

## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Síntese de *binders* poliuretânicos para aplicação em formulações de propelente sólido a partir de óleo de mamona *in natura*.

Bolsista: Rodrigo Alexander de Oliveira Castro

Orientador(a): Luciene Dias Villar

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

### Resumo

O projeto tem por finalidade avaliar o uso de diferentes isocianatos nas propriedades mecânicas e físico-químicas de *binders* poliuretânicos obtidos a partir de óleo de mamona (OM), tendo como extensor de cadeia o 1,4-butanodiol (BDO). Nas etapas anteriores deste projeto, foi utilizado o diisocianato de tolueno (TDI), para o qual foi realizado um planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central. O uso de poliisocianatos derivados de diisocianato de hexametileno (HDI) foi avaliado no período anterior, de modo a se determinar as faixas de variação dos fatores, para construção de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Desta forma, no período a que se refere esse relatório, foi utilizado o poliisocianato de nome comercial Desmodur<sup>®</sup> N3400, tendo-se obtido modelos de resposta para as propriedades mecânicas (tensão de ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young) e físico-químicas (densidade de ligações cruzadas) do poliuretano produzido, a partir dos quais foi aplicada a metodologia de otimização que utiliza a função de desejabilidade, a fim de se obter propriedades mecânicas otimizadas. Tais propriedades foram comparadas àquelas obtidas utilizando-se TDI. O estudo demonstrou que os poliuretanos à base de OM apresentam propriedades mais adequadas ao uso em formulações de propelente sólido quando preparados com diisocianatos ao invés de poliisocianatos.

### 1. Introdução

A queima de combustíveis na câmara de combustão dos veículos espaciais gera gases que são expelidos em alta pressão através da tubeira, ocasionando o impulso do veículo espacial [1].

Na câmara de combustão, os propelentes podem ser encontrados no estado líquido ou no estado sólido. A fase sólida do propelente, constituída por metais combustíveis e por oxidantes, é aglomerada pelo *binder* poliuretânico, que, além de atuar como aglutinante, permite ao propelente resistir às solicitações mecânicas durante a ignição e voo. [2]

A produção do *binder* poliuretânico ocorre por meio da reação de policondensação entre o polioliol e o isocianato. O poliisocianato Desmodur<sup>®</sup> N3400 utilizado nessa fase do projeto consiste na mistura de uma uretdiona (Figura 1) e de um trímero (Figura 2) do hexametileno diisocianato (HDI).

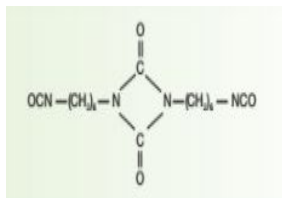


Figura 1. Uretdiona de HDI.

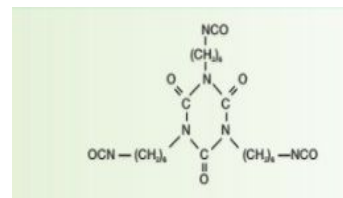


Figura 2. Trímero de HDI.

Neste projeto, o uso do óleo de mamona (OM) na preparação de *binders* tem como objetivo verificar a viabilidade do uso desse polioliol de cadeia curta na substituição do PBLH (polibutadieno líquido hidroxilado), dessa forma empregando-se um polioliol de origem renovável e abundante no Brasil, tendo em vista que a produção do PBLH foi descontinuada no país. Uma vez que a natureza química do isocianato utilizado tem grande influência sobre as propriedades mecânicas do poliuretano, este projeto avalia o uso de diisocianatos e de poliisocianatos nas propriedades do *binder*.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1 Materiais

Nas sínteses de poliuretano realizadas utilizou-se o poliisocianato Desmodur<sup>®</sup> N3400 como agente de cura; o óleo de mamona (OM) como polioliol; o 1,4-butanodiol (BDO) como extensor de cadeia; e o dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) como catalisador de cura.

