiométrica não tenderam a formar  $CH_4$ , mas sim compostos oxigenados como  $CO_2$ .

Figura 4.12 – Frações molares do metano das três condições avaliadas.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

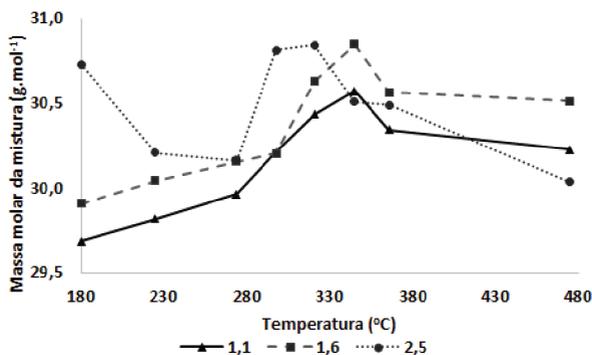
Figura 4.13 mostra o consumo de  $\text{O}_2$  nas três condições avaliadas. Observou-se que o consumo de oxigênio foi maior nas condições mais ricas em combustível. Schmal et al. (2011) sugerem no mecanismo de reação do etanol na platina que o oxigênio auxilia na formação do composto intermediário ácido acético. Adicionalmente, parte do  $\text{O}_2$  auxiliou na formação de  $\text{CO}_2$  através da oxidação do  $\text{CO}$  formado a partir da decomposição do  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e do  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , e na formação de  $\text{H}_2\text{O}$  através da oxidação do  $\text{CH}_4$  conforme Reação R4. Entretanto, o consumo total de  $\text{O}_2$  era esperado por se tratar de três condições ricas em combustível. Desta forma, observou-se que a mistura dentro da câmara de combustão pode não ter sido homogênea ou houve um possível vazamento no sistema de amostragem nas análises de TCD. Portanto, parte do  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e do  $\text{O}_2$  permaneceram sem reagir caso a mistura tenha sido não-homogênea, obtendo grande parte da conversão do etanol através da sua decomposição, conforme mostrado nas Reações R1 e R3.

Figura 4.13 – Fração molar de O<sub>2</sub> nas três condições avaliadas.

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Figura 4.14 apresenta as frações molares das misturas das três razões de equivalência analisadas, não levando em conta a diluição realizada no balão de três bocas na saída do reator. Observou-se que composições ricas em combustível próximas ao estequiométrico tenderam a formar compostos oxigenados mais pesados em temperaturas acima de 300 °C , como o CO<sub>2</sub>. Adicionalmente, observou-se que a massa molar da mistura praticamente não teve variação expressiva devido à grande quantidade de N<sub>2</sub> na composição do ar.

Figura 4.14 – Massa molar da mistura nas três condições avaliadas.

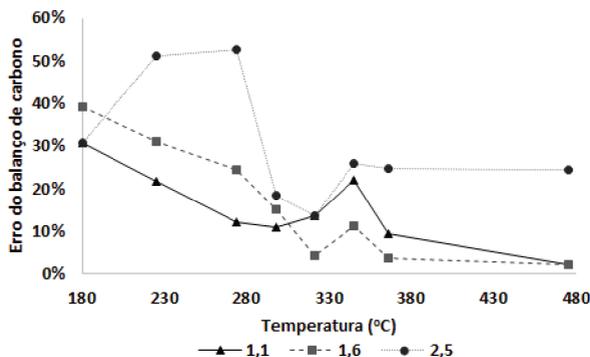


Fonte: elaborado pelo autor (2018).

### 4.3.3 Erros do balanço de carbono

A Figura 4.15 apresenta os erros do balanço de carbono dos testes realizados com as três razões de equivalência. Observou-se que até 300 °C os erros de balanço de carbono foram mais elevados nas condições mais concentradas, chegando a 53% na condição em que a razão de equivalência foi 2,5. Isso pode ser explicado devido à perda de etanol e acetaldeído pela condensação observada na saída do reator. Adicionalmente, a oxidação parcial dos produtos da catálise pode ter formado ácido acético e outros produtos não detectáveis no método cromatográfico utilizado. Todos estes fatores corroboram com o trabalho de McCabe e Mitchell (1983) que também não obtiveram baixos erros no balanço de carbono, e também aos trabalhos de Schmal et al. (2011) e Mattos e Noronha (2005) que relataram a presença de ácido acético através da oxidação do etanol em Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Adicionalmente, a incerteza na vazão de alimentação de ar e na calibração do CG podem ter contribuído no erro do balanço.

Figura 4.15 – Erro do balanço de carbono nas três condições avaliadas.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

#### 4.4 ESTIMATIVA DOS PARÂMETROS DE PERFORMANCE DE PROPULSÃO

A partir das frações molares encontradas para cada condição, calculou-se o calor específico a pressão constante ( $Cp_{mix}$ ) e a massa molar ( $MW_{mix}$ ) de cada mistura (Tabela 4.2), de acordo com as Equações 2.6 e 2.7, respectivamente. As temperaturas mostradas na Tabela 4.2 são as temperaturas medidas antes da reação, apenas para mostrar a relação da temperatura programada no forno e suas respectivas propriedades das misturas. Para o cálculo dessas propriedades foram utilizadas as devidas temperaturas medidas dentro do reator após cada reação, conforme mostrado na Tabela 4.1. Observou-se que tanto o  $Cp_{mix}$  quanto a  $MW_{mix}$  das misturas foram fortemente impactadas devido à grande fração molar de  $N_2$  presente na composição do ar, não havendo uma variação brusca de ambas propriedades.

