

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Condicionamento higrotérmico de propelente compósito aditivado com óleo de mamona como agente de ligação.

Bolsista: Fabiana Gimenez Sampaio de Oliveira

Orientador(a): Luciene Dias Villar

Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2018 a Julho de 2018

Resumo

Neste período foi finalizado o projeto do uso do óleo de mamona (OM) como agente de ligação nas formulações de propelente sólido compósito (PSC) com a otimização e validação da formulação utilizando a associação OM:TEPANOL[®] como agente de ligação, com base no Delineamento Composto Central (DCC) descrito no relatório anterior. Também foi definida uma formulação de propelente compósito contendo apenas o agente de ligação TEPANOL[®], e que foi utilizada como formulação-referência para a comparação das propriedades mecânicas com a formulação contendo OM:TEPANOL[®]. As formulações de validação e de referência foram submetidas ao ciclo absorção-dessorção de umidade e suas propriedades mecânicas foram comparadas antes e após o ciclo, assim como os valores de massa absorvida e massa residual. Apesar das médias das massas absorvidas e residuais das formulações de estudadas terem resultado em valores mais elevados que aqueles obtidos durante o DCC, possivelmente devido ao fato das condições da umidade relativa (UR) e temperatura ambiente não terem sido mantidas constantes, a partir dos resultados de propriedade mecânica foi confirmada a hipótese do uso de óleo de mamona como agente de ligação em formulação de PSC, o que se constitui em uma vantagem, devido à maior disponibilidade no mercado e baixo custo em relação ao agente de ligação TEPANOL[®].

1. Introdução

O propelente sólido compósito (PSC) é um dos principais componentes do motor-foguete, o qual é constituído por compostos redutores e por oxidantes altamente energéticos, que auxiliam na ignição do foguete, quando submetidos à combustão. Um

dos principais componentes presentes no propelente é o agente ligação, responsável pela interação entre a matriz polimérica e a carga sólida, garantindo a resistência mecânica necessária para que o propelente suporte impactos desde a cura e estocagem até o lançamento e voo do foguete. [1,2].

Os agentes de ligação possuem grupos funcionais, que interferem nas propriedades mecânicas, por meio de interações químicas. [2] Durante a estocagem, o propelente está submetido ao envelhecimento e à absorção de umidade, sendo de grande importância a natureza química do agente de ligação utilizado na formulação. Uma alternativa para manter os requisitos de desempenho mecânico, conforme descritos por Machado [3] e utilizados como referência neste trabalho, é utilizar a associação entre agentes de ligação, dos quais se destacam o TEPANOL[®], agente comumente utilizado, obtido da reação entre tetraetilenopentamina, acrilonitrila e glicidol, e pertencente à classe dos poliamínicos e; o óleo de mamona (OM), que possui elevada resistência à hidrólise, quando utilizados em materiais compósitos [3, 4], o que pode diminuir o efeito da umidade nas propriedades mecânicas do propelente.

O planejamento fatorial realizado nos períodos anteriores, para formulações de propelente contendo a associação de agentes TEPANOL[®] e OM, foi fundamental para definir o efeito da relação mássica OM:TEPANOL[®], bem como o efeito da razão molar e da concentração total de agente de ligação sobre as propriedades mecânicas. Considerando o planejamento definido no relatório anterior [6], foi aplicada uma metodologia para otimização das formulações definida como função de desejabilidade (D), que tem como base a média geométrica de m desejabilidades individuais, para cada fator analisado [5] (Eq. 1). A desejabilidade é definida entre 0 e 1, com 0 representando um valor inaceitável e 1 o valor mais desejável.

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \quad (1)$$

em que, D , desejabilidade global; d_i , desejabilidade para cada propriedade; m , número de propriedades a ser otimizada.