## 2.2 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Com o objetivo de avaliar a influência dos fatores razão molar ( $x_1$ ), dada pela razão estequiométrica NCO/OH, e relação mássica BDO:OM ( $x_2$ ), foi realizado um planejamento fatorial  $2^2$ , com três pontos centrais e quatro pontos axiais, totalizando 11 formulações, denominado delineamento composto central rotacional (DCCR). Conforme os procedimentos descritos em relatório anterior [3], as formulações foram preparadas adicionando-se ao OM, o extensor de cadeia BDO e o agente de cura, conforme estabelecido pela razão estequiométrica e pela relação mássica BDO:OM. A Tabela 1 apresenta os níveis adotados para os dois fatores, em que  $0$  corresponde ao nível 1,41421, e representa os pontos axiais.

Tabela 1. Níveis definidos para os fatores investigados.

Fatores	-	-1	0	1	+
Razão molar ( $x_1$ )	0,6	0,64	0,75	0,85	0,9
BDO: OM ( $x_2$ )	0,000	0,010	0,035	0,059	0,07

Os modelos obtidos para as propriedades avaliadas foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA). A otimização das respostas de propriedades mecânicas foi realizada utilizando-se a função de desejabilidade, definida pela Equação 1.

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

em que,  $D$  refere-se a desejabilidade global;  $m$  corresponde à quantidade de propriedades a serem otimizadas;  $d$  corresponde à desejabilidade das propriedades individuais.

## 2.3 Ensaio de Inchamento em Solvente

Para determinação do parâmetro de Flory-Huggins, relacionado à interação de solubilidade entre polímero-solvente, foram realizados ensaios de inchamento com diversos solventes, buscando identificar aquele que produzisse maior grau de inchamento e, adicionalmente, permitisse determinar o parâmetro de solubilidade do poliuretano estudado. Os solventes utilizados para essa avaliação foram acetato de etila, benzeno, clorobenzeno, clorofórmio,

tetrahidrofurano e tolueno. Para determinação do parâmetro de solubilidade do poliuretano utilizou-se a Equação 2 que determina o parâmetro de solubilidade do polímero por meio da raiz quadrada do somatório das forças presentes na macromolécula. [4]

$$\delta_p = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_h^2 + \delta_p^2} \quad (2)$$

em que,  $\delta_p$  corresponde ao parâmetro de solubilidade do polímero,  $\delta_d$  descreve as forças de dispersão da macromolécula,  $\delta_h$  corresponde às ligações de hidrogênio existentes na macromolécula e,  $\delta_p$  indica as interações dipolo-dipolo. Estes valores estão descritos em literatura [5] para os solventes utilizados.

O parâmetro de interação Flory-Huggins, definido por  $\chi$ , é descrito pela Equação 3.

$$\chi = 0,34 + \frac{V_s}{RT} \left( \delta_p - \delta_s \right)^2 \quad (3)$$

em que,  $V_s$  corresponde ao volume molar do solvente; R corresponde à constante universal dos gases perfeitos; T indica a temperatura em Kelvin;  $\delta_p$  e  $\delta_s$  correspondem ao parâmetro de solubilidade do polímero e do solvente, respectivamente.

O procedimento experimental utilizado para a realização dos ensaios de inchamento e determinação da densidade de ligações cruzadas foi descrito anteriormente. [3]

#### 2.4 Propriedades Mecânicas

As propriedades de tensão de ruptura, alongamento na ruptura e módulo de Young foram obtidos a partir da realização do ensaio mecânico de tração, utilizando-se uma máquina de ensaio universal (ZWICK 1474). O ensaio foi realizado à temperatura ambiente à velocidade de 500 mm/min, seguindo-se a norma STANAG 4506-00. Para cada formulação foram ensaiados cinco corpos de prova com dimensões definidas pela norma ASTM 412 modelo C.



