



Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Desenvolvimento de formulação para propelente gerador de gás

Bolsista: Amanda Moraes dos Santos

Orientador(a): Marcio Yuji Nagamachi

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

Resumo

O propelente gerador de gás é utilizado como iniciador de turbo-bombas de propulsores líquidos, como o do L-75 do IAE. Esse propelente produz grandes volumes de gases a baixas temperaturas, o que tornam problemáticos tanto o seu acendimento quanto a sua queima. Nesse sentido, foram avaliadas e caracterizadas algumas formulações contendo HTPB/NIGU/APG, a fim de verificar o seu potencial como propelente gerador de gás. As formulações foram previamente avaliadas com o programa do ICT, e as de melhor resultado foram preparadas, analisadas e testadas em bomba Crawford. Os resultados de duas amostras com as maiores concentrações de APG se mostraram as mais promissoras, e serão empregadas nas próximas etapas para testes de queima em banco com motores do tipo PIR (propulsor indutor de rolamento).

1. Introdução

Propelente sólido é uma mistura complexa e estável de compostos redutores e oxidantes que, quando ignitados, queimam de uma maneira homogênea e contínua formando moléculas gasosas de baixa massa molecular a altas temperaturas [1]. Sua composição consiste basicamente de um aglutinante ou *binder* como o HTPB (*hydroxyl terminated polybutadiene*), de um oxidante como o perclorato de amônio (AP), agente de cura, plastificante, aditivo metálico e modificadores balísticos [2]. Dependendo da sua formulação, ele pode ter propósitos distintos, variando desde um propelente energético para foguetes até um propelente gerador de gás de baixa temperatura.

O propelente gerador de gás, por sua vez, pode ter uma vasta gama de aplicações: nos sistemas de segurança de carros do tipo *air-bags* [3], extintores de incêndio [3], ou mesmo como iniciadores de turbo-bombas de propulsores líquidos. Esse tipo de material tem como característica principal a liberação de um grande volume de gases em um pequeno intervalo de tempo [3], além disso, esses gases são produzidos a temperaturas inferiores aos dos propelentes comumente utilizados em propulsores sólidos. A dificuldade nesse tipo de propelente está na sua ignição e na manutenção de uma queima autossustentável, que decorre da sua baixa temperatura adiabática de chama.

Este trabalho tem como objetivo avaliar e desenvolver uma formulação de propelente que produza gases a temperaturas inferiores a 1000°C. Essa temperatura é limitada devido à aplicação desse propelente em turbo-bombas, como a do propulsor do L-75 do IAE. Para se determinar a temperatura dos gases e otimizar a formulação, foram conduzidos cálculos termodinâmicos através do aplicativo do ICT. As melhores formulações foram preparadas, analisadas e submetidas a testes de queima em bomba Crawford.

2. Materiais e métodos

Para o desenvolvimento das formulações dos propelentes, os seguintes reagentes foram utilizados: resina de HTPB (lote 19/90) como aglutinante, isoforona-diisocianato (IPDI) (lote 11/0016) como agente de cura, óxido de ferro (Fe_2O_3) (lote 01/UCA/10) como catalisador de queima e de cura, perclorato de amônio grosso APG (lote 001/17 – com diâmetro médio de 417 μm) e nitrato de guanidina (NIGU) (Chemical Point, lote CP4139). O acetilacetato de cobre (CuAA) foi sintetizado em laboratório e utilizado como catalisador de degradação térmica do poliuretano de HTPB.

2.1. Métodos de preparo do propelente

Todas as formulações de propelentes foram misturados em um macerador sob vácuo à temperatura ambiente (Fig. 1a). Os materiais foram adicionados na ordem descrita na Tab. 1, com intervalos de mistura de 10 minutos entre cada adição de material, com exceção do APG e do IPDI que foram misturados por 30 e 15 minutos, respectivamente. Ao final do processo

de homogeneização, a mistura foi despejada no molde da Fig. 1b e mantida em estufa a 50°C por quatro dias para a sua cura. Os componentes foram previamente secos em estufa por no mínimo 24 horas a 50°C, com exceção do HTPB que foi mantido a 85°C por esse mesmo período.