A partir dos valores de  $Cp_{mix}$  da Tabela 4.2, os valores de  $k$  foram calculados através da Equação 2.5 e estão demonstrados na Tabela 4.3. Novamente, observou-se que os valores são muito próximos uns dos outros devido à presença expressiva de  $N_2$  na composição. O valor de  $k$  teórico para o  $N_2$  é de 1,40 na temperatura ambiente, não sofrendo

Tabela 4.2 – Calor específico ( $Cp_{mix}$ ) da mistura para cada condição analisada.

T (°C)	$Cp_{mix}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )		
	$\phi = 1,1$	$\phi = 1,6$	$\phi = 2,5$
180	32,58	33,31	35,79
225	33,53	34,51	35,19
274	33,84	34,81	35,39
298	34,71	35,31	38,37
321	34,33	34,93	39,47
345	34,66	35,71	38,28
366	34,51	35,33	37,40

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

muita variação em temperaturas mais elevadas (SUTTON; BIBLARZ, 2016).

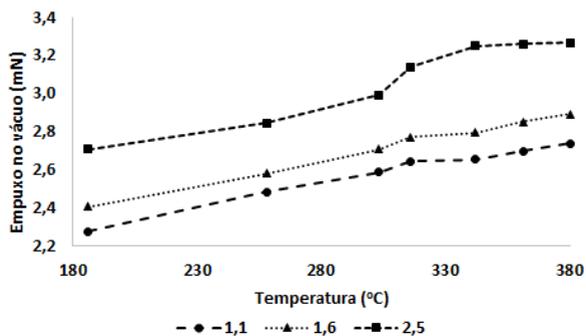
Tabela 4.3 – Razão dos calores específicos (k) para cada condição analisada.

T (°C)	k		
	$\phi = 1,1$	$\phi = 1,6$	$\phi = 2,5$
180	1,34	1,33	1,30
225	1,33	1,32	1,31
274	1,33	1,31	1,31
298	1,31	1,31	1,28
321	1,32	1,31	1,27
345	1,32	1,30	1,28
366	1,32	1,31	1,29

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Empuxo e impulso específico foram calculados considerando expansão ótima no vácuo (Figuras 4.16 e 4.17) pelas Equações 2.2 e 2.3. O empuxo foi abaixo do esperado devido à grande presença de N<sub>2</sub> inerte durante a reação, fazendo com que a temperatura não se elevasse tanto quanto à O<sub>2</sub> puro ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MATSUSHIMA et al., 2016), sendo que o empuxo é diretamente proporcional à temperatura da câmara de combustão.

Figura 4.16 – Empuxo no vácuo estimado com os dados obtidos experimentalmente.

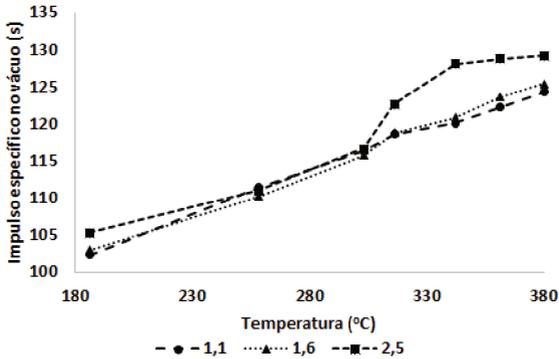


Fonte: elaborado pelo autor (2018).

O impulso específico máximo ideal encontrado foi de 129 s para a condição de  $\phi=2,5$ , visto que nos trabalhos de Matsushima et al. (2016), Gottmann et al. (2015) e Scharlemann (2007) onde usaram etanol como propelente e  $O_2$  puro ou  $H_2O_2$  como oxidante, encontraram valores de 129 s, 224 s e 330 s, respectivamente. Adicionalmente, Luca et al. (2016) apresentaram o impulso específico ideal no vácuo para várias combinações de propelentes para diferentes razões de misturas e mostraram que etanol-LOX atingiu aproximadamente 350 s enquanto que 90%  $H_2O_2$ -etanol alcançou algo próximo de 311 s. Quando calculado o impulso específico teórico assumindo equilíbrio químico a pressão e entalpia constantes com temperatura inicial de 25 °C, obteve-se impulsos específicos de 267 s, 249 s e 218 s para  $\phi = 1,1$ ,  $\phi = 1,6$  e  $\phi = 2,5$ , respectivamente, assumindo as mesmas condições dos cálculos dos parâmetros com os dados experimentais. Desta forma, o valor encontrado com os dados experimentais foi muito abaixo do teórico. Além disso, era esperado que a condição mais próxima à estequiométrica atingisse valor máximo devido às moléculas mais leves que permaneceram sem reagir com o  $O_2$ , como foi encontrado no teórico assumindo o equilíbrio

químico, corroborando com a explicação de (SUTTON; BIBLARZ, 2016), o que não foi observado com os dados experimentais.

Figura 4.17 – Impulso específico no vácuo ideal com os dados obtidos experimentalmente.



Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Apesar da geometria do microrreator em estudo ser baseado em trabalhos da literatura, foi observado que otimizações devem ser realizadas para superar as barreiras relatadas neste trabalho. Pelo fato de não ter se obtido uma mistura homogênea na entrada do microrreator, uma câmara de pré-mistura poderia resolver este problema desde que o comprimento total das câmaras de pré-mistura e de combustão não extrapolem das dimensões de um microsatélite.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CONCLUSÕES

Um microrreator catalítico de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi produzido e caracterizado para uso em sistemas de micropropulsão que utilizam etanol como propelente. O tubo de alumina foi revestido internamente por uma camada porosa de alumina com diâmetro de partícula de 0,5  $\mu\text{m}$ , proporcionando a dispersão da fase ativa da platina.

