



Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Balanceamento de formulações de propelente para aplicação em estudos de envelhecimento higrotérmico

Bolsista: Fabiana Gimenez Sampaio de Oliveira

Orientador(a): Luciene Dias Villar

Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2017 a Julho de 2017

Resumo

Neste projeto foi realizado um delineamento fatorial para o propelente contendo um agente de ligação não convencional, o óleo de mamona (OM) e o TEPANOL[®] (obtido da reação entre tetraetilenopentamina, acrilonitrila e glicidol). A escolha do uso do óleo de mamona como agente de ligação foi realizada a partir de revisão bibliográfica. O delineamento foi realizado com três fatores, sendo eles a razão molar R, a concentração total de agente de ligação e, a razão mássica OM/TEPANOL[®]. A partir do processamento das formulações e da obtenção das suas propriedades mecânicas e propriedades de processamento iniciais, as mesmas foram submetidas a um ciclo de absorção-dessorção de umidade, sendo ensaiadas novamente, afim de avaliar suas propriedades finais quando exposta à temperatura ambiente com alto índice de umidade.

1. Introdução

O propelente sólido compósito (PSC) é composto por agentes redutores e oxidantes responsável pelo lançamento do motor-foguete quando submetidos à queima homogênea. Além dos requisitos balísticos, é muito importante que o propelente tenha boa resistência mecânica e seja capaz de suportar todos os esforços a que será submetido, desde sua fabricação e carregamento até o lançamento do motor-foguete. [1]

O propelente sólido é constituído pelo *binder*, de natureza orgânica e que atua como ligante e gerador de gases e, por um sal inorgânico oxidante. O agente de ligação é um dos principais componentes na formulação de PSC responsável pela interação entre o sal oxidante e o *binder*, não permitindo que as partículas do sal fiquem soltas e se movam na matriz polimérica, pois, quando capazes de se moverem, causam falha na

interação polímero-carga, enfraquecendo essa interação e facilitando a absorção de umidade, conseqüentemente, interferindo nas suas propriedades mecânicas. [1]

Os agentes de ligação possuem grupos terminais polares capazes de se ligar às partículas oxidantes e ao grupo isocianato (NCO), presente no *binders* poliuretânico. Entretanto, durante o balanceamento de formulações de PSC, deve-se levar em conta a razão estequiométrica entre os grupos NCO e as hidroxilas (OH), denominada razão molar NCO/OH, ou apenas, R.

Este projeto tem como objetivo estudar o balanceamento de uma formulação de propelente sólido utilizando um agente de ligação não convencional. A seleção do agente de ligação a ser utilizado foi realizada a partir de revisão bibliográfica (Relatório Parcial 2016-2017), tendo-se selecionado uma associação entre o óleo de mamona (OM) e o agente poliamínico TEPANOL[®] (obtido da reação entre tetraetilenopentamina, acrilonitrila e glicidol). As vantagens do uso do óleo de mamona como agente de ligação estão relacionadas a um material proveniente de fonte renovável e à maior disponibilidade no mercado nacional. A literatura também aponta para uma maior resistência à absorção de umidade quando OM é usado em materiais compósitos [2-3], e é justamente essa característica que se pretende avaliar nesse trabalho.

Para atingir o objetivo proposto, foi realizado, no período a que se refere esse relatório, um delineamento fatorial completo, para três fatores, em dois níveis, para o processamento em laboratório de formulações de PSC contendo a associação OM/TEPANOL[®]. As formulações foram submetidas a ensaio de condicionamento ambiental em elevada umidade relativa (UR), tendo-se avaliado o comportamento mecânico e quantificado o teor de umidade absorvida e desorvida.

2. Materiais e Métodos

Preparação de formulações de PSC

Foi definido um delineamento fatorial completo com pontos centrais (DCC), apresentado na Tabela 1, com 3 fatores, sendo eles, a razão molar R, a concentração total de agente de ligação e, a razão mássica entre OM e TEPANOL[®].