Neste relatório, serão apresentadas as propriedades mecânicas de uma formulação, definida a partir da aplicação da função de desejabilidade e submetida a condicionamento higrotérmico, afim de se concluir o estudo sobre os benefícios do óleo de mamona (OM) atuando como agente de ligação quando utilizado em propelente. Além disso, foi preparada uma formulação de referência contendo apenas o agente de ligação TEPANOL[®], afim de compará-la quanto ao desempenho de resistência mecânica com a formulação otimizada e validada.

2. Materiais e Métodos

2.1 Otimização e validação para formulação OM-TEPANOL[®]

A formulação para a otimização e validação contendo a associação de agente de ligação OM-TEPANOL[®], foi baseada no planejamento fatorial DCC (Delineamento Composto Central), descrito no relatório anterior [6], o qual confirmou a hipótese da utilização do óleo de mamona (OM) como agente de ligação, tornando o propelente menos sensível à absorção de umidade. Foi aplicada a função de desejabilidade para as propriedades mecânicas iniciais do propelente, sendo elas: tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) $\geq 0,6$ MPa, alongamento na tensão máxima ($\epsilon_{\text{máx}}$) ≥ 30 % e módulo de Young (E) ≥ 5 MPa. Os pesos atribuídos para essas propriedades foram 1,5 e 1, respectivamente. A formulação otimizada foi preparada em três replicatas, de modo a validar os modelos lineares obtidos pelo DCC. Essas replicatas foram submetidas ao ciclo absorção-dessorção de umidade, de acordo com o procedimento descrito no relatório anterior. [6].

2.2 Preparação de formulação referência TEPANOL[®]

Para preparação de uma formulação utilizada como referência, contendo apenas o agente de ligação TEPANOL[®], foram realizados quatro processos, para os quais, foram usados os valores de razão molar NCO/OH e concentração de agente de ligação que se encontram na Tabela 1.

Tabela 1. Fatores utilizados na formulação-referência TEPANOL[®].

Processos	Razão molar NCO/OH	Agente de Ligação (%)
1	0,90	0,15
2	0,90	0,15
3	0,87	0,15
4	0,87	0,18

Para o processo 1 e 2 foram utilizados os mesmos valores de razão molar NCO/OH e de concentração de TEPANOL[®], havendo diferença apenas no lote de perclorato de amônio de granulometria fina (20 μ m) utilizado. No processo 3, os valores de razão molar e concentração de TEPANOL[®] foram idênticos ao ponto central do planejamento fatorial realizado por Machado [3]. Para o processo 4, os valores utilizados, $R = 0,87$ e $[Agente\ de\ Ligação] = 0,18\ \%$, foram escolhidos com base na formulação otimizada contendo a associação OM-TEPANOL[®]. As formulações-referência também foram submetidas ao ciclo absorção-dessorção.

3. Resultados

3.1 Otimização e validação para formulação OM-TEPANOL[®]

Os modelos obtidos para as diversas variáveis-resposta analisadas no planejamento DCC e apresentados no relatório anterior [6] não apresentaram curvatura significativa ($p\text{-valor} > 0,005$), desta forma, seguindo a metodologia descrita por Vicente et al. [7], foi realizada a otimização da formulação OM-TEPANOL[®] por meio da função de desejabilidade aplicada para as propriedades mecânicas iniciais, ou seja, sem condicionamento higrotérmico do propelente. Desta forma, foram indicados os seguintes valores para os fatores estudados: razão molar NCO/OH (R) de 0,87, concentração de agente de ligação de 0,18 % e relação mássica OM:TEPANOL[®] de 0,75. O valor de desejabilidade global obtido foi de 0,94. A partir dos valores citados acima foi realizada uma estimativa dos valores das propriedades mecânicas iniciais (antes do ciclo absorção-dessorção de umidade), finais (após esse ciclo) e das massas de umidade absorvida e residual (Tabela 2).

Tabela 2. Valores estimados das propriedades mecânicas iniciais (i), finais (f) e das massas absorvida e residual.