#### 5.1.1 Revestimento do suporte

- Duas aplicações de pasta de alumina 30% produziram uma camada de revestimento satisfatória, sendo escolhida como a condição do processo pelo tempo reduzido na produção do microrreator
- A espessura da camada aumentou a medida em que foi aplicada uma nova etapa de revestimento da pasta de alumina.

#### 5.1.2 Impregnação de platina

- Observou-se por meio de análises de EDS que o processo de impregnação da platina foi satisfatória na dispersão de aproximadamente 1% em relação à massa do revestimento.

#### 5.1.3 Desempenho do microrreator

- A temperatura dentro do reator aumentou após a reação catalítica, evidenciando a reação exotérmica que era esperada no processo.
- Observou-se por meio de testes catalíticos que condições mais ricas em combustível tenderam a formar menos compostos oxigenados.

- Água e ácido acético não puderam ser detectados no método cromatográfico utilizado, não sendo consideradas nas frações molares.
- Empuxo e impulso específico máximos encontrados foram de 3,2 mN e 129 s, respectivamente, considerados valores baixos quando comparados ao teórico assumindo equilíbrio químico a pressão e entalpia constante.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Realizar a análise de área BET da superfície interna do tubo de alumina antes e após recobrimento para observar o incremento na área superficial.
2. Caracterizar a dispersão das partículas de platina promovida pelo processo de impregnação da fase ativa, a área metálica e a porosidade.
3. Avaliar o desempenho do microrreator a partir de outras reações, como por exemplo a oxidação parcial do etanol.
4. Testar outros propelentes que têm grande potencial, como o peróxido de hidrogênio e o *blend* com etanol.
5. Avaliar o desempenho do microrreator numa câmara de vácuo equipada com uma célula de carga para mensurar empuxo e outros parâmetros de performance aeroespaciais.
6. Comparar os resultados obtidos com outros metais nobres, como por exemplo o paládio e ródio.
7. Utilizar oxigênio puro como oxidante do etanol.

## REFERÊNCIAS

AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A. The effect of powder characteristics on washcoat quality. part i: Alumina washcoats. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 20, n. 7, p. 815–824, 2000.

AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A. The effect of processing parameters on the properties of  $\gamma$ -alumina washcoats deposited on ceramic honeycombs. **Journal of materials science**, Springer, v. 35, n. 4, p. 951–960, 2000.

AGRAFIOTIS, C.; TSETSEKOU, A.; EKONOMAKOU, A. The effect of particle size on the adhesion properties of oxide washcoats on cordierite honeycombs. **Journal of Materials Science Letters**, Springer, v. 18, n. 17, p. 1421–1424, 1999.

AMRI, R.; GIBBON, D.; REZOUG, T. The design, development and test of one newton hydrogen peroxide monopropellant thruster. **Aerospace Science and Technology**, Elsevier, v. 25, n. 1, p. 266–272, 2013.

AMROUSSE, R. et al. Preparation of monolithic catalysts for space propulsion applications. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. [S.l.]: Elsevier, 2010. v. 175, p. 755–758.

AZUMA, N. et al. Material compatibility of bio-ethanol fuel with rocket engine combustion chamber cooling channels. In: **52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference**. [S.l.: s.n.], 2016. p. 5088.

BAYT, R. L. **Analysis, fabrication and testing of a MEMS-based micropropulsion system**. [S.l.], 1999.

BOYARKO, G. A.; SUNG, C.-J.; SCHNEIDER, S. J. Catalyzed combustion of hydrogen–oxygen in platinum tubes for micro-propulsion applications. **Proceedings of the Combustion Institute**, Elsevier, v. 30, n. 2, p. 2481–2488, 2005.

BUDHI, Y. W. et al. Process intensification of hydrogen production from ethanol using microreactor. In: IEEE. **Electric Vehicular Technology and Industrial, Mechanical, Electrical and Chemical Engineering (ICEVT & IMECE), 2015 Joint International Conference**. [S.l.], 2015. p. 47–52.

CAISSO, P. et al. A liquid propulsion panorama. **Acta Astronautica**, Elsevier, v. 65, n. 11-12, p. 1723–1737, 2009.

CHEN, C.-P. et al. Development of a catalytic hydrogen micro-propulsion system. **Combustion science and technology**, Taylor & Francis, v. 178, n. 10-11, p. 2039–2060, 2006.

CHIGIER, N.; GEMCI, T. A review of micro propulsion technology. In: **41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit**. [S.l.: s.n.], 2003. p. 670.

DEGENSTEIN, N.; SUBRAMANIAN, R.; SCHMIDT, L. Partial oxidation of n-hexadecane at short contact times: Catalyst and washcoat loading and catalyst morphology. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 305, n. 2, p. 146–159, 2006.

DOLCI, S. et al. Platinum catalysts development for 98% hydrogen peroxide decomposition in pulsed monopropellant thrusters. **Journal of Propulsion and Power**, American Institute of Aeronautics and Astronautics, v. 31, n. 4, p. 1204–1216, 2015.

