

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Estudo de inibidores de queima usados na preparação de ensaios em Bomba Crawford.

Bolsista: Ana Carolina dos Santos Silva

Orientador(a): Luciene Dias Villar

Período a que se refere o relatório: agosto de 2014 a julho de 2015

Resumo

A determinação da velocidade de queima de propelentes sólidos constitui-se em uma etapa crítica de desenvolvimento de novos propulsores. Em pequena escala, essa determinação ocorre por meio de ensaio utilizando uma câmara pressurizada com gás inerte, denominada Bomba Crawford. Para que esse ensaio apresente boa repetibilidade é necessário que a frente de chama desloque-se uniformemente ao longo do corpo de prova, o que é garantido pelo inibidor de queima aplicado na superfície da amostra. Neste trabalho foram avaliados sete diferentes inibidores, em variadas concentrações, a partir da aplicação por imersão ou a pincel. Medidas de viscosidade foram correlacionadas com as espessuras da camada de inibição obtidas. A espessura de inibição foi medida utilizando-se microscópio ótico. Devido a problemas na estrutura da Bomba Crawford, a queima dos corpos de prova inibidos e sem inibição foi feita à pressão ambiente. A inibição obtida a pincel apresentou maior uniformidade ao longo de todo o corpo de prova, independentemente da viscosidade do inibidor. A inibição por imersão apresentou tendência de maior variabilidade ao longo da extensão do corpo de prova, especialmente para os inibidores com o aumento da viscosidade. Após análise estatística dos dados de velocidade obtidos, observou-se que o regime permanente acrescido do regime transiente exibiu uma quantidade maior de inibições com menores dispersões. Ressalta-se a inibição, tanto por imersão quanto a pincel, com o verniz PU, o qual apresentou menor dispersão dos dados para os dois regimes de queima estabelecidos.

1. Introdução

Os propulsores de veículos espaciais, também chamados de motores-foguetes, requerem um propelente especial, com alta energia para a geração de um impulso que permita a descrição de uma trajetória pré-definida.¹ O motor-foguete à propulsão sólida é formado basicamente por cinco estruturas: envelope-motor, grão propelente, isolante térmico, tubeira e sistema de ignição.² O sistema de propulsão do motor-foguete se baseia no princípio de que, na reação de combustão do propelente, tem-se como produto gases com baixa massa molar em altas temperaturas, os quais são ejetados em alta pressão através de um estreitamento, conhecida por tubeira, provocando a propulsão do foguete no sentido oposto.³

O propelente sólido composto (PSC) é uma mistura complexa e estável formada basicamente por três elementos: um elemento orgânico, que funciona como ligante e gerador de gases; um sal oxidante e um auxiliador balístico, comumente um aditivo metálico.⁴

O equipamento denominado Bomba Crawford permite determinar, em pequena escala, a velocidade de queima de um corpo de prova de propelente sólido a altas pressões (Figura 1A). Esse equipamento é constituído por uma câmara de combustão pressurizada com gás inerte, em geral, nitrogênio. O corpo de prova de propelente é colocado no interior da câmara de combustão e é acoplado a um dispositivo de ignição (Figura 1B). A câmara é dotada com dois sensores óticos conectados a uma fonte de alimentação e a um temporizador eletrônico que registram o tempo (t_b) no qual a frente de chama passa por cada sensor.⁵ Sabendo-se a distância entre um sensor e outro (d), é possível calcular a velocidade de queima do propelente (v_b), conforme descrito pela Equação 1.

$$v_b = \frac{d}{t_b} \quad (1)$$

Sem a inibição do corpo-de-prova, pode haver grãos do oxidante na superfície da amostra, e esses, pelo contato com a frente de chama ou pela própria ação do calor gerado na combustão, se degradam e ocasionam uma queima superficial. Se isso ocorrer, o sensor ótico registra antecipadamente o sinal desta queima superficial, o que resultaria em uma velocidade de queima maior do que a real.