Tabela 1. Fatores e níveis utilizados no DCC.

Fator	Níveis		
	-1	0	+1
Razão R, x_1	0,84	0,88	0,92
[Ag. Ligação], x_2	0,18	0,30	0,42
OM:TEPANOL, x_3	0,25	0,50	0,75

A determinação da razão molar R entre os grupos NCO do diisocianato de isoforona(IPDI) e os grupos OH do PBLH (polibutadieno líquido hidroxilado) e do OM foi realizada a partir da Equação 1, em que m_{IPDI} , m_{PBLH} e m_{OM} , são as massas de IPDI, PBLH e OM, respectivamente e, I_{NCO} e I_{OH} , são os índices de NCO e de hidroxila, respectivamente.

$$R = \frac{m_{IPDI} \cdot I_{NCO}^{IPDI}}{m_{PBLH} \cdot I_{OH}^{PBLH} + m_{OM} \cdot I_{OH}^{OM}} \quad (1)$$

Seguindo-se o planejamento fatorial proposto (Tabela 1), variando-se a razão R, a concentração total de agente de ligação e, a proporção OM:TEPANOL[®], a Equação 1 foi utilizada para se determinar a massa de isocianato a ser adicionada a cada formulação de PSC.

O delineamento fatorial realizado(2³) com 3 pontos centrais resultaram em 11 formulações de PSC. A Tabela 2 apresenta a ordem dos processos realizados em laboratório e os seus fatores, codificados e não codificados. Um dos processos no ponto central foi descartado e precisará ser refeito para completar o delineamento.

Tabela 2. Fatores codificados e não codificados para o DCC planejado.

Ensaio	Processo	Fator Codificado			Fator Não Codificado		
		x_1	x_2	x_3	x_1	x_2	x_3
Pontos Fatoriais	9	-1	-1	-1	0,84	0,18	0,25
	2	+1	-1	-1	0,92	0,18	0,25
	3	-1	+1	-1	0,84	0,42	0,25
	1	+1	+1	-1	0,92	0,42	0,25
	8	-1	-1	+1	0,84	0,18	0,75
	4	+1	-1	+1	0,92	0,18	0,75
	6	-1	+1	+1	0,84	0,42	0,75
	7	+1	+1	+1	0,92	0,42	0,75
Pontos Centrais	5	0	0	0	0,88	0,30	0,50
	10	0	0	0	0,88	0,30	0,50

A preparação das formulações de PSC foi realizada em um misturador vertical IKA-HKV com capacidade de 5 L à temperatura de 50°C, no qual foram misturados o poliol PBLH, os agentes de ligação e os demais aditivos, bem como, as frações de perclorato de amônio (AP), alumínio em pó e isocianato. O acompanhamento do processo foi feito por medidas de viscosidade, realizadas em viscosímetro Brookfield HBT DV-1, tendo-se determinado o valor da viscosidade ao fim da mistura (EOM, *end-of-mixture viscosity*). Após esse procedimento, a mistura foi carregada em um molde no formato de bloco (130x130x63) mm, o qual foi levado a uma estufa para cura à temperatura de 50°C. O tempo de cura foi avaliado pela estabilização do valor de dureza Shore A.