### 3. Resultados

O ensaio de inchamento com diversos solventes permitiu uma análise mais detalhada acerca do parâmetro de interação polímero-solvente, comumente denominado parâmetro de interação Flory-Huggins. Desta forma, por meio da relação entre parâmetro de solubilidade do solvente e grau de inchamento do *binder* (Figura 3), foi possível determinar o solvente com maior interação com o poliuretano à base de OM, melhorando, portanto, a precisão do cálculo de determinação de densidade de ligações cruzadas.

O parâmetro de solubilidade do poliuretano ( $\delta_p$ ) foi obtido a partir do ponto de máximo da curva ajustada para os pontos experimentais da Figura 3, resultando no valor de 19,08 (MPa)<sup>1/2</sup>, o qual, sendo utilizado na Equação 3, permitiu determinar o valor do parâmetro de interação Flory-Huggins como sendo de 0,340.

A partir dos resultados apresentados na Figura 3, verificou-se também que o solvente que resultou em maior grau de inchamento foi o clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>). As imagens dos corpos de prova após o inchamento evidenciam o maior grau de inchamento obtido pelo uso do clorofórmio, ao provocar maior número de fissuras na estrutura do poliuretano durante o seu inchamento.

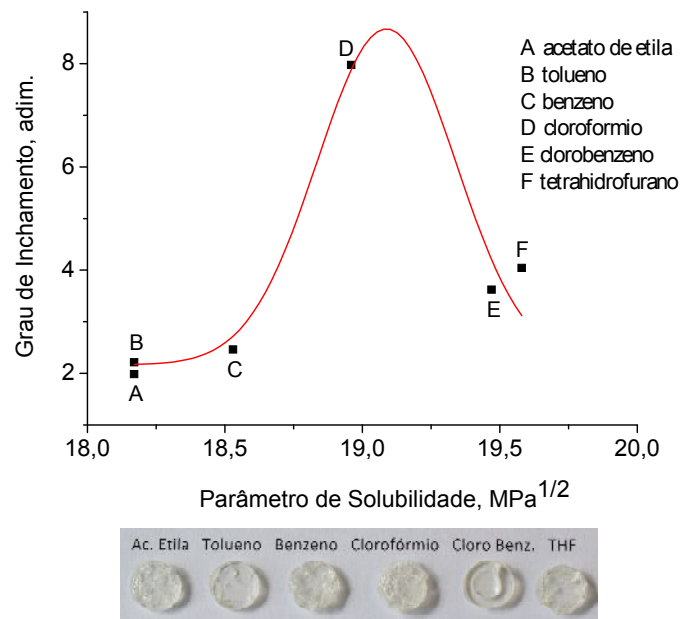


Figura 3. Grau de inchamento em função do parâmetro de solubilidade dos solventes. Os valores apresentados na Tabela 2 referem-se às propriedades mecânicas e à densidade de ligações cruzadas ( $\rho_c$ ) obtidas nos ensaios a partir dos fatores codificados. As propriedades mecânicas analisadas foram tensão de ruptura ( $\sigma_{rup}$ ), alongamento na ruptura ( $\epsilon_{rup}$ ) e módulo de Young (E).

Tabela 2. Variáveis-resposta das formulações obtidas no planejamento DCCR.

Fatores Codificados		$\sigma_{rup}$ (MPa)	$\epsilon_{rup}$ (%)	E (MPa)	$\rho_c$ (mol/mL)x10 <sup>-4</sup>
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>				
-1	-1	0,34	106	0,45	0,72
1	-1	0,80	46	2,14	2,62
-1	1	0,42	154	0,50	0,47
1	1	0,97	64	2,03	2,72
-	0	0,23	189	0,17	0,28
+	0	0,96	53	2,30	2,55
0	-	0,61	65	1,26	1,50
0	+	0,66	104	0,91	0,78
0	0	0,66	90	1,03	1,32
0	0	0,66	83	1,12	1,52
0	0	0,57	70	1,11	1,46

Utilizando-se o software Minitab®17, foi realizada a análise dos modelos para cada propriedade, obtendo-se o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e a avaliação da significância estatística de regressão ( $MQ_R/MQ_r$ ) e da falta de ajuste do modelo ( $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ ).