DURAO, J. P. A. **Hydrogen production from ethanol through steam reforming, partial oxidation and autothermal reforming in a short contact time Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reactor**. Dissertação (Mestrado) — Instituto Superior Técnico Lisboa, Lisboa, 2017.

FERNÁNDEZ, A. et al. Investigation of a pt containing washcoat on sic foam for hydrogen combustion applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 180, p. 336–343, 2016.

FOGLER, H. S. et al. Elements of chemical reaction engineering. Nova Jersey: Prentice-Hall, 2004.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. [S.l.]: Springer, 2017.

GOTTMANN, C. et al. Liquid rocket propellants: Ethanol as fuel. **Global Journal of Advanced Research**, Global Journal of Advanced Research, v. 2, n. 1, p. 109–119, 2015.

GRAYSON, G.; WATTS, D. Nitrous oxide and ethanol propulsion concepts for a crew space vehicle. In: **43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit**. [S.l.: s.n.], 2007. p. 5462.

GUERRIERI, D. C. et al. Selection and characterization of green propellants for micro-resistojets. **Journal of Heat Transfer**, American Society of Mechanical Engineers, v. 139, n. 10, p. 102001, 2017.

HAESELER, D.; GÖTZ, A.; FRÖHLICH, A. Non-toxic propellants for future advanced launcher propulsion systems. In: **36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit**. [S.l.: s.n.], 2000. p. 3687.

HITT, D. L.; ZAKRZWSKI, C. M.; THOMAS, M. A. Mems-based satellite micropropulsion via catalyzed hydrogen peroxide decomposition. **Smart Materials and Structures**, IOP Publishing, v. 10, n. 6, p. 1163, 2001.

HOPKINS, J. Comparison of propulsion options for a lunar lander ascent stage. In: **Space 2005**. [S.l.: s.n.], 2005. p. 6740.

HUH, J.; KWON, S. Design, fabrication and thrust measurement of a micro liquid monopropellant thruster. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, IOP Publishing, v. 24, n. 10, p. 104001, 2014.

JEJURKAR, S. Y.; MISHRA, D. P. A review of recent patents on micro-combustion and applications. **Recent Patents on Engineering**, Bentham Science Publishers, v. 3, n. 3, p. 194–209, 2009.

KAISARE, N. S.; VLACHOS, D. G. A review on microcombustion: Fundamentals, devices and applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, Elsevier, v. 38, n. 3, p. 321–359, 2012.

KREJCI, D.; LOZANO, P. Space propulsion technology for small spacecraft. **Proceedings of the IEEE**, IEEE, 2018.

LEE, J.; JANG, D.; KWON, S. Performance improvement of hydrogen peroxide monopropellant by blending ethanol. In: **48th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit**. [S.l.: s.n.], 2012. p. 3818.

LEE, J.; KWON, S. Evaluation of ethanol-blended hydrogen peroxide monopropellant on a 10 n class thruster. **Journal of Propulsion and Power**, American Institute of Aeronautics and Astronautics, v. 29, n. 5, p. 1164–1170, 2013.

LEMMER, K. Propulsion for cubesats. **Acta Astronautica**, Elsevier, v. 134, p. 231–243, 2017.

LEVCHENKO, I. et al. Space micropropulsion systems for cubesats and small satellites: From proximate targets to furthestmost frontiers. **Applied Physics Reviews**, AIP Publishing, v. 5, n. 1, p. 011104, 2018.

LEVENSPIEL, O. Chemical reaction engineering. **Industrial & engineering chemistry research**, ACS Publications, v. 38, n. 11, p. 4140–4143, 1999.

LIANG, D. et al. Combustion characteristics and propulsive performance of boron/ammonium perchlorate mixtures in microtubes. **Journal of Energetic Materials**, Taylor & Francis, v. 34, n. 3, p. 297–317, 2016.

DE LUCA, L. T. et al. **Chemical rocket propulsion: a comprehensive survey of energetic materials**. [S.l.]: Springer, 2016.

MAIA, F. F. et al. Development and optimization of a catalytic thruster for hydrogen peroxide decomposition. **Journal of Aerospace Technology and Management**, SciELO Brasil, v. 6, n. 1, p. 61–67, 2014.

MATSUSHIMA, J. et al. Development of propulsion system with bi-propellants based on green propellant for microsatellite. In: **52nd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference**. [S.l.: s.n.], 2016. p. 4906.

MATTINGLY, J. D.; BOYER, K. M.; OHAIN, H. von. **Elements of propulsion: gas turbines and rockets**. [S.l.]: American Institute of Aeronautics and Astronautics Reston, Virginia, 2006.

MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Partial oxidation of ethanol on supported pt catalysts. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 145, n. 1, p. 10–15, 2005.

MCCABE, R. W.; MITCHELL, P. J. Oxidation of ethanol and acetaldehyde over alumina-supported catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, ACS Publications, v. 22, n. 2, p. 212–217, 1983.

MEILLE, V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 315, p. 1–17, 2006.

MENTO, C. A. et al. Catalyzed ignition of using methane/hydrogen fuel in a microtube for microthruster applications. **Journal of Propulsion and Power**, v. 25, n. 6, p. 1203–1210, 2009.

MICCI, M. M. **Micropropulsion for small spacecraft**. [S.l.]: Aiaa, 2000. v. 187.

MOGALICHERLA, A. K.; KUNZRU, D. Effect of method of preparation on activity of pd/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> monolith catalysts. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Wiley Online Library, v. 88, n. 3, p. 367–375, 2010.

