

Relatório Parcial

Título do projeto de pesquisa: Efeito da fase sólida sobre o processamento de propelente compósito

Bolsista: Julio Florido de Alencastro Graça

Orientador(a): Luciene Dias Villar

Período a que se refere o relatório: janeiro de 2015 a julho de 2015

Resumo

Foi realizado o estudo, por meio de simulações em *software*, da combustão sob volume constante, de diferentes delineamentos fatoriais de formulações de propelente à base de AP/PBLH/Al. Visou-se relacionar as concentrações mássicas da fase sólida das formulações com as variáveis-resposta pressão (P), temperatura (T) e entalpia de formação (ΔH_f), tendo-se como objetivo verificar erros na formulação do propelente em processamento, ou seja, como medida de controle de processo. Foram estudadas formulações simuladas de propelente contendo frações mássicas variáveis da fase sólida, composta por perclorato de amônio (AP) e alumínio em pó (Al). Utilizando-se os *softwares* de cálculo termodinâmico Thermodynamic Code[®] e CET93/CETPC[®] foram obtidos dados de P, T e ΔH_f para diferentes densidades de carregamento (relação massa de propelente/volume da câmara de combustão). Utilizando-se o *software* Minitab[®] 16 obteve-se os coeficientes de regressão para um modelo preditivo de 2ª ordem e os *p*-valores correspondentes. Os resultados variaram em função dos dados obtidos pela simulação com os *softwares* Thermodynamic Code[®] e CET93/CETPC[®]. Para o primeiro, alguns dos coeficientes não resultaram significativos ($p > 0,05$), enquanto para o segundo, foi notável o impacto da variação dos coeficientes nas variáveis-resposta. Para a próxima etapa desse projeto serão realizados ensaios experimentais para confirmação dos modelos preditivos.

1. Introdução

Veículos espaciais, impulsionados por um motor-foguete, para fins de defesa, de pesquisa científica, ou comerciais, são importantes e necessárias invenções para a humanidade.

Um motor-foguete consiste em cinco componentes principais, são eles⁽¹⁾: (a) invólucro cilíndrico com função estrutural; (b) isolante térmico para proteger o invólucro de altas temperaturas; (c) tubeira, ou seja, um estreitamento cônico, que garante ao gás maior velocidade de saída e, conseqüentemente, maior propulsão; (d) sistema de ignição para iniciar a combustão; (e) propelente, sólido ou líquido, que gerará gases em alta pressão e com elevada temperatura. Quanto maior a pressão e temperatura, maior a velocidade de queima do propelente e maior o impulso do foguete.

O propelente sólido é uma mistura estável de ingredientes que, após ignição, reage exotermicamente liberando grande quantidade de gases a altas temperaturas. Além de fornecer energia propulsiva, deve apresentar resistência estrutural suficiente para suportar os esforços a que está submetido durante carregamento, estocagem, transporte, ignição e voo.⁽²⁾

Os propelentes sólidos compósitos são constituídos por uma matriz polimérica, que tem a função de gerador de gases e combustível, servindo ainda como aglutinante para a fase sólida, essa última composta de um sal inorgânico oxidante e um auxiliar balístico.⁽³⁾ O principal oxidante utilizado é o perclorato de amônio (AP), devido à sua decomposição exotérmica. Esse sal é capaz de liberar grande quantidade de energia e de gases, fornecendo oxigênio para a combustão.⁽⁴⁾ Como auxiliar balístico é utilizado o alumínio em pó (Al), que reage com o oxigênio, formando óxido e liberando calor. O calor gerado aumenta a temperatura de trabalho do motor e a temperatura dos gases produzidos, gerando maior impulso para o motor-foguete.^(1,3) Além dos componentes descritos acima, uma formulação de propelente sólido compósito contém ainda aditivos que melhoram suas propriedades mecânicas e de processamento. Uma formulação típica de propelente compósito é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição típica de um propelente sólido compósito.⁽³⁾

Componentes	Fração mássica, %
Perclorato de amônio	60 - 84
Matriz polimérica	12 - 16
Alumínio em pó	2 - 20
Agente de cura	0,2 - 1
Aditivos (estabilizante, plastificante, catalisador)	0 - 5

Durante o processamento de formulações de propelente pode haver erros na composição que se deseja formular. Os componentes são muitos e, alguns deles, de aparência semelhante, assim, ao serem adicionados ao misturador pode haver falhas na transferência, erros de pesagem, dentro outros equívocos. São poucos os estudos sobre identificação desses erros. Judge⁽⁵⁾ propõe o uso de espectrometria no infravermelho próximo (NIR) para analisar amostras não curadas de propelente sólido e determinar as concentrações de seus componentes na **fase aglutinante**, verificando assim possíveis erros em sua preparação.