Para a análise da significância estatística de regressão utilizou-se o valor de F tabelado de 5,05 e comparou-se com valor referente à  $MQ_R/MQ_r$ . Conforme descreve Barros Neto et al. [6], o valor de F tabelado deve ser, aproximadamente, dez vezes inferior ao valor  $MQ_R/MQ_r$ , para que se tenha um bom ajuste do modelo. Esse critério foi atendido pelo ajuste para a tensão de ruptura e para o módulo de Young. Para as outras duas propriedades, o valor de F calculado ( $MQ_R/MQ_r$ ) ainda foi maior que o de F tabelado, o que permite continuar a análise do modelo.

Tabela 3. Análise dos modelos obtidos.

Variáveis- respostas	$MQ_R/MQ_r$	$MQ_{faj}/MQ_{ep}$	$R^2$ (%)
$r_{rup}$ (MPa)	53,30	0,58	98,16
$r_{rup}$ (%)	28,47	1,45	96,61
E (MPa)	79,11	7,92	98,75
$\epsilon$ (mol/mL)x10 <sup>-4</sup>	36,33	14,45	93,65

Para avaliar a qualidade do ajuste do modelo quadrático foi comparado o valor de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  com o valor tabelado de F igual a 19,16. Para que o modelo seja considerado bem ajustado, o valor de F tabelado deve ser maior que o valor de F calculado ( $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ ). O critério foi bem atendido pela tensão de ruptura e satisfatoriamente atendido pelas demais propriedades, sendo que a densidade de ligações cruzadas foi a que apresentou maior proximidade entre os valores de F.

O valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) representa a qualidade do ajuste aos pontos experimentais. A proximidade desse valor a 100 % demonstra que os pontos experimentais

estão bem ajustados pelo modelo quadrático. As respostas avaliadas para o módulo de Young e tensão de ruptura apresentaram valores de  $R^2$  mais elevados que aqueles obtidos para as demais propriedades, em conformidade com a avaliação feita pela ANOVA.

A significância dos fatores no modelo pode ser identificada por meio do p-valor. Assim, se p-valor  $< 0,05$  o fator avaliado é significativo para o modelo. O fator razão molar ( $x_1$ ) apresentou significância para todas as propriedades mecânicas analisadas (Tabela 4). Em relação ao fator BDO:OM ( $x_2$ ) sua influência deu-se apenas para o alongamento na ruptura, o que era esperado para um extensor de cadeia. No que se refere aos termos quadráticos, apenas o termo quadrático do fator razão molar mostrou-se significativo, neste caso, para o alongamento.

Tabela 4. Coeficientes codificados para os termos dos modelos. Os valores entre parênteses referem-se ao p-valor correspondente.

<b>Termo</b>	<b>rup (MPa)</b>	<b>rup (%)</b>	<b>E (MPa)</b>	<b><math>\epsilon</math> (mol/mL)x10<sup>-4</sup></b>
<b>Constante</b>	-1,649	1157	0,54	-0,13
<b><math>x_1</math></b>	3,86 (0,000)	-2628 (0,000)	-6,01 (0,000)	-3,1 (0,000)
<b><math>x_2</math></b>	-5,59 (0,053)	2848 (0,013)	5,3 (0,140)	-24,3 (0,239)
<b><math>x_1^2</math></b>	-1,17 (0,518)	1550 (0,015)	9,26 (0,078)	7,1 (0,567)
<b><math>x_2^2</math></b>	11,2 (0,731)	-1327 (0,873)	47,6 (0,563)	-0,95 (0,675)
<b><math>x_1 \cdot x_2</math></b>	8,57 (0,363)	-2857 (0,247)	-15,2 (0,507)	33,3 (0,596)