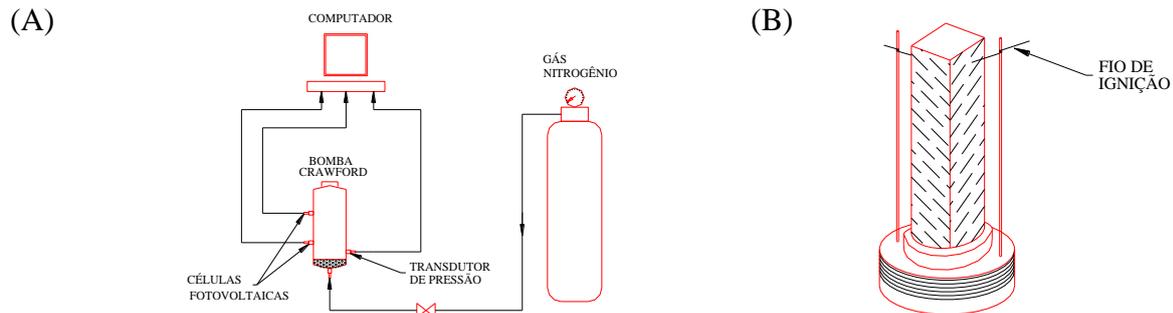


Figura 1. Desenho esquemático do equipamento de Bomba Crawford (A) e do corpo-de-prova de propelente sólido (B).

Neste trabalho foram avaliados diversos inibidores sugeridos pela literatura, levando-se em consideração a uniformidade da espessura da película formada em função do modo de aplicação (por imersão ou a pincel) e de sua relação com a viscosidade do inibidor testado. Também foram realizados ensaios de combustão à pressão ambiente utilizando-se cada um dos inibidores selecionados e comparando-se a variabilidade da velocidade de queima.

2. Materiais e métodos

2.1 Propelente

O propelente utilizado neste trabalho é composto por uma matriz poliuretânica formada a partir de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) e diisocianato de isoforona (IPDI), contendo perclorato de amônio (AP) como oxidante e alumínio em pó (Al) como auxiliador balístico.

2.2 Inibidores

Foram identificados diversos inibidores, passíveis de utilização neste projeto, por meio de levantamento bibliográfico. As diluições dos inibidores selecionados foram feitas conforme indicação do fabricante ou conforme indicado pela literatura. A caracterização das soluções foi realizada mediante medidas de viscosidade.

2.3 Medida de viscosidade

As viscosidades das soluções dos inibidores foram medidas utilizando-se o viscosímetro LVDVII+Pro da Brookfield. Foram testadas diferentes velocidades de rotação e modelos de

spindles para cada inibidor, até que fosse obtido valores de torque entre 50 e 80%, de modo a minimizar o erro da medida, conforme orientação do fabricante (Tonzar, 2007) ^{*}.

2.4 Medida da espessura da camada inibidora

Utilizou-se um microscópio óptico Veho para analisar o recobrimento dos corpos-de-prova inibidos por imersão e a pincel. Os corpos-de-prova foram seccionados transversalmente nas regiões: superior (extremidade presa ao suporte de fixação durante secagem), central e inferior (extremidade livre). Foram realizadas cinco medidas para cada uma dessas regiões.

2.5 Preparação dos corpos-de-prova e inibição

Antes da inibição, as arestas dos corpos-de-prova foram chanfradas utilizando-se uma lixa para uma melhor adesão da solução inibidora.⁶ Fez-se a inibição de dez corpos-de-prova para cada inibidor selecionado, sendo cinco inibidos por imersão e cinco inibidos a pincel. Cada inibição foi repetida duas vezes com intervalo de cerca de uma hora. Como controle, foram utilizados cinco corpos-de-prova submetidos apenas a lixamento. Os corpos-de prova-foram suspensos em um suporte a partir de uma das extremidades e foram secos à temperatura ambiente e em uma sala com umidade controlada.

2.6. Ensaio de queima e cálculo das velocidade

Os ensaios de queima foram realizados à pressão ambiente devido a problemas na operação da Bomba Crawford que surgiram no decorrer do projeto. Montou-se um aparato constituído por uma câmera fotográfica para filmagem e uma régua colocada na vertical, ao lado do suporte para o corpo-de-prova, utilizado na Bomba Crawford. A ignição foi dada por meio de uma corrente elétrica.