Valores Estimados							
$\sigma_{m\acute{a}x(i)}$ (MPa)	$\epsilon_{m\acute{a}x(i)}$ (%)	$E_{(i)}$ (MPa)	$\sigma_{m\acute{a}x(f)}$ (MPa)	$\epsilon_{m\acute{a}x(f)}$ (%)	$E_{(f)}$ (MPa)	M_{abs} ($\times 10^{-2}g$)	M_{res} ($\times 10^{-2}g$)
$0,69 \pm 0,04$	$34,74 \pm 5,26$	$8,91 \pm 0,89$	$0,59 \pm 0,06$	$19,37 \pm 7,85$	$8,98 \pm 1,17$	$4,23 \pm 0,45$	$0,06 \pm 0,09$

Os valores estimados das propriedades mecânicas iniciais resultaram acima dos valores desejados em relação às propriedades aplicadas na função de desejabilidade para a

otimização da formulação, sendo a tensão máxima inicial ($\sigma_{\text{máx}(i)}$) $0,69 > 0,6$ MPa, o alongamento na tensão máxima inicial ($\epsilon_{\text{máx}(i)}$) $34,74 > 30$ % e o módulo de Young ($E_{(i)}$) $8,91 > 5$ MPa. Para as propriedades mecânicas finais, apenas o módulo de Young ($E_{(f)}$) foi recuperado após o ciclo absorção-dessorção, próximo ao módulo de Young inicial ($E_{(i)}$) de 8,98 MPa. A estimativa indica que a tensão máxima final ($\sigma_{\text{máx}(f)}$) (0,59 MPa) e o alongamento na tensão máxima final ($\epsilon_{\text{máx}(f)}$) (19,37 %) decairiam em relação às propriedades iniciais. A massa absorvida estimada resultou em 0,0423 g, valor bastante baixo, uma vez que o menor valor obtido no DCC, foi de 0,0044g. Esse resultado é esperado devido ao uso do óleo de mamona em alta concentração, o que dificulta a absorção de umidade, uma vez que, por possuir ácidos graxos com longas cadeias hidrocarbônicas, a presença do OM é responsável por repelir a absorção de água. A estimativa de massa residual de umidade resultou em, aproximadamente, zero, indicando a dessorção total da umidade no propelente.

Para validação das estimativas apresentadas na Tabela 2, foi preparada, em triplicata, uma formulação com os fatores indicados pela otimização, a fim de comparar os valores experimentais das diversas propriedades com os valores estimados. As propriedades mecânicas obtidas experimentalmente para a formulação otimizada e validada, foram analisadas nas condições iniciais e finais, as quais representam, respectivamente, a condição anterior e posterior ao ciclo absorção-dessorção. Os resultados das propriedades mecânicas tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$), alongamento na tensão máxima ($\epsilon_{\text{máx}}$) e módulo de Young (E), das três replicatas, estão apresentadas na Tabela 3, juntamente com os valores de massa absorvida (M_{abs}) e massa residual (M_{res}) de umidade.

As propriedades mecânicas iniciais das três replicatas resultaram em valores muito próximos. Comparando-se a média entre as replicatas com os valores estimados das propriedades mecânicas para a formulação otimizada (Tabela 2), nota-se que as médias das propriedades mecânicas obtidas na validação foram, em geral, menores do que as propriedades estimadas. Apesar disso, o alongamento na tensão máxima ($\epsilon_{\text{máx}}$) resultou próximo ao valor desejado (30MPa) e, o módulo de Young (E) resultou acima do valor desejado ($5,28 > 5$ MPa).

Tabela 3. Valores experimentais das propriedades mecânicas iniciais (i), finais (f) e das massas absorvida e residual da formulação otimizada e validada.