MUKAI, D. et al. Partial oxidation of methane over modified ni/ $\alpha$ -al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> catalyst at low temperature. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 58, n. 1, p. 46–54, 2015.

OHRING, M. **Materials science of thin films**. [S.l.]: Elsevier, 2001.

PAKDEHI, S. G. et al. Influence of  $\gamma$ -al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> nano particles on the properties of washcoats deposited on cordierite monoliths. **J Ceram Process Res**, v. 16, p. 505–510, 2015.

PALM, M. O. **Produção e caracterização de monolitos catalíticos para reação de reforma a vapor e oxidação parcial de etanol**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Joinville, 2018.

POMPEO, F.; SANTORI, G.; NICHIO, N. N. Hydrogen and/or syngas from steam reforming of glycerol. study of platinum catalysts. **International journal of hydrogen energy**, Elsevier, v. 35, n. 17, p. 8912–8920, 2010.

REGALBUTO, J. **Catalyst preparation: science and engineering**. [S.l.]: CRC Press, 2016.

REICHE, M.; MACIEJEWSKI, M.; BAIKER, A. Characterization by temperature programmed reduction. **Catalysis today**, Elsevier, v. 56, n. 4, p. 347–355, 2000.

REIMER, L. **Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis**. [S.l.]: Springer, 2013. v. 45.

SAHARA, H. et al. Demonstration of propulsion system for microsatellite based on hydrogen peroxide in sohla-2 project. In: **43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit**. [S.l.: s.n.], 2007. p. 5575.

SCHARLEMANN, C. Development of miniaturized green propellant based mono-and bipropellant thrusters. In: **43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit**. [S.l.: s.n.], 2007. p. 5580.

SCHMAL, M. **Chemical reaction engineering: essentials, exercises and examples**. [S.l.]: CRC Press, 2014.

SCHMAL, M. **Heterogeneous catalysis and its industrial applications**. [S.l.]: Springer, 2016.

SCHMAL, M. et al. Drifts and tpd analyses of ethanol on pt catalysts over al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> and zro<sub>2</sub>—partial oxidation of ethanol. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Wiley Online Library, v. 89, n. 5, p. 1166–1175, 2011.

SFORZA, P. M. **Theory of aerospace propulsion**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2016.

SOUZA, M. M.; ARANDA, D. A.; SCHMAL, M. Reforming of methane with carbon dioxide over pt/zro<sub>2</sub>/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, Elsevier, v. 204, n. 2, p. 498–511, 2001.

SUTTON, G. P.; BIBLARZ, O. **Rocket propulsion elements**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016.

TAJMAR, M. **Advanced space propulsion systems**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.

TAYLOR, T. S. **Introduction to rocket science and engineering**. [S.l.]: CRC Press, 2017.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G.; FÍSICA, P. C. E. E. Mecânica, oscilações e ondas, termodinâmica, vol. 1, 6ª edição. LTC, Rio de Janeiro, 2009.

TURNER, M. J. Launch vehicle dynamics. **Rocket and Spacecraft Propulsion: Principles, Practice and New Developments**, Springer, p. 135–164, 2009.

URNS, S. R. **An introduction to combustion: Concepts and applications**. [S.l.]: McGraw-hill New York, 2012. v. 735.

URNS, S. R. **Introdução à Combustão-: Conceitos e Aplicações**. [S.l.]: AMGH Editora, 2013.

VACCARI, L. et al. Design and prototyping of a micropropulsion system for microsatellites attitude control and orbit correction. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena**, AVS, v. 20, n. 6, p. 2793–2797, 2002.

VASQUES, B. B.; SOUZA, L. C. G. de. Investigation of the lox/alcohol propulsion system. In: TRANS TECH PUBL. **Applied Mechanics and Materials**. [S.l.], 2013. v. 319, p. 427–432.

VILLEGAS, L.; MASSET, F.; GUILHAUME, N. Wet impregnation of alumina-washcoated monoliths: Effect of the drying procedure on ni distribution and on autothermal reforming activity. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 320, p. 43–55, 2007.

VOLCHKO, S. J. et al. Catalytic combustion of rich methane/oxygen mixtures for micropropulsion applications. **Journal of propulsion and power**, v. 22, n. 3, p. 684–693, 2006.

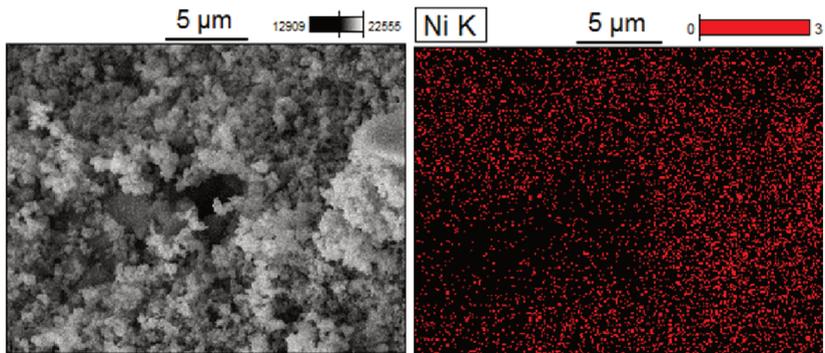
ZAKIROV, V.; LI, L. Propulsion challenges for small spacecraft: 2005. **Tsinghua Science & Technology**, Elsevier, v. 11, n. 5, p. 507–514, 2006.