O cálculo das velocidades de queima foi realizado levando-se em consideração dois regimes de estado da queima: regime permanente e regime transiente inicial acrescido do regime permanente. Na primeira condição, a velocidade foi calculada desde a metade do corpo-de-prova até 10 mm antes do final da queima; na segunda condição, a velocidade foi calculada desde o início da queima até 10 mm antes do final.

^{*} Tonzar, A. C. (Braseq Ltda.). Comunicação pessoal, 2007.

2.7 Tratamento estatístico

Foi aplicado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk⁷ em todos os conjuntos de dados de velocidade obtidos parase um nível de significância de 95%. Em seguida, foi feita a análise de variância (ANOVA) das médias das velocidades, aplicando-se o Teste de Tukey para se definir diferenças significativas entre as médias.⁷

3. Resultados

Os inibidores identificados a partir do levantamento bibliográfico e utilizados em propelentes à base de PBLH e AP são apresentados na Tabela 1. Fez-se a escolha dos inibidores levando-se em consideração a toxicidade do inibidor e de seu respectivo solvente; a compatibilidade de ambos para com a formulação do propelente; e a mínima geração de resíduos.

Tabela 1. Inibidores selecionados para utilização neste trabalho.

Inibidor	Fabricante	Solvente	Diluição	Referência
Adesivo à base de copolímero de acrilonitrila-butadieno	3M	Acetona	40% e 70%	Almeida, 2014 [†]
Resina acrílica	Hydronorth	Água	n.a.	Hart e Petrobon, 2003 ⁶
Tinta acrílica	Suvinil	Água	5 partes água/ 1 parte de tinta	
Verniz poliuretano	Iquine	Mistura de solventes orgânicos (<i>thinner</i>)	5%	Singh e Felix, 2003 ⁸
Primer poliuretano	Solventex	Mistura de solventes orgânicos (<i>thinner</i>)	5%	
Álcool polivinílico (PVA)	Neon	Água	10%	Carro <i>et al.</i> , 2005 ⁹
Copolímero de estireno e butadieno (SBR)	Goodyear	Tricloroetileno	6%	Tüzün e Uysal, 2005 ¹⁰

n.a.: não se aplica.

A Figura 2 apresenta as micrografias de dois corpos-de-prova inibidos com o primer poliuretano, aplicados por imersão e a pincel. Os cortes representam à parte inferior dos corpos-de-prova, com suas respectivas medidas de espessura. As partes superior e central

[†] Almeida, L. E. N. (Avibrás S.A.) Comunicação pessoal, 2014.

também foram analisadas. Procedimento análogo foi realizado para os demais inibidores (dados não mostrados).

A partir da Figura 2, observa-se que a inibição por imersão formou uma camada mais espessa, numa mesma região, do que a inibição a pincel. Todavia, a inibição por imersão oferece uma vantagem de processo em relação à pintura a pincel: a possibilidade de realizar a inibição simultânea de todos os corpos-de-prova a serem ensaiados.

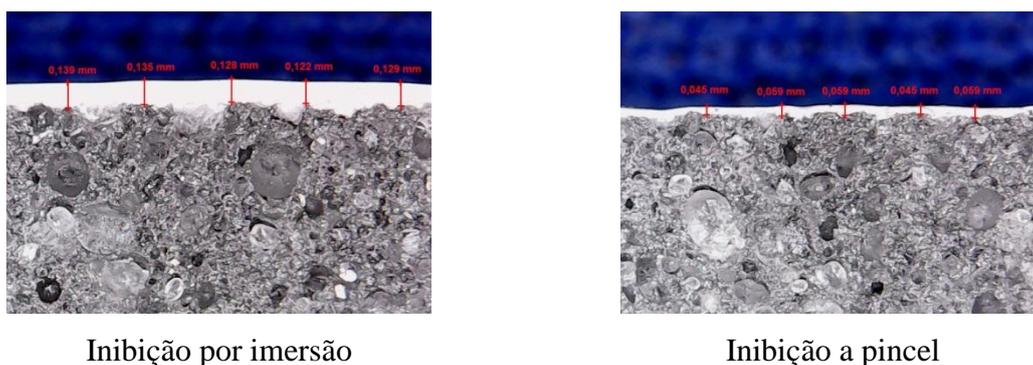


Figura 2. Medida da espessura da camada de dois corpos-de-prova inibidos com *primer* poliuretano.