Este projeto é complementar ao trabalho de Judge⁽⁵⁾, na medida em que procura identificar erros na composição da **fase sólida** do propelente ainda não curado. Para tanto, propõe-se avaliar a sensibilidade de algumas variáveis termodinâmicas durante ensaio de combustão, a volume constante, a alterações na fase sólida de propelentes não curados. Sendo assim, nesta fase do projeto, foram simuladas diversas formulações de propelente, com variação nos teores de perclorato de amônio (AP) e alumínio em pó (Al), com base em um planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Tais formulações foram usadas como dados de entrada (*input*) para programas de simulação termodinâmica que permitissem calcular a pressão, temperatura e entalpia de formação dos gases gerados durante a combustão das diferentes formulações e, desta forma, gerar um modelo preditivo, a ser experimentalmente avaliado na próxima fase do projeto.

2. Material e métodos

2.1 Propelente

Foram simuladas diferentes formulações de propelente, compostas por diferentes quantidades de perclorato de amônio (AP) e alumínio em pó (Al). Definidas as concentrações de AP e Al, a concentração da matriz polimérica, nesse caso, o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) foi determinada por diferença, uma vez que as frações mássicas de plastificante, antioxidante e catalisador foram mantidas constantes.

2.2 Planejamento fatorial de experimentos

Para elaboração do planejamento fatorial de experimentos foi utilizado o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), a dois níveis (2^2), tendo-se como fatores a concentração mássica de AP e de Al. Por meio do *software* Minitab[®]16, foi gerada uma tabela com as formulações de propelente, contendo quatro pontos axiais e um ponto central. Tais formulações constituíram-se em dados de entrada (*input*) para os *softwares* de simulação termodinâmica (item 2.3). As variáveis-resposta, ou seja, pressão gerada pela combustão das formulações a volume constante (P), temperatura dos gases gerados (T) e, entalpia de formação dos gases gerados (ΔH_f), foram inseridas no *software* Minitab[®]16, de modo a gerar a equação preditiva que relaciona as frações mássicas de AP e Al com essas variáveis-resposta. Foram ainda determinados os *p*-valores de cada coeficiente da equação e, elaborados os gráficos que relacionam a variação da pressão, temperatura e entalpia com as concentrações mássicas de AP e Al.

2.3 Simulação de experimentos

Para a simulação do experimento de combustão a volume constante foram utilizados dois *softwares*. O primeiro, desenvolvido pelo Fraunhofer Institute for Chemical Technology (ICT) e denominado Thermodynamic Code[®]. O segundo, desenvolvido pela NASA e denominado CET93/CETPC[®]. Ambos os *softwares* simulam problemas de termodinâmica em geral e foram utilizados para simular a queima das formulações de propelente, definidas pela aplicação do *software* Minitab[®]16, a volume constante, para uma dada densidade de carregamento, definida pela razão entre a massa de propelente não curado e o volume da câmara de combustão. As densidades de carregamento utilizadas foram: (i) para a simulação utilizando o Thermodynamic Code[®]: 0,018273 g/cm³, correspondente à densidade utilizada no equipamento disponível para esses ensaios; (ii) para a simulação utilizando o CET93/CETPC[®]: 0,019; 0,020; 0,010 e 0,05 g/cm³. As simulações forneceram os valores das variáveis-resposta descritas no item 2.2, a saber, pressão (P), temperatura (T) e, entalpia de formação (ΔH_f).

3. Resultados

A partir de uma formulação típica de propelente contendo 69% de AP e 15% de Al ⁽²⁾, foram definidos dois planejamentos fatoriais: o Delineamento 1 com [AP] entre 60 e 80% e [Al], de 0 a 10% e; o Delineamento 2 com o [AP] entre 55 e 65% e [Al], de 15 a 25%. Uma vez geradas as matrizes, utilizou-se o simulador Thermodynamic Code[®], com densidade de carregamento de 0,018273 g/cm³. As Tabelas 2 e 3 apresentam os resultados para os Delineamentos 1 e 2, respectivamente. A partir desses resultados, foi possível determinar os coeficientes de regressão não-parametrizados do modelo de 2^a ordem e os *p*-valores correspondentes. A Tabela 4 apresenta esses dados para a variável-resposta P. O nível de significância escolhido foi de 95%. O mesmo tratamento foi dado às variáveis T e ΔH_f (dados não mostrados). Os valores de pressão resultaram mais elevados que aqueles obtidos experimentalmente nas condições [AP], 69% e [Al], 15%, em que o valor máximo de pressão é, usualmente, de 7 MPa*. Tal comportamento possivelmente se deve às condições não-adiabáticas das condições experimentais.