Validação	Condição	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)	E (MPa)	M_{abs} ($\times 10^{-2}$ g)	M_{res} ($\times 10^{-2}$ g)
Replicata1	Inicial	$0,54 \pm 0,01$	28 ± 2	$5,20 \pm 0,22$	$7,30 \pm 0,31$	*
	Final	$0,65 \pm 0,01$	50 ± 3	$5,51 \pm 0,19$		
Replicata2	Inicial	$0,53 \pm 0,01$	30 ± 3	$4,98 \pm 0,34$	7,39	$1,13 \pm 0,06$
	Final	$0,50 \pm 0,01$	25 ± 1	$5,10 \pm 0,21$		
Replicata3	Inicial	$0,57 \pm 0,03$	26 ± 4	$5,67 \pm 0,43$	$5,19 \pm 0,43$	$0,87 \pm 0,08$
	Final	$0,54 \pm 0,01$	23 ± 1	$5,57 \pm 0,36$		
Média	Inicial	$0,55 \pm 0,02$	28 ± 3	$5,28 \pm 0,33$	6,62	$1,00 \pm 0,07$
	Final	$0,56 \pm 0,01$	33 ± 2	$5,39 \pm 0,25$		

* Dado não pode ser obtido por número insuficiente de medidas.

As médias das propriedades mecânicas finais resultaram em valores acima das médias das propriedades iniciais, indicando a recuperação após o ciclo absorção-dessorção (Tabela 3). Comparando com os valores das propriedades mecânicas finais dos valores estimados (Tabela 2), nota-se que a tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) obtida (0,56 MPa) resultou próxima do valor estimado (0,59 MPa), o alongamento na tensão máxima ($\epsilon_{\text{máx}}$) de 33 % foi bastante elevado em relação ao alongamento máximo estimado de 19,37 % e o módulo de Young (E) resultou em um valor abaixo do valor estimado ($5,39 < 8,98$ MPa). Apesar dos valores do alongamento máximo e do módulo de Young resultarem em valores diferentes dos estimados, ambas as propriedades atenderam as propriedades mecânicas desejadas ($\epsilon_{\text{máx}} > 30$ % e $E > 5$ MPa). O valor da média das massas absorvidas (M_{abs}) foi de 0,0662 g, valor superior ao estimado (0,0423 g). A massa residual também resultou em um valor mais elevado de 0,01 g em relação ao valor estimado de 0,0006. A diferença discrepante entre esses valores pode ter ocorrido devido à variação das condições de umidade relativa e temperatura da câmara durante o condicionamento dos corpos de prova das replicatas de validação e do planejamento fatorial DCC.

3.2 Formulação de Referência TEPANOL[®]

As formulações de referência contendo apenas TEPANOL[®] como agente de ligação, foram preparadas em quatro processos distintos e caracterizadas quanto às propriedades mecânicas. Os processos 1 e 4 foram ensaiados nas condições inicial e final e os processos 2 e 3 foram ensaiados nas condições inicial, úmido e final. A Tabela 4

apresenta os resultados das propriedades mecânicas dos quatro processos em suas respectivas condições.

Tabela 4. Propriedades mecânicas das formulações de referência nas condições inicial, úmido e final.

Referência	Condição	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	$\varepsilon_{\text{máx}}$ (%)	E (MPa)	M_{abs} ($\times 10^{-2}$ g)	M_{res} ($\times 10^{-2}$ g)
Processo 1	Inicial	$0,44 \pm 0,01$	16 ± 2	$5,41 \pm 0,42$	4,84	0,06
	Final	$0,57 \pm 0,02$	$26 \pm 3,5$	$6,23 \pm 0,25$		
Processo 2	Inicial	$0,60 \pm 0,02$	18 ± 2	$7,15 \pm 0,32$	$8,35 \pm 0,31$	0,00
	Úmido	$0,19 \pm 0,01$	12 ± 1	$3,68 \pm 0,18$		
	Final	$0,54 \pm 0,01$	16 ± 1	$6,83 \pm 0,36$		
Processo 3	Inicial	$0,44 \pm 0,01$	48 ± 2	$3,99 \pm 0,20$	8,39	$1,55 \pm 0,18$
	Úmido	$0,14 \pm 0,01$	17 ± 2	$1,85 \pm 0,14$		
	Final	$0,40 \pm 0,02$	30 ± 2	$3,84 \pm 0,28$		
Processo 4	Inicial	$0,67 \pm 0,02$	24 ± 1	$7,05 \pm 0,56$	$6,16 \pm 0,51$	$1,34 \pm 0,12$
	Final	$0,50 \pm 0,01$	15 ± 1	$6,39 \pm 0,29$		