## APÊNDICE A – IMPREGNAÇÃO DO NÍQUEL

Na Figura A.1, é possível observar que houve impregnação de níquel na superfície do tubo, onde a região em vermelho mostra a dispersão do níquel ao longo da superfície do revestimento (Figura A.1b). A análise de EDS foi realizada em apenas uma região da amostra, mas pode ser conclusiva em relação à toda região de impregnação do tubo pois a morfologia se apresentava homogênea ao longo da amostra.

Figura A.1 – MEV e EDS do tubo com duas imersões na pasta de 30% com impregnação de níquel.



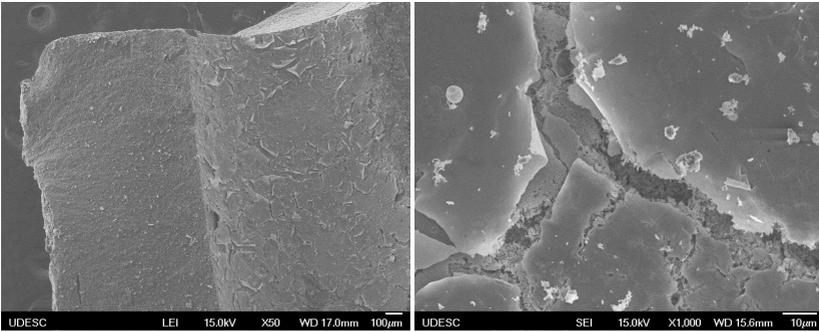
(a) MEV (aproximação de 5.000x).

(b) EDS (aproximação de 5.000x).

Figura A.2 mostra imagens do MEV do fragmento do tubo com aplicação de duas camadas de revestimento na pasta de 30% e posterior impregnação de níquel. Figuras A.2a e A.2b apresentam as fissuras na superfície devido ao limite de saturação de níquel que foi excedido. Esta observação corrobora com o estudo de Degenstein, Subramanian e Schmidt (2006) onde observaram que o excesso do metal foi apresentado na forma de filme na superfície do revestimento com consideráveis camadas rachadas. Adicionalmente, Ohring (2001) afirmou que a diferença entre os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato pode resultar nesse comportamento. Devido às

irregularidades da fratura do tubo, não foi possível identificar a dispersão do Ni ao longo da camada de recobrimento por causa da formação do filme metálico por não conseguir uma imagem com foco.

Figura A.2 – Microscopias do tubo com duas imersões na pasta de 30% e posterior impregnação de níquel.



(a) Aproximação de 50x.

(b) Aproximação de 1.000x.

## APÊNDICE B – FRAÇÕES MOLARES DOS PRODUTOS DOS TESTES CATALÍTICOS

As Tabelas B.1, B.2 e B.3 apresentam as duplicatas das frações molares de saída do monóxido de carbono (CO) para as razões de equivalência ( $\phi$ ) 1,1, 1,6 e 2,5, respectivamente.

Tabela B.1 – Frações molares de saída do CO para  $\phi = 1,1$ .

Frações molares de saída do CO (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,00	0,00	0,00	0,00
225	0,00	0,00	0,00	0,00
274	0,01	0,02	0,02	0,00
298	0,04	0,04	0,00	0,00
321	0,09	0,14	0,12	0,02
345	0,20	0,18	0,19	0,01
366	0,20	0,42	0,31	0,11
475	0,76	0,56	0,66	0,10

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.2 – Frações molares de saída do CO para  $\phi = 1,6$ .

Frações molares de saída do CO (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,00	0,00	0,00	0,00
225	0,00	0,00	0,00	0,00
274	0,02	0,02	0,02	0,00
298	0,07	0,07	0,07	0,00
321	0,67	0,83	0,75	0,08
345	1,08	1,13	1,10	0,03
366	1,08	0,81	0,94	0,13
475	1,88	1,05	1,46	0,41

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.3 – Frações molares de saída do CO para  $\phi = 2,5$ .

Frações molares de saída do CO (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,01	0,00	0,00	0,00
225	0,00	0,00	0,00	0,00
274	0,01	0,01	0,01	0,00
298	0,08	0,09	0,08	0,02
321	0,14	0,16	0,15	0,01
345	0,42	0,79	0,60	0,19
366	0,99	1,35	1,17	0,18
475	3,26	3,58	3,42	0,16

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

As Tabelas B.4, B.5 e B.6 apresentam as duplicatas das frações molares de saída do metano (CH<sub>4</sub>) para as razões de equivalência ( $\phi$ ) 1,1, 1,6 e 2,5, respectivamente.

Tabela B.4 – Frações molares de saída do CH<sub>4</sub> para  $\phi = 1,1$ .

Frações molares de saída do CH <sub>4</sub> (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,02	0,01	0,02	0,01
225	0,04	0,04	0,04	0,00
274	0,05	0,10	0,08	0,02
298	0,09	0,09	0,09	0,00
321	0,11	0,14	0,12	0,02
345	0,16	0,13	0,14	0,01
366	0,11	0,16	0,14	0,02
475	0,39	0,29	0,34	0,05

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.5 – Frações molares de saída do CH<sub>4</sub> para  $\phi = 1,6$ .

Frações molares de saída do CH <sub>4</sub> (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,01	0,06	0,04	0,03
225	0,04	0,04	0,04	0,00
274	0,08	0,09	0,08	0,02
298	0,21	0,12	0,16	0,04
321	0,25	0,39	0,32	0,07
345	0,74	0,32	0,56	0,21
366	1,47	2,04	1,78	0,29
475	2,16	2,26	2,21	0,05

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.6 – Frações molares de saída do CH<sub>4</sub> para  $\phi = 2,5$ .