As medidas médias das camadas dos inibidores selecionados podem ser observadas através dos gráficos apresentados na Figura 3, que relacionam a média da espessura da película dos inibidores com a média da viscosidade das soluções dos inibidores investigados, em diferentes regiões do corpo-de-prova.

Com base na Figura 3, a inibição a pincel apresentou maior uniformização da camada, independente da viscosidade do inibidor, uma vez que todos os inibidores resultaram com valores próximos de espessura entre eles e entre as diferentes regiões. Por outro lado, a inibição por imersão mostrou-se mais sensível à viscosidade do inibidor, com aumento da espessura nas regiões central e inferior para os inibidores com viscosidade maior, como o adesivo 70% e o *primer* PU. Os resultados também sugerem que inibidores com viscosidade muito elevada, como a tinta acrílica, formam películas uniformes, independente da região e, portanto, apresentam um comportamento distinto dos demais inibidores.

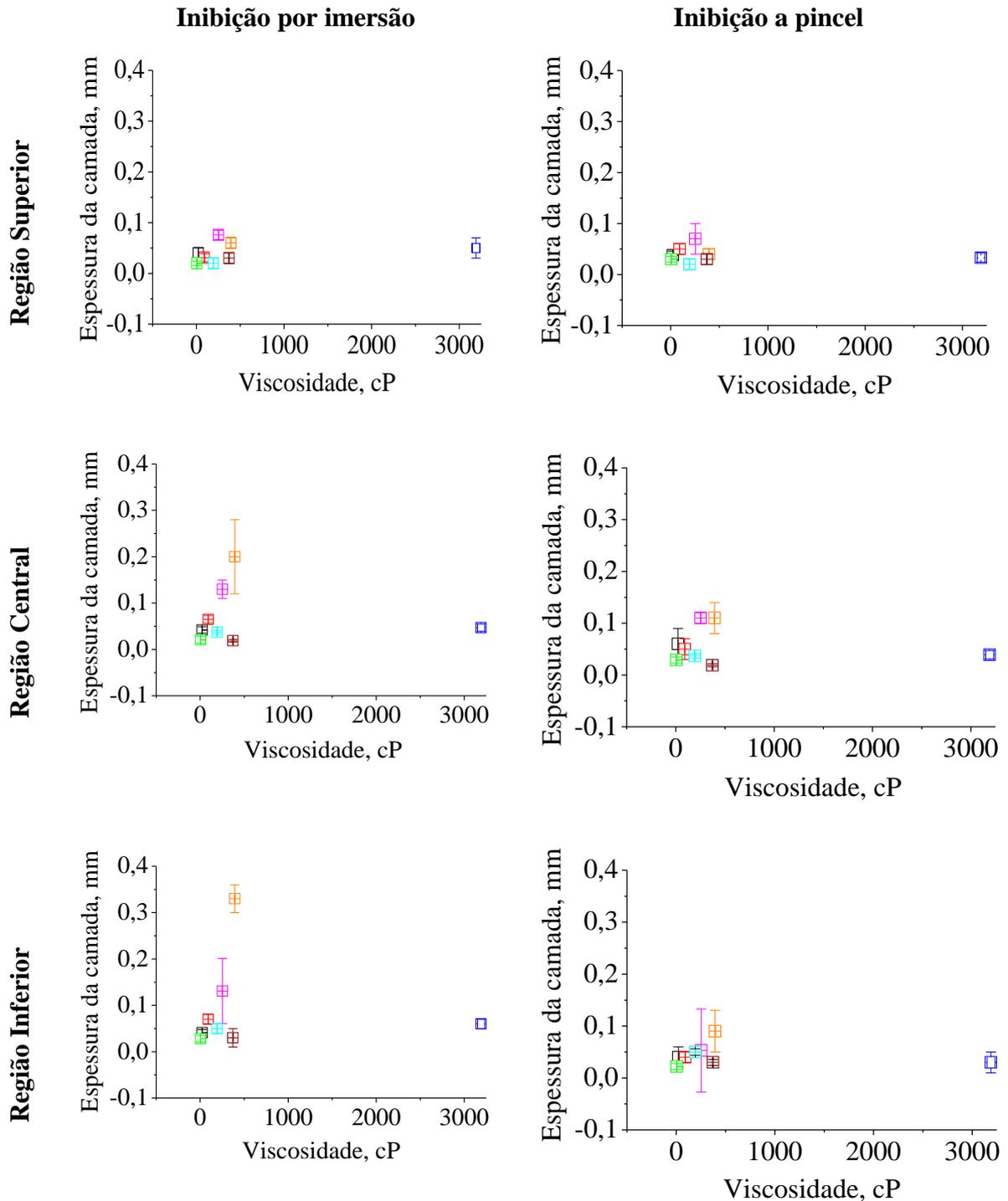


Figura 3. Espessura da película dos inibidores obtida por imersão e a pincel em função da viscosidade da solução de inibição. Legenda: (□) Adesivo 40%, (□) Adesivo 70%, (□) Resina acrílica, (□) Tinta acrílica, (□) Verniz PU, (□) *Primer* PU, (□) Copolímero de estireno e butadieno e (□) Álcool polivinílico.

Com a população de dados de velocidade obtidos (tanto no regime permanente quanto no regime transiente inicial acrescido do regime permanente) aplicou-se o teste de normalidade de Shapiro-Wilk,⁷ fixando-se um nível de significância de 95%, tendo-se verificado que todas as populações de dados se apresentavam distribuição normal. Por conseguinte, aplicou-se a ANOVA para todas as médias das velocidades obtidas, tendo-se obtido que algumas das