O processo 1, com razão molar NCO/OH de 0,90 e concentração de agente de ligação de 0,15 % foi avaliado nas condições inicial e final. Na condição inicial, não foram obtidos valores satisfatórios para as propriedades mecânicas, semelhantes àqueles utilizados para otimização utilizando a função de desejabilidade. Os valores da condição final, variaram positivamente, recuperando os valores após o ciclo absorção-dessorção, os quais foram maiores do que as propriedades mecânicas iniciais. Para o processo 2 foram utilizados os mesmos valores dos fatores do processo 1, porém foi acrescentada mais uma análise, ou seja, o propelente foi ensaiado também imediatamente após o ciclo de absorção. Na condição inicial, apenas a tensão máxima ($\sigma_{\text{máx}}$) de 0,60 MPa e o módulo de elasticidade de 7,15 MPa estavam de acordo com as propriedades mecânicas desejáveis. Na condição umedecida, como esperado, todas as propriedades mecânicas decaíram, devido à umidade absorvida. Na condição final, as propriedades mecânicas não recuperaram integralmente as características iniciais, os valores obtidos foram menores e somente o módulo de elasticidade (E) resultou acima do desejado (6,83 MPa > 5 MPa). Para o processo 3 utilizou-se a razão molar NCO/OH de 0,87 e

concentração de agente de ligação de 0,15 %. As propriedades mecânicas de tensão e módulo resultaram em valores menores do que as dos processos 1 e 2. O alongamento na tensão máxima, tanto na condição inicial como na condição final, resultou acima de 30 %. Apesar das propriedades mecânicas das condições finais não terem sido recuperadas após o ciclo absorção-dessorção, os valores da tensão e do módulo resultaram próximos aos iniciais, apenas o alongamento na tensão máxima ($\epsilon_{\text{máx}}$) obteve uma diferença maior. Na condição umidificada também foram obtidos valores das propriedades mecânicas abaixo da condição inicial e inferiores àquelas obtidas na condição umidificada do processo 2, com exceção do alongamento na tensão máxima ($\epsilon_{\text{máx}}$). No processo 4 utilizou-se razão molar de NCO/OH de 0,87 e concentração de agente de ligação de 0,18 %, formulação semelhante à da validação. Este processo foi o que melhor atendeu as condições das propriedades mecânicas desejadas, apesar do alongamento na tensão máxima ter sido de 24 %, a tensão inicial e módulo resultaram em 0,67 e 7,05 MPa, respectivamente. As propriedades mecânicas iniciais não foram totalmente recuperadas, apenas o módulo de Young retornou a um valor próximo ao valor inicial (7,05 MPa). Apesar do processo 4 ter atendido melhor as propriedades mecânicas desejadas, em relação à massa absorvida e residual, o processo 1 foi o que menos absorveu umidade e obteve uma massa residual muito baixa de 0,0006 g.

O processo 4 em relação à média das replicatas de validação (Tabela 3), obteve propriedades mecânicas mais elevadas com exceção do alongamento na tensão máxima. As massas absorvidas foram muito próximas, sendo de 0,0616 g para o processo 4 (Tabela 4) e 0,0662 g para a média das formulações de validação (Tabela 3), assim como as massas residuais, sendo de 0,0134 g e 0,0100 g, respectivamente. Em relação às massas absorvida e residual, esperava-se valores menores para a média das replicatas de validação para a confirmação da hipótese que teve por base a referência [4] e que foi utilizada neste projeto, a qual afirma que ocorre diminuição do efeito da umidade nas propriedades mecânicas de compósitos que utilizam óleo de mamona (OM) em sua composição. Os resultados obtidos para as massas absorvidas e residuais das formulações de validação podem ter sofrido influência da temperatura ambiente durante o ciclo absorção-dessorção, devido à variação da umidade relativa do ar, visto que as formulações não foram ensaiadas no mesmo período de tempo. Entretanto, de acordo

com as propriedades mecânicas obtidas foi possível confirmar o uso do óleo de mamona como agente de ligação, o qual tem como vantagens, em relação ao TEPANOL[®] puro a viabilidade econômica, devido a maior disponibilidade no mercado nacional, além de não necessitar síntese em laboratório, e de gerar gases menos tóxicos ao meio ambiente quando da queima do propelente.