Ao analisar a Tabela 4 nota-se que alguns dos *p*-valores obtidos para os coeficientes de regressão são superiores a 0,05 (*p* > 0,05), ou seja, esses coeficientes não são significativos. Nota-se ainda que esse comportamento mostrou-se mais acentuado para o Delineamento 2.

Tabela 2. Simulação utilizando o Thermodynamic Code[®] para Delineamento 1.

	Níveis	[Al] (%)	[AP] (%)	P (MPa)	T (K)	ΔH _f (J/g)
Vértices	-1 / -1	1,5	63	13,7	1629	2070
	+1 / -1	8,5	63	18,0	2337	3681
	-1 / +1	1,5	77	20,0	2733	3687
	+1 / +1	8,5	77	21,6	3594	5626
Pontos Axiais	-α / 0	0	70	14,6	1697	2094
	+α / 0	10	70	21,5	3180	4662
	0 / -α	5	60	15,7	1942	2802
	0 / +α	5	80	21,4	3450	5241
Ponto Centra	0 / 0	5	70	19,1	2465	3357

* INSTITUTO DE AERONÁUTICA E ESPAÇO. DIVISÃO DE QUÍMICA. Relatórios de ensaio. 2011-2014.

Tabela 3. Simulação utilizando o Thermodynamic Code[®] para Delineamento 2.

	Níveis	[Al] (%)	[AP] (%)	P (MPa)	T (K)	ΔH_f (J/g)
Vértices	-1 / -1	16,5	56	18,5	2873	5444
	+1 / -1	16,5	63,5	20,5	3221	5602
	-1 / +1	23,5	56	17,9	3022	7095
	+1 / +1	23,5	63,5	20,6	3801	7254
Pontos Axiais	$-\alpha / 0$	20	55	18,0	2954	6233
	$+\alpha / 0$	20	65	21,8	3791	6482
	$0 / -\alpha$	15	60	19,2	2864	5172
	$0 / +\alpha$	25	60	19,7	3482	7531
Ponto Central	0 / 0	20	60	19,0	3022	6346

Tabela 4. Coeficientes de regressão não-parametrizados e p -valores para variável-resposta P dos Delineamentos 1 e 2.

Pressão vs [Al] e [AP]	Delineamento 1		Delineamento 2	
	Coefficiente	p -valor	Coefficiente	p -valor
Constante	191,2	0,000	189,8	0,000
[Al]	19,5	0,000	0,106	0,909
[AP]	22,2	0,000	12,5	0,000
[Al] ²	-5,3	0,037	1,5	0,163
[AP] ²	-2,9	0,209	3,8	0,005
[Al]*[AP]	-6,6	0,048	1,8	0,187

Uma terceira simulação foi realizada utilizando-se o *software* CET93/CETPC[®], tendo-se definido as seguintes faixas de concentração: [AP] entre 60 e 75% e, [Al] entre 0 e 15% (Delineamento 3). A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para as variáveis-resposta estudadas. Nota-se que, com o decaimento da densidade de carregamento ocorreu uma diminuição nos valores de pressão, temperatura e entalpia de formação dos gases gerados. Esse resultado seria esperado, uma vez que essas variáveis são dependentes do volume de gás gerado e esse, por sua vez, da quantidade de propelente submetido à combustão.



Tabela 5. Simulação utilizando CET93/CETPC[®] para Delineamento 3 com diferentes densidades de carregamento.

		Densidade de carregamento (g/cm ³)										
		0,019					0,010			0,005		
	Níveis	[Al]	[AP]	P	T	ΔH_f	P	T	ΔH_f	P	T	ΔH_f
		(%)	(%)	(MPa)	(K)	(J/g)	(MPa)	(K)	(J/g)	(MPa)	(K)	(J/g)
Vértices	-1 / -1	2,2	62	22,0	2362	1109	11,0	2341,31	1106	5,5	2323	11033
	+1 / -1	2,2	73	28,5	3386	1433	14,2	3340,61	1419	7,0	3289	1403
	-1 / +1	12,8	62	26,1	3236	1315	13,0	3189,74	1302	6,4	3142	1288
	+1 / +1	12,8	73	27,9	4231	1404	13,8	4103,85	1377	6,7	3975	1350
Pontos Axiais	$-\alpha / 0$	7,5	60	22,3	2549	1123	11,0	2461,67	1102	5,44	2374	1077
	$+\alpha / 0$	7,5	75	28,8	4009	1449	14,2	3904,79	1424	7,0	3797	1397
	$0 / -\alpha$	0	67,5	24,6	2551	1236	12,4	2542,71	1236	6,2	2535	1234
	$0 / +\alpha$	15	67,5	28,0	4049	1407	13,8	3943,58	1384	6,8	3835	1358
Ponto Central	0 / 0	7,5	67,5	28,0	3409	1410	14,0	3358,78	1395	6,9	3303	1378