médias eram diferentes entre si. Utilizou-se o Teste de Tukey a fim de se definir a quais médias de velocidades eram significativamente diferentes entre si. A Figura 4 apresenta os valores das médias, em um gráfico do tipo *box-plot*, levando-se em consideração o tipo de inibição e o regime de queima. Letras diferentes indicam que diferença significativa entre as médias das velocidades de queima a um nível de significância de 95%.

A partir dos gráficos apresentados na Figura 4, observa-se que os corpos-de-prova inibidos por imersão com o adesivo 70%, resina acrílica e verniz PU apresentaram uma baixa dispersão dos valores de velocidade de queima, ao passo que, os inibidos com o álcool polivinílico e tinta acrílica exibiram uma maior dispersão da velocidade de queima. Por outro lado, os corpos-de-prova inibidos a pincel com o *primer* PU e o verniz PU apresentaram baixa dispersão e, os inibidos com adesivo 40%, adesivo 70% e resina acrílica apresentaram alta dispersão. Os inibidores que apresentaram baixa dispersão, sejam inibidos por imersão ou a pincel, também apresentaram uma menor velocidade de queima comparativamente. Salienta-se que o verniz PU exibiu uma baixa dispersão tanto na inibição por imersão quanto a pincel e, tanto no regime permanente quanto no regime permanente acrescido do regime transiente. Além disso, o verniz PU apresentou uma medida de viscosidade relativamente baixa e uma espessura intermediária da camada inibidora (Figura 3).

Em relação ao tipo de regime de queima, o regime permanente acrescido do regime transiente demonstrou uma maior quantidade de inibidores com baixa dispersão, o que pode ter ocorrido pelo fato de o regime transiente inicial apresentar pouca duração, atingindo o regime permanente mais rapidamente do que se acreditava.