Condicionamento em ambiente com elevada umidade relativa

De cada formulação, foram preparados dez corpos-de-prova (cdp) de tração modelo JANNAF classe C e oito cdp com dimensões 50x1,5 x 1,0 mm, aproximadamente, denominados *travelers* (ASTM 5229M-92). Os cdp foram pré-condicionados em um dessecador por 72 horas com a finalidade de garantir a mesma condição inicial de umidade para todas as formulações. Metade dos cdp de tração foram ensaiados (condição inicial) e um dos *travelers* foi usado para medida de dureza Shore A. Os demais cdp foram acondicionados em uma câmara cuja umidade relativa (UR) foi mantida acima de 75 %) por meio de uma solução aquosa de glicerina (52 %), conforme descrito por estudo sobre o efeito do condicionamento ambiental em propelentes PBLH-AP [4]. No decorrer dos dias, a massa dos *travelers* foi medida e a sua estabilidade foi avaliada pela diferença entre as duas últimas massas em relação à massa inicial, utilizando-se a Equação 2, em que w_i , w_{i-1} e w_b representam a massa final, a penúltima massa e a massa inicial, respectivamente. A absorção ou dessorção de umidade é considerada estabilizada se a diferença entre duas medidas consecutivas, em módulo, resulta menor que 0,0001, de acordo com a norma ASTM D5229M-92. A dessorção foi conduzida em um dessecador.

$$\frac{w_i - w_{i-1}}{w_b} < 0,0001 \quad (2)$$

Ensaio mecânico

Os cdpde tração, após submetidos ao ciclo absorção-dessorção de umidade foram ensaiados (Zwick modelo 1474). Os ensaios de tração foram realizados, à temperatura ambiente e velocidade de 50 mm/min (STANAG 4506-00), obtendo-se os valores de tensão máxima (σ_{max}), alongamento na tensão máxima (ϵ_{max}) e módulo de Young (E_{max}). As medidas de dureza Shore A (ASTM D2240-15) foram realizadas utilizando-se um durômetro Instron S1.

3. Resultados

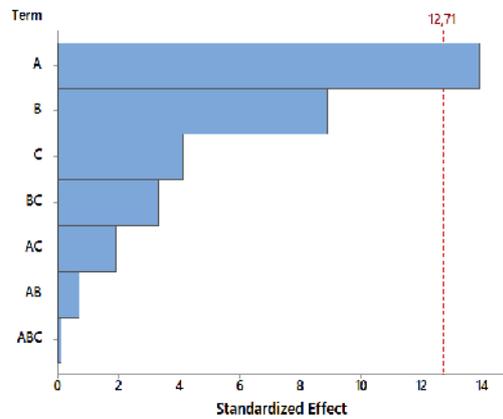
Os resultados iniciais de propriedade mecânica, como tensão máxima (σ_{max}), alongamento na tensão máxima (ϵ_{max}), módulo de Young (E_{max}), e dureza ShA e das propriedades de processamento, como viscosidade EOM (Pa.s) e tempo de cura em dias (t_{cura}) estão apresentados na Tabela 3.

Os Gráficos de Pareto (Figura 1) foram gerados utilizando-se o *software* Minitab[®] 17, em que está indicado o valor crítico de 12,71. Para obtenção desse valor utiliza-se tabela de *t-student*, em que o grau de liberdade n-1 é dado pelo número de repetições no ponto central. No presente caso, como um dos processos de propelente no ponto central precisou ser descartado, o valor de n-1 resultou em 1, o que corresponde a uma área de probabilidade de 12,71. [5] As letras A, B e C representam os fatores codificados, segundo a mesma ordem da Tabela 1. Uma vez que o valor crítico dos Gráficos de Pareto está muito alto, a tensão máxima (Figura 1a) foi a única variável-resposta que foi afetada de modo significativo por algum dos fatores, no caso, o fator A.

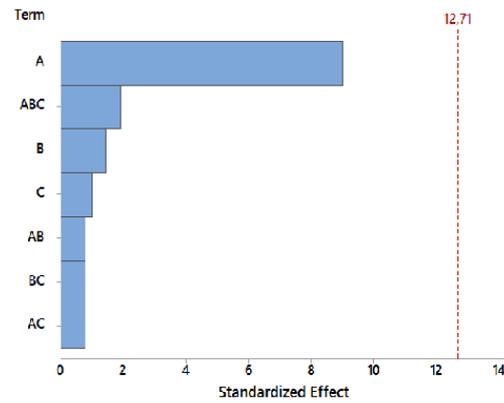
Tabela 3. Caracterização inicial das propriedades mecânicas e de processamento.