5. Conclusão

Neste projeto foi possível avaliar o uso do óleo de mamona (OM) associado ao TEPANOL[®] como agente de ligação nas formulações de propelente, por meio da análise de suas propriedades mecânicas antes e após o condicionamento higrotérmico. Além disso, também foi avaliada a capacidade do óleo de mamona em diminuir a absorção de umidade pelo propelente. Foi possível observar que o uso do OM, em associação ao TEPANOL, permite a obtenção de formulações de propelente que atendem os requisitos de propriedades mecânicas, de modo semelhante às formulações que utilizam apenas TEPANOL. Além disso, houve uma melhor recuperação das propriedades mecânicas após o ciclo absorção-dessorção, quando foi utilizada a associação com OM. Apesar da discrepância entre os valores obtidos para a massa de umidade absorvida e a massa de umidade residual, em relação aos valores estimados, o que pode ser atribuído às condições experimentais de realização dos experimentos, o uso do óleo de mamona como agente de ligação mostrou-se vantajoso, pois garante ao propelente propriedades mecânicas que atendem às especificações de projeto, diminuindo a dependência do agente de ligação TEPANOL[®], um componente estratégico comumente utilizado, além da maior disponibilidade de OM no mercado nacional a baixo custo em relação ao TEPANOL[®], sendo este mais agressivo ao meio ambiente.

Publicação

PEREIRA, C. A.; OLIVEIRA, F. G. S. de; VILLAR, L. D. Association of castor oil and Tepanol as a filler-binder bonding agent for solid rocket propellant. In: AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, 54, Cincinnati, 2018. **Proceedings ...** Reston: AIAA, p. 1- 6.

Referências

1. PIRES, D. C.; KAWAMOTO, A. M.; SCIAMARELLI, J. Avaliação de agente de ligação aziridínico por meio de técnicas de análise química e instrumental. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 1, n. 1, 2009, p. 55-61.
2. OLIVEIRA, J. I. S.; PIRES, D. C.; DINIZ, M. F.; SIQUEIRA, J. L.; MATTOS, E. C.; REZENDE L. C.; IHA, K.; DUTRA R. C. L. Determination of Primary Amine Content in Bonding Agent Used in Composite Solid Propellants. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, 2014, p. 538-544.
3. MACHADO, M. F. N. **Otimização de formulações de propelente sólido composto aditadas com agentes de ligação distintos**. São José dos Campos: Instituto de Aeronáutica e Espaço, Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – CNPq, 2015. (Relatório Final). Disponível em: <http://www.iae.cta.br/pibic/index.php/anais/file/104-matheus-fernando-naressi-machado?start=20>. Acesso em: 19 out.2017.
4. PEREIRA, R. C.; MOLLEKEN, R. E.; SOUZA, F. H.; CAPELLARI, G. S.; CLARO NETO, S. C.; AZEVEDO, E. C. Evaluation of MDF bonding with polyurethane of castor oil. **Applied Adhesion Science**, v. 4, 2016, p. 4-13.
5. BARROS, N. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2ª ed., Editora UNICAMP, 2001. 412 p.
6. OLIVEIRA, F. G. S. **Condicionamento higrotérmico de propelente composto aditivado com óleo de mamona como agente de ligação**. São José dos Campos: Instituto de Aeronáutica e Espaço, Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – CNPq, 2017. (Relatório Parcial).
7. VICENTE, G.; COTERON, A.; MARTINEZ, M.; ARACYL, J. Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production. **Industrial Products and Crops**, v. 8, 1998, p. 29-35.