A Tabela 6 apresenta os coeficientes de regressão não-parametrizados e os p -valores correspondentes para a variável-resposta P. Os resultados obtidos para a densidade de carregamento de $0,020 \text{ g/cm}^3$ não foram apresentados por se aproximarem dos resultados com a densidade de $0,019 \text{ g/cm}^3$. O mesmo tratamento de dados foi realizado para as variáveis T e ΔH_f (dados não mostrados). Os coeficientes de regressão obtidos utilizando-se o *software* CET93/CETPC[®] resultaram significativos para todos os componentes e interações (p -valor $< 0,05$) e, para todas as densidades de carregamento investigadas.

A Figura 1 apresenta as curvas de nível e superfície-resposta para o Delineamento 3 com densidade de carregamento de $0,019 \text{ g/cm}^3$. É possível verificar a forte correlação entre os fatores estudados, ou seja, a concentração mássica de AP e Al, e as variáveis-resposta, ou seja, pressão, temperatura e entalpia de formação dos gases gerados durante a combustão do propelente não curado.

Tabela 6. Coeficientes de regressão não-parametrizados e p -valores para variável-resposta P do Delineamento 3.

Densidade de carregamento (g/cm^3)	0,019		0,010		0,005	
	Coeficiente	p -valor	Coeficiente	p -valor	Coeficiente	p -valor
Pressão vs [Al] e [AP]						
Constante	28,017	0,000	13,950	0,000	6,8683	0,000
[Al]	1,0365	0,000	0,4533	0,000	0,1921	0,000
[AP]	2,1711	0,000	1,0544	0,000	0,5088	0,000
[Al] ²	-0,8191	0,000	-0,3882	0,000	-0,1688	0,01
[AP] ²	-1,1749	0,000	-0,6237	0,000	-0,3182	0,000
[Al]*[AP]	-1,1683	0,000	-0,5933	0,000	-0,2978	0,000

4. Conclusões parciais

Os resultados obtidos a partir da simulação do *software* Thermodynamic Code[®], indicaram que alguns dos coeficientes do modelo preditivo não são significativos, sendo ainda dependente do delineamento escolhido.