Frações molares de saída do CH <sub>4</sub> (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,11	0,01	0,06	0,05
225	0,05	0,05	0,05	0,00
274	0,03	0,07	0,05	0,02
298	0,24	0,32	0,28	0,04
321	0,14	0,16	0,15	0,01
345	0,42	0,79	0,60	0,19
366	0,99	1,35	1,17	0,18
475	3,26	3,58	3,42	0,16

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

As Tabelas B.7, B.8 e B.9 apresentam as duplicatas das frações molares de saída do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para as razões de equivalência ( $\phi$ ) 1,1, 1,6 e 2,5, respectivamente.

Tabela B.7 – Frações molares de saída do CO<sub>2</sub> para  $\phi = 1,1$ .

Frações molares de saída do CO <sub>2</sub> (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,13	0,10	0,12	0,02
225	0,50	0,64	0,57	0,07
274	1,43	2,46	1,94	0,52
298	2,49	2,52	2,51	0,02
321	6,85	8,95	7,90	1,05
345	9,21	9,08	9,14	0,06
366	7,96	7,37	7,66	0,30
475	12,00	8,63	10,32	1,69

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.8 – Frações molares de saída do CO<sub>2</sub> para  $\phi = 1,6$ .

Frações molares de saída do CO <sub>2</sub> (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,11	0,31	0,21	0,10
225	0,39	0,43	0,41	0,02
274	1,75	1,72	1,74	0,01
298	2,57	2,65	2,61	0,04
321	9,12	12,58	10,85	1,73
345	13,27	13,29	13,28	0,01
366	11,85	11,25	11,55	0,30
475	12,87	12,66	12,76	0,11

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.9 – Frações molares de saída do CO<sub>2</sub> para  $\phi = 2,5$ .

Frações molares de saída do CO <sub>2</sub> (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,48	0,10	0,29	0,19
225	0,45	0,39	0,42	0,03
274	0,24	0,53	0,38	0,15
298	1,25	1,60	1,42	0,18
321	1,05	2,15	1,60	0,55
345	3,60	1,92	2,76	0,84
366	5,49	8,80	7,14	1,66
475	6,67	7,53	7,10	0,43

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

As Tabelas B.10, B.11 e B.12 apresentam as duplicatas das frações molares de saída do acetaldeído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) para as razões de equivalência ( $\phi$ ) 1,1, 1,6 e 2,5, respectivamente.

Tabela B.10 – Frações molares de saída do C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O para  $\phi = 1,1$ .

Frações molares de saída do C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,64	1,17	0,90	0,26
225	2,45	2,38	2,42	0,03
274	3,51	5,81	4,66	1,15
298	6,44	6,19	6,32	0,12
321	4,10	4,75	4,42	0,33
345	4,13	4,17	4,15	0,02
366	2,76	3,32	3,04	0,28
475	2,63	1,95	2,29	0,34

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.11 – Frações molares de saída do C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O para  $\phi = 1,6$ .

Frações molares de saída do C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,91	1,03	0,97	0,06
225	1,99	2,65	2,32	0,33
274	5,30	5,44	5,37	0,07
298	6,83	6,43	6,63	0,20
321	2,29	3,60	2,94	0,65
345	3,10	3,70	3,40	0,30
366	2,94	2,87	2,90	0,03
475	2,57	2,04	2,30	0,26

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.12 – Frações molares de saída do C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O para  $\phi = 2,5$ .

Frações molares de saída do C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	3,48	1,20	2,34	1,14
225	2,37	2,51	2,44	0,07
274	3,31	3,98	3,64	0,32
298	7,39	8,76	8,08	0,68
321	9,69	9,99	9,84	0,15
345	9,30	7,93	8,62	0,69
366	5,70	5,94	5,82	0,12
475	4,29	4,78	4,54	0,24

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

As Tabelas B.13, B.14 e B.15 apresentam as duplicatas das frações molares de saída do etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) para as razões de equivalência ( $\phi$ ) 1,1, 1,6 e 2,5, respectivamente.

Tabela B.13 – Frações molares de saída do  $C_2H_6O$  para  $\phi = 1,1$ .

Frações molares de saída do $C_2H_6O$ (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	4,23	3,88	4,06	0,17
225	4,17	4,43	4,30	0,13
274	1,44	2,59	2,02	0,58
298	1,92	1,92	0,00	0,00
321	0,46	0,62	0,54	0,08
345	0,39	0,41	0,40	0,01
366	0,61	0,33	0,47	0,14
475	0,17	0,14	0,16	0,02

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.14 – Frações molares de saída do  $C_2H_6O$  para  $\phi = 1,6$ .

Frações molares de saída do $C_2H_6O$ (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	6,10	4,27	5,18	0,91
225	5,38	5,33	5,36	0,02
274	2,65	3,66	3,16	0,51
298	2,58	2,20	2,39	0,19
321	1,58	1,26	1,42	0,16
345	1,36	1,51	1,44	0,08
366	1,15	1,20	1,18	0,02
475	1,25	1,19	1,22	0,03

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.15 – Frações molares de saída do  $C_2H_6O$  para  $\phi = 2,5$ .