Ensaio	Fator Codificado			Variáveis-Resposta					
	x_1	x_2	x_3	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	E_{max} (MPa)	Dureza (ShA)	EOM (Pa.s)	t_{cura} (dias)
Pontos Fatoriais	-1	-1	-1	0,47±0,03	63±10	3,33±0,24	64±1	164,8	8
	+1	-1	-1	0,85±0,01	14±1	13,61±0,26	79±1	180,8	10
	-1	+1	-1	0,15±0,01	54±3	0,93±0,05	41±1	265,6	8
	+1	+1	-1	0,56±0,01	29±1	5,52±0,12	69±1	246,4	9
	-1	-1	+1	0,54±0,01	50±4	4,64±0,16	68±1	182,4	8
	+1	-1	+1	0,82±0,01	11±1	14,52±0,47	79±1	184,0	8
	-1	+1	+1	0,38±0,01	65±10	3,03±0,07	60±1	211,2	9
	+1	+1	+1	0,70±0,01	16±1	10,39±0,23	77±1	196,8	9

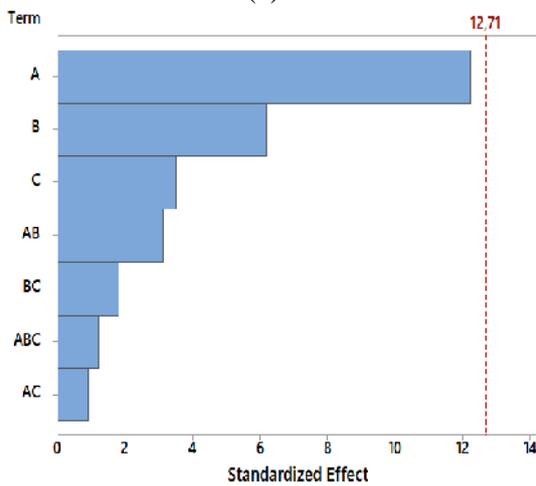
Pontos	0	0	0	$0,60 \pm 0,01$	37 ± 1	$5,47 \pm 0,11$	70 ± 1	196,8	9
Centrais	0	0	0	$0,65 \pm 0,02$	28 ± 3	$6,78 \pm 0,28$	73 ± 2	208	7



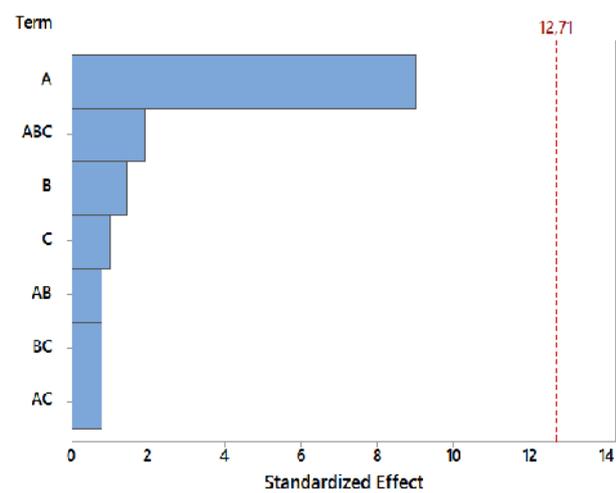
(a)



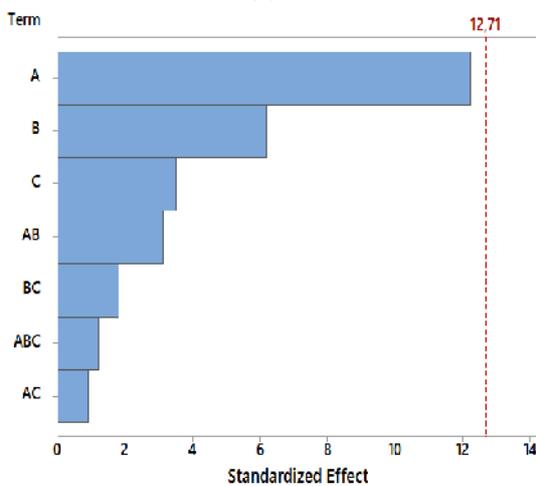
(b)