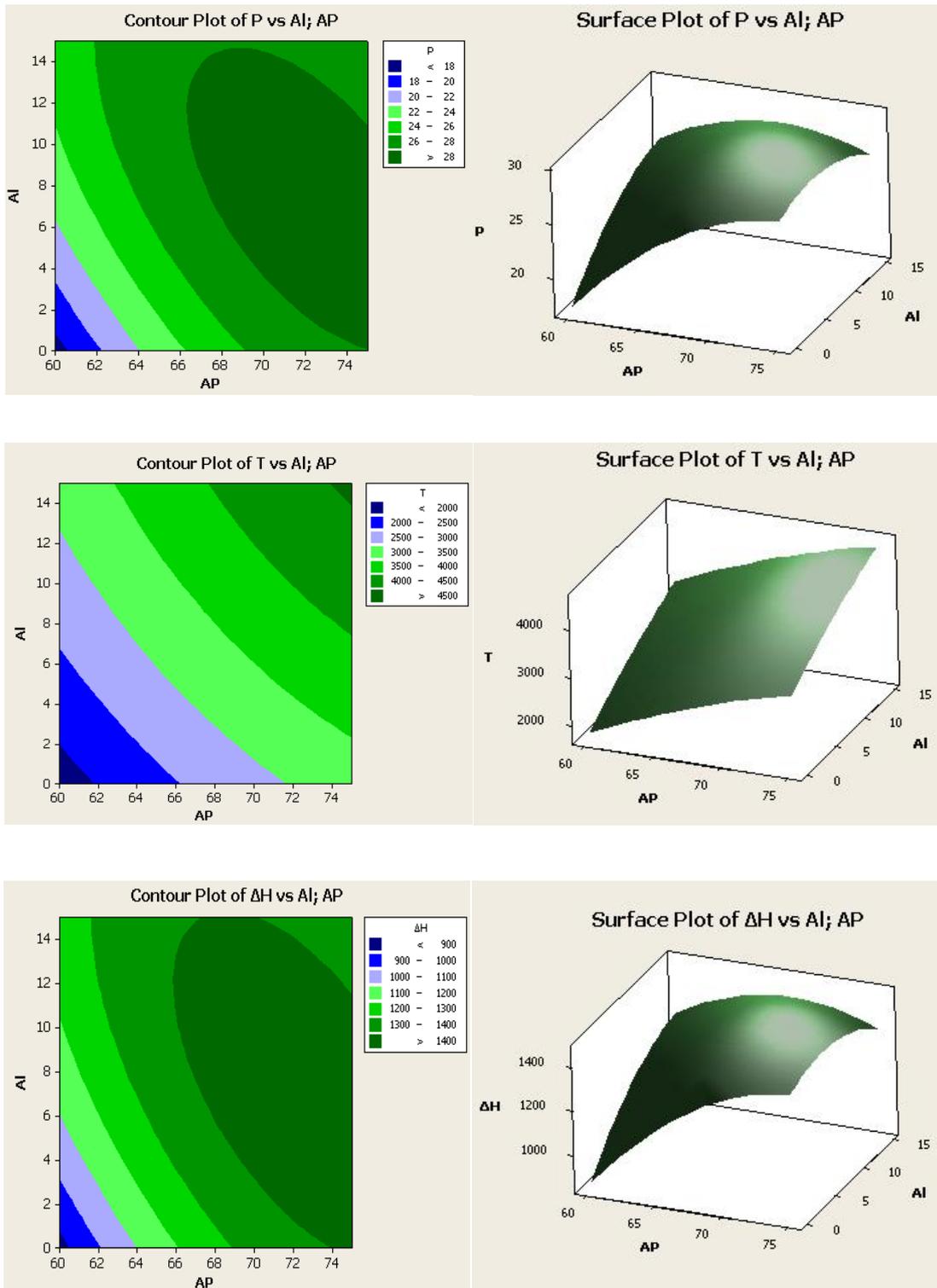


Figura 1: Curvas de nível e gráficos de superfície para Delineamento 3 com densidade de carregamento 0,019 g/cm³.

Disso, conclui-se que o ensaio de queima do propelente não curado a volume constante não seria sensível a variações nos teores de AP e Al. Por outro lado, as simulações com o *software* CET93/CETPC[®] indicaram o comportamento inverso, além de mostrarem que as variáveis-resposta estudadas são proporcionais à densidade de carregamento. Uma vez que os *softwares* de termodinâmica utilizam diferentes bancos de dados e rotinas de cálculo, faz-se necessário a realização de ensaios experimentais para validar os modelos preditivos obtidos.

5. Atividades futuras

Para a continuação deste trabalho foi solicitada a renovação da bolsa ao PIBIC/CNPq. Se concedida, no próximo período, serão realizados ensaios experimentais, nos quais formulações de propelente serão preparadas até a mistura completa dos seus componentes. Amostras não curadas serão testadas em um viscosímetro para verificar sua homogeneidade e ensaiadas em uma câmara a volume constante, designada Bomba de Bastão Líquido. Diversas densidades serão testadas. A partir desses ensaios serão medidas a pressão gerada pelos gases. Para avaliar as variáveis temperatura e entalpia de formação dos gases, seria necessário um calorímetro, que, no momento encontra-se fora de operação. Os valores de pressão obtidos serão comparados com as simulações.

Referências

1. DAVENAS, A. **Solid Rocket Propulsion Technology**. Oxford: Pergamon Press, 1993.
2. MAGALHÃES, J.B. **Estudo sobre envelhecimento acelerado de propelente sólido compósito**, 2011. Tese (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
3. KISHORE, K.; SIDHARA, K. **Solid Propellant Chemistry**. New Delhi: Defence Research & Development Organization, 1998.
4. SILVA, M.C.C. **Aplicação do estudo de empacotamento de partículas de perclorato de amônio, e a utilização de modelo para a otimização de formulações de propelentes compósitos com alto desempenho à base de PBLH e alumínio**, 2008. Tese (Mestrado) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
5. JUDGE, M.D. The application of near-infrared spectroscopy for the quality control analysis of rocket propellant fuel pre-mixes. **Talanta**, v.62, p.675–679, 2004.