Para buscar a otimização de uma formulação de poliuretano à base de OM e curado com o poliisocianato Desmodur<sup>®</sup> N3400, foi aplicada a função de desejabilidade visando maximizar as propriedades mecânicas, ainda que na prática, saiba-se que a maximização do alongamento, resulta em uma diminuição dos valores de tensão e módulo. O valor da desejabilidade define o nível de qualidade da otimização, sendo que, quanto mais próximo o valor estiver de 1, mais próximo se está da otimização desejada. Para esse material, era



desejado uma tensão de ruptura mínima de 0,5 MPa, com valor ideal de 0,7 MPa; módulo de Young mínimo de 1 MPa, como valor ideal de 2 MPa; e alongamento na ruptura mínimo de 80% com valor ideal de 120%. Os valores obtidos para a otimização estão descritos na Tabela 5, juntamente com o valor de desejabilidade global obtido.

Tabela 5. Valores otimizados das propriedades mecânicas e desejabilidade global.

Variáveis- Resposta	Valor otimizado	Desejabilidade
$r_{up}$ (MPa)	1,02	
$r_{up}$ (%)	76,5	0,5951
E (MPa)	2,3	

Como era previsto, embora seja possível obter valores de tensão e módulo otimizados e semelhantes àqueles obtidos no sistema OM/TDI [3], os valores de alongamento resultaram abaixo do necessário para aplicação do sistema OM/Desmodur<sup>®</sup>N3400 como *binder* poliuretânico para formulações de propelente sólido compósito, resultando em um baixo valor de desejabilidade global (Tabela 5). Quanto à propriedade de densidade de ligações cruzadas, na condição otimizada seria obtido o valor de  $2,28 \times 10^{-4}$  mol/mL, o que se constitui em um valor bastante elevado, se comparado com o sistema OM/TDI [3], constituindo-se em uma vantagem, pois dificulta a migração de componentes do propelente.

## 5. Conclusões

A partir do planejamento fatorial realizado, foi possível verificar que a razão molar possui efeito significativo sobre as propriedades mecânicas e físico-químicas, ao passo que a utilização do extensor de cadeia 1,4-butanodiol apresentou pouca influência nas propriedades do poliuretano estudado, indicando assim, que a estrutura química desse poliuretano é controlada principalmente pelo isocianato Desmodur<sup>®</sup> N3400. A comparação entre os sistemas OM/TDI e OM/Desmodur<sup>®</sup> N3400 revelou que o uso de diisocianatos é mais indicado para a preparação de *binders* poliuretânicos a serem utilizados em formulações de propelente sólido.

## Publicação



CASTRO, R. A. O; VILLAR, L. D. Síntese de poliuretana a partir de óleo de mamona *in natura* e polisocianatos. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 22, São Paulo, 2018. **Anais ...** São Paulo: ABEQ, p. 1- 4.

## Referências

1. MAGALHÃES, J. B. **Estudo sobre envelhecimento acelerado de propelente sólido compósito**. 2011.118f. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
2. REZENDE, L. C. **Envelhecimento de propelente compósito à base de polibutadieno hidroxilado**. 2001. 133f. Tese de doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
3. CASTRO, R. A. O. **Síntese de binders poliuretânicos para aplicação em formulações de propelente sólido a partir de óleo de mamona *in natura***. São José dos Campos: Instituto de Aeronáutica e Espaço, Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – CNPq, 2017. (Relatório Parcial)
4. HANSEN, C. M.; **Hansen Solubility Parameters: a User's Handbook**, 2<sup>a</sup> ed., CRC Press LLC: Boca Raton, 2000.
5. CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros – Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2<sup>a</sup> ed., Artliber, São Paulo, 2002.
6. BARROS, N. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2<sup>a</sup> ed., Editora UNICAMP, p. 412, 2001.