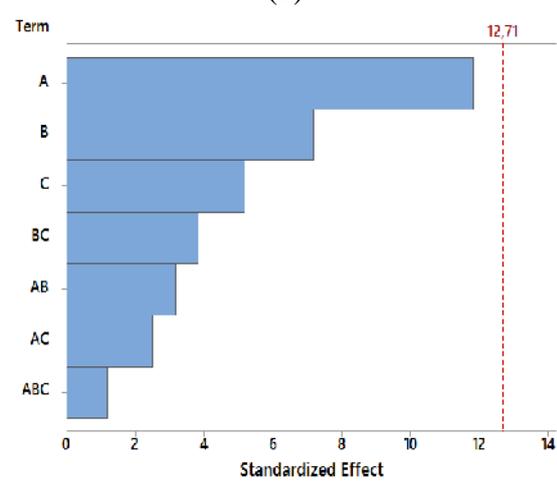
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 1. Gráfico de Pareto para (a) máx; (b) máx; (c) E; (d) dureza Sh A; (e) viscosidade EOM e, (f) tempo de cura.

Para a correta avaliação dos resultados é necessário finalizar todos os processos desse delineamento, incluindo mais um ponto central, de modo que o grau de liberdade será dois, resultando em um valor crítico de 4,303. A partir desse valor, os efeitos dos fatores A e B serão, possivelmente, significativos para todas as propriedades mecânicas. Para as propriedades de processamento, apenas a viscosidade, deve ser afetada pelo fator B e a interação BC, será significativa.

Após a caracterização inicial, um segundo conjunto de cinco cdp foi submetido a ciclo absorção-dessorção de umidade e acompanhado até estabilização, tendo-se monitorado as condições de temperatura e UR por meio de um termohigrômetro registrador.

O experimento do ciclo absorção-dessorção ainda está em andamento, restando três processos para serem finalizados, além do processo adicional do terceiro ponto central. O ciclo absorção-dessorção requer longos períodos para ser executado, levando em consideração que a capacidade máxima da câmara é de condicionamento de quatro formulações simultaneamente e, de que, cada ciclo dura, em média, 50 dias. A Figura 2 apresenta a variação de massa, em porcentagem, em relação ao tempo, para os ciclos de absorção-dessorção concluídos.

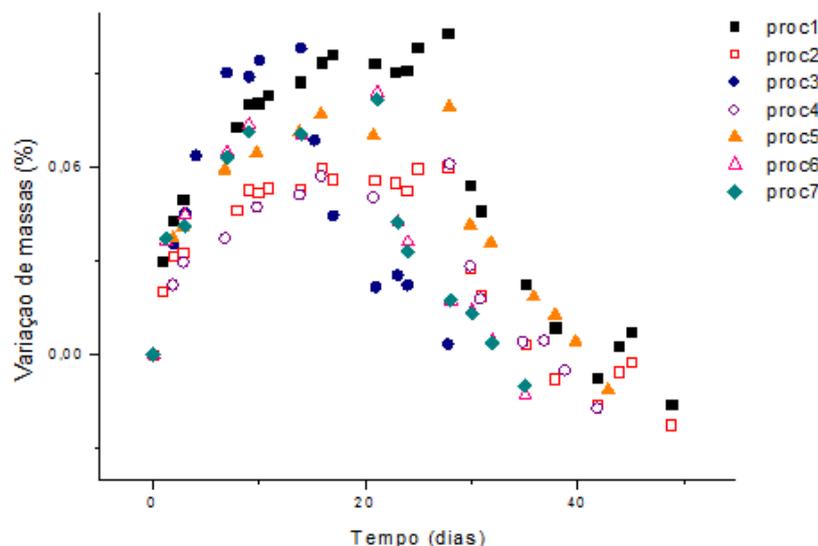


Figura 2. Variação de massa no ciclo absorção-dessorção.
Legenda: proc1 (+1+1-1); proc2 (+1-1-1); proc3 (-1+1-1); proc4 (+1-1+1); proc5 (000), replicata1; proc6 (-1+1+1); proc7 (+1+1+1).