Frações molares de saída do $C_2H_6O$ (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	9,31	8,84	9,08	0,23
225	7,97	6,52	7,24	0,72
274	4,22	5,01	4,62	0,39
298	4,04	4,82	4,43	0,39
321	4,20	4,91	4,56	0,36
345	3,89	3,13	3,51	0,38
366	2,95	2,61	2,78	0,17
475	3,10	2,36	2,73	0,37

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

As Tabelas B.16, B.17 e B.18 apresentam as duplicatas das frações molares de saída do hidrogênio ( $H_2$ ) para as razões de equivalência ( $\phi$ ) 1,1, 1,6 e 2,5, respectivamente.

Tabela B.16 – Frações molares de saída do  $H_2$  para  $\phi = 1,1$ .

Frações molares de saída do $H_2$ (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,00	0,00	0,00	0,00
225	0,00	0,00	0,00	0,00
274	0,00	0,00	0,00	0,00
298	0,00	0,00	0,00	0,00
321	0,00	0,01	0,00	0,00
345	0,01	0,01	0,01	0,00
366	0,01	0,02	0,02	0,00
475	0,07	0,03	0,04	0,02

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.17 – Frações molares de saída do H<sub>2</sub> para  $\phi = 1,6$ .

Frações molares de saída do H <sub>2</sub> (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,00	0,00	0,00	0,00
225	0,00	0,00	0,00	0,00
274	0,00	0,02	0,01	0,01
298	0,15	0,15	0,15	0,00
321	0,16	0,25	0,20	0,05
345	0,25	0,28	0,26	0,02
366	0,29	0,24	0,26	0,02
475	0,41	0,32	0,36	0,04

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.18 – Frações molares de saída do H<sub>2</sub> para  $\phi = 2,5$ .

Frações molares de saída do H <sub>2</sub> (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	0,00	0,00	0,00	0,00
225	0,00	0,00	0,00	0,00
274	0,01	0,01	0,01	0,00
298	0,02	0,03	0,02	0,00
321	0,01	0,10	0,06	0,04
345	0,09	0,03	0,06	0,03
366	0,06	0,07	0,06	0,01
475	0,63	0,89	0,76	0,13

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

As Tabelas B.19, B.20 e B.21 apresentam as duplicatas das frações molares de saída do oxigênio (O<sub>2</sub>) para as razões de equivalência ( $\phi$ ) 1,1, 1,6 e 2,5, respectivamente.

Tabela B.19 – Frações molares de saída do O<sub>2</sub> para  $\phi = 1,1$ .

Frações molares de saída do O <sub>2</sub> (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	19,96	19,93	19,94	0,02
225	19,81	19,75	19,78	0,03
274	19,93	19,23	19,58	0,35
298	19,15	19,19	19,17	0,02
321	21,63	9,60	15,62	6,02
345	13,30	13,61	13,46	0,16
366	11,43	11,23	11,33	0,10
475	11,77	11,57	11,67	0,10

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.20 – Frações molares de saída do O<sub>2</sub> para  $\phi = 1,6$ .

Frações molares de saída do O <sub>2</sub> (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	19,52	19,82	19,67	0,15
225	20,31	18,18	19,24	1,06
274	20,40	17,29	18,84	1,56
298	16,99	16,88	16,94	0,05
321	10,85	10,87	10,86	0,01
345	8,57	6,50	7,54	1,04
366	8,44	6,68	7,56	0,88
475	6,07	6,09	6,08	0,01

Fonte: elaborado pelo autor (2018).

Tabela B.21 – Frações molares de saída do O<sub>2</sub> para  $\phi = 2,5$ .

Frações molares de saída do O <sub>2</sub> (X)				
Temperatura (°C)	Teste 1 (%)	Teste 2 (%)	Média (%)	Erro (%)
180	21,00	21,65	21,32	0,32
225	19,74	20,02	19,88	0,14
274	20,69	19,19	19,94	0,75
298	11,19	13,64	12,42	1,22
321	11,62	9,23	10,42	1,20
345	8,76	8,78	8,77	0,01
366	8,46	8,49	8,48	0,01
475	8,32	8,47	8,40	0,07

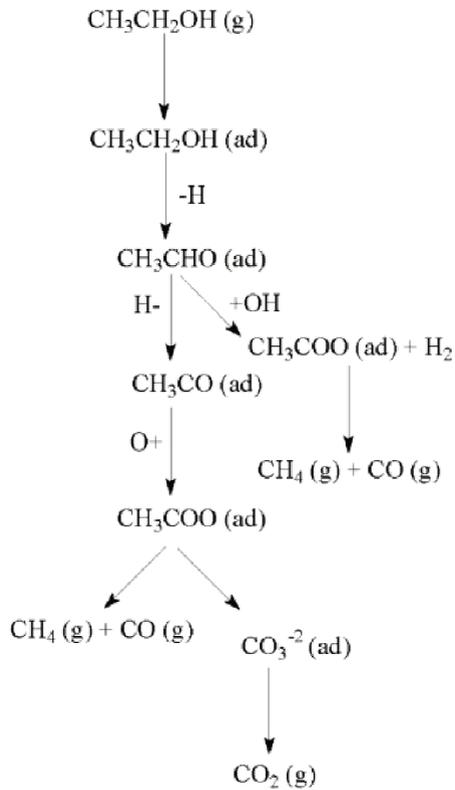
Fonte: elaborado pelo autor (2018).



## APÊNDICE C – MECANISMO DE REAÇÃO DO ETANOL EM PT/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A Figura C.1 apresenta o mecanismo de reação do etanol em Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado como base para as explicações da seção 4.3.

Figura C.1 – Mecanismo de reação do etanol em Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: Schmal et al. (2011).