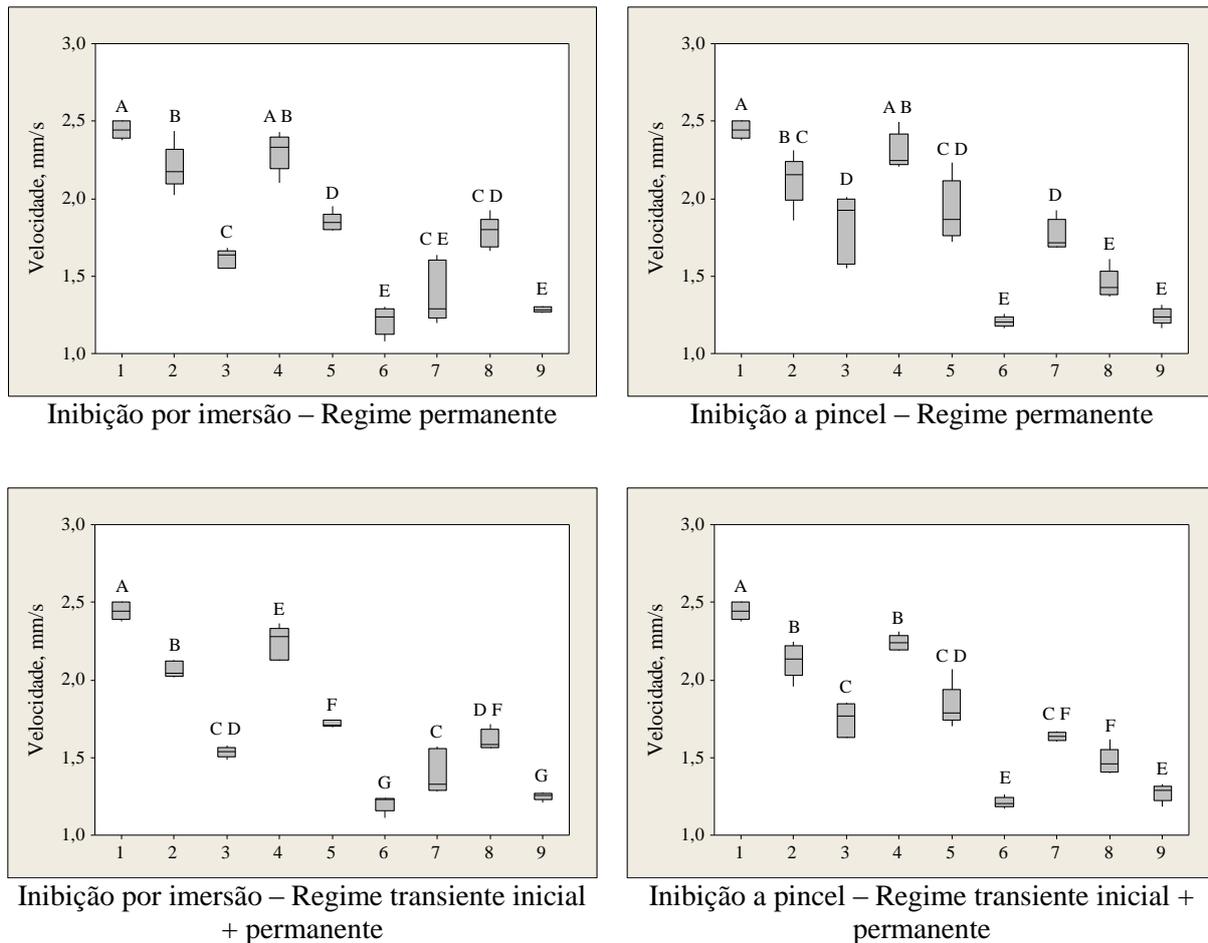


Figura 4. Velocidade de queima no regime permanente e no regime transiente inicial acrescido do regime permanente. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as médias das velocidades de queima obtidas por inibição por imersão ou a pincel. Inibidores: (1) Controle; (2) Adesivo 40%; (3) Adesivo 70%; (4) Álcool polivinílico; (5) Resina acrílica; (6) *Primer* PU; (7) Tinta acrílica; (8) Copolímero de estireno e butadieno; e (9) Verniz PU.