Observou-se que os *travelers* do processo 1 e 2 absorveram umidade até a sua estabilidade, aproximadamente 27 dias, porém foram mantidos na câmara por um período maior, gerando uma diferença no tempo total do ciclo em relação aos outros processos. Fazendo-se o ajuste exponencial de cada processo é possível determinar a porcentagem de umidade absorvida (Figura 3a).

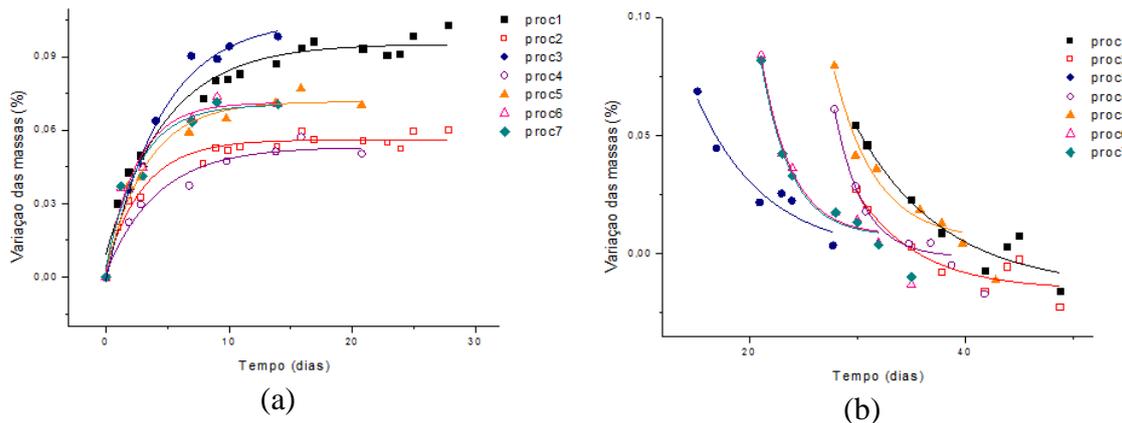


Figura 3: Variação de massa *versus* tempo (dias) durante a (a) absorção e (b) dessorção. Legenda idêntica à da Figura 1.

Após atingir a estabilidade na absorção, os *travelers*, juntamente com os seus respectivos cdp de tração foram colocados no dessecador para dessorção por um período médio de 23 dias, após o qual atingiram novamente a estabilidade. A Figura 3b apresenta a perda de massa, em porcentagem, de cada processo até sua estabilidade. Nota-se uma perda muito rápida do processo 3 que pode ter relação com o valor de cada fator na sua composição, garantindo uma maior mobilidade das suas cadeias, tornando-o um propelente menos rígido. A partir do ajuste exponencial de cada processo, obteve-se por meio do *software* Origin[®] 8 os parâmetros da Equação 3.

$$y = A1 \cdot \exp\left(\frac{-x}{t1}\right) + y_0 \quad (3)$$

Assumindo-se x tendendo ao infinito, tem-se que $y = y_0$, sendo y_0 a massa absorvida durante a absorção ou a massa residual após a dessorção. Desta forma, foram determinadas as massas adsorvida e a massa residual de umidade (Tabela 4). Após o ciclo absorção-dessorção, os cdp de tração foram encaminhados para ensaio e os resultados parciais encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Propriedades mecânicas após o ciclo absorção-dessorção e teor de umidade absorvida e teor residual.