4. Conclusões

Com base nos dados de viscosidade e espessura da camada inibidora, o recobrimento a pincel gerou uma película mais uniforme que o recobrimento por imersão nas três regiões do corpo de prova. Para inibidores com baixa viscosidade (adesivo 40%, resina acrílica e verniz PU) e viscosidade muito elevada (tinta acrílica) a espessura das películas formadas por imersão também se mostrou uniforme. Em relação ao ensaio de queima, os corpos-de-prova inibidos por imersão e a pincel que exibiram uma baixa dispersão dos dados de velocidade de queima

possuem uma viscosidade relativamente baixa. Ressalta-se que o verniz PU apresentou uma baixa dispersão nos dois regimes de queima estabelecidos, tanto na inibição por imersão quanta a pincel, indicando ser uma boa opção de inibição para ensaios de queima de propelente.

Referências

1. SCIAMARELI, J.; TAKAHASHI, M. F. K.; TEIXEIRA, J. M.; IHA, K. Propelente sólido compósito polibutadiênico: I-influência do agente de ligação. **Química. Nova**, v. 25, n. 1, p. 107-110, 2002.
2. DAVENAS, A. (Ed.). **Solid rocket propulsion technology**. Oxford: Pergamon Press, 1992. *apud* MAGALHÃES, J. B. **Estudo sobre envelhecimento acelerado de propelente sólido compósito**. 2011. 118f. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
3. ERINGEN, A. C.; LIEBOWITZ, H.; KOH, S. L. (Ed.). **Mechanics and chemistry of solid propellants: Proceedings of the fourth symposium on naval structural mechanics**. Amsterdã: Elsevier, 1967. *apud* SCIAMARELI, J.; TAKAHASHI, M. F. K.; TEIXEIRA, J. M.; IHA, K. Propelente sólido compósito polibutadiênico: I-influência do agente de ligação. **Quím. Nova**, v. 25, n. 1, p. 107-110, 2002.
4. KUBOTA, N. **Progress in astronautics and aeronautics: fundamentals of solid-propellant combustion**. Kuo, K.K.; Summerfield, M. (Ed.). New York: AIAA, 1984. *apud* SCIAMARELI, J.; TAKAHASHI, M. F. K.; TEIXEIRA, J. M.; IHA, K. Propelente sólido compósito polibutadiênico: I-influência do agente de ligação. **Quím. Nova**, v. 25, n. 1, p. 107-110, 2002.
5. KISHORE, K.; SRIDHARA, K. **Solid propellant chemistry: condensed phase behaviour of ammonium perchlorate-based solid propellants**. Report of Defence Research & Development Organisation, Ministry of Defence, 1999.
6. HART, A. H.; PIETROBON, R. A. **Improved Strand Burn Rate Reproducibility Using a New Preparation Methodology for Paint-Based Inhibitors**. DEFENCE SCIENCE AND TECHNOLOGY ORGANISATION SALISBURY (AUSTRALIA) SYSTEMS SCIENCES LAB, 2003.
7. RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processo**. 2 ed. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009. 358 p.
8. SINGH, G.; FELIX, S. Preliminary studies on energetic compounds: part 36: evaluation of transition metal salts of NTO as burning rate modifiers for HTPB-AN composite solid propellants. **Combustion and Flame**, v. 135, n. 1, p. 145-150, 2003.
9. CARRO, R.; STEPHENS, M.; ARVAETES, J.; POWELL, A.; PETERSEN, E. High-pressure testing of composite solid propellant mixtures: Burner facility characterization. In: **AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference**, 41, 2005. p. 1-9.
10. TÚZÜN, F. N.; UYSAL, B. Z. The effect of ammonium nitrate, coarse/fine ammonium nitrate ratio, plasticizer, bonding agent, and Fe₂O₃ content on ballistic and mechanical properties of hydroxyl terminated polybutadiene based composite propellants containing 20% AP. **Journal of ASTM International**, v. 2, n. 6, p. 233-245, 2005.