Ensaio	Fator Codificado			Variáveis-Resposta					
	X ₁	X ₂ X ₃		máx (MPa)	máx (%)	E (MPa)	Dureza (ShA)	M _{abs} (g)	M _{res} (g)
	-1	-1	-1	*	*	*	*	*	*
	+1	-1	-1	0,96±0,02	17±1	15,22±0,50	80±1	0,056	0,000
	-1	+1	-1	0,13±0,03	32±15	1,24±0,18	44±2	0,105	0,0002
Pontos Fatoriais	+1	+1	-1	0,77±0,01	54±6	6,49±0,32	73±1	0,095	0,000
	-1	-1	+1	*	*	*	*	*	*
	+1	-1	+1	0,85±0,03	10±1	15,99±0,61	80±1	0,053	0,000
	-1	+1	+1	0,35±0,01	38±3	3,20±0,13	62±1	0,071	0,008
	+1	+1	+1	0,70±0,001	15±1	10,60±0,81	76±1	0,070	0,007
Pontos Centrais	0	0	0	0,55±0,01	25±1	5,73±0,33	70±1	0,072	0,006
	0	0	0	*	*	*	*	*	*

* ensaio em andamento.

Analisando os resultados de propriedade mecânica da Tabela 4 e comparando-as com a Tabela 3, notou-se que após o ciclo absorção-dessorção as propriedades mecânicas se elevaram com exceção do alongamento máximo (ϵ_{max}) do processo 3, representado pelos fatores codificados (-1 +1 -1), que diminuiu com uma diferença de 22 %. A massa absorvida representa todo ganho de massa sofrido pelos *travelers* durante a primeira parte do ciclo e a massa residual representa a massa absorvida que se manteve nos *travelers* mesmos após a segunda parte do ciclo. As massas residuais iguais a zero dos processos 1 e 2 significam que toda umidade absorvida foi dessorvida do propelente, ao passo que processo 3, apesar de estar muito próximo de zero, atingiu sua estabilidade com um pequeno teor de umidade.

4. Próxima etapa

Para a conclusão do projeto será solicitada a renovação da bolsa, o que permitirá, não somente a conclusão desse planejamento fatorial, em andamento, mas também a realização de um segundo planejamento fatorial com o objetivo de otimizar as propriedades mecânicas.

5. Conclusão

Apesar dos experimentos estarem em andamento, foi possível analisar neste relatório, que existe uma correlação entre a variação dos fatores estudados e a quantidade de umidade absorvida e desorvida. Assim, com o término dos ensaios e com todos os dados das 11 formulações processadas, será realizada uma análise para verificar a formulação que apresentou melhores propriedades mecânicas finais após o ciclo e, também com menor absorção de umidade e umidade residual. A partir dessa análise, será possível refinar as condições de um segundo delineamento fatorial.

6. Divulgação de resultados

OLIVEIRA, F. G. S. de; PEREIRA, C. A.; VILLAR, L. D. Avaliação do óleo de mamona como agente de ligação em compósito poliuretânico altamente carregado. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 14, Águas de Lindóia, 2017. **Anais**. São Carlos: ABPol, p. 1- 5.

Referências

1. SCIAMARELI, J.; TAKAHASHI, M.F.K.; TEIXEIRA, J.M. Propelente sólido compósito polibutadiênico: I- Influência do agente de ligação. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 107-110, 2002.
2. DOWNEY, W. J.; HAIBIN, Y.; MEGSON, C. S. **High molecular weight castor oil-based polyols and uses thereof**. US 9284402, 15 mar. 2016.
3. 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.
4. LEE, W. G.; TSAI, J. Y.; BAI, G. C.; CHIU, H. S. The environmental effect on HTPB-AP propellants containing a quaternary ammonium salt modifier. In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF FRAUNHOFER ICT, 20, 1989, Karlsruhe. **Proceedings...**Karlsruhe: ICT, 1989. p. 65(1-18).
5. NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos. 4ªed. 414p. Porto Alegre. Bookman, 2010.