Diversas formulações foram avaliadas para verificar a compatibilidade química e físico-química dos materiais utilizados. Isso é necessário para verificar a ocorrência de bolhas, falhas e a formação de fases heterogêneas. As primeiras formulações foram preparadas com HTPB e com cada um dos componentes sólidos (Fe_2O_3 ou APG ou NIGU ou CuAA) separadamente. Em seguida, foram feitas combinações com dois e três componentes, com intuito de avaliar a compatibilidade entre eles. A Fig. 1 mostra duas etapas do processo de preparação dos propelentes.

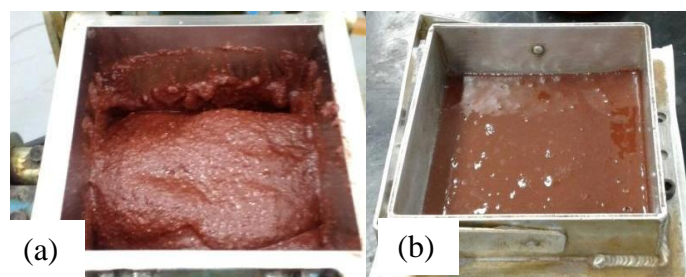


Fig. 1 – Preparação do propelente (a) durante a mistura ou maceração e (b) no molde final onde ocorre a cura.

2.2. Caracterização e avaliação do comportamento termodinâmico.

2.2.1 Avaliação do comportamento termodinâmico e balístico.

As formulações foram avaliadas quanto à temperatura dos gases de queima por meio do programa do ICT – Faunhofer. Esse programa fornece a temperatura, composição e impulso específico dos gases, a partir da formulação do propelente e da pressão na câmara de combustão. Diferentemente dos propelentes de propulsores sólidos, o impulso específico não é o parâmetro mais importante a ser considerado, mas sim a temperatura e a composição dos gases. Os cálculos foram realizados para pressões na câmara de 80 bar e as principais temperaturas obtidas pelo programa estão apresentadas na Fig. 2, em que T1 é a temperatura

na câmara, T2 é a temperatura na garganta e T3 é a temperatura na saída do divergente. Além desses, são fornecidas as concentrações de resíduos de carbono gerados na queima e o impulso específico.

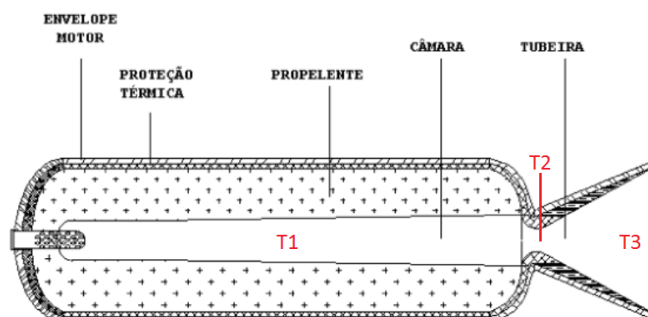


Fig. 2 – Indicação das temperaturas no dispositivo gerador de gás, T1 na câmara, T2 na garganta e T3 na saída do divergente.

O calor de combustão das amostras de propelentes foi obtido por meio de uma bomba calorimétrica da marca Parr, modelo 1266. As amostras continham aproximadamente 0,2 g e a ignição foi feita por meio de um fio metálico aquecido. Foram realizadas três análises para cada composição.

Os testes de queima para a determinação dos parâmetros balísticos foram conduzidos através de uma bomba Crawford a 40 bar de pressão.

2.2.2 Caracterização das amostras dos propelentes

A caracterização das amostras dos propelentes e o acompanhamento da cura foram feitas por análises de FT-IR. Para isso, foi utilizado um espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum One, a 25 °C e com umidade em torno de 48 %. A técnica aplicada foi de reflexão por UATR.

3. Resultados e Discussão

3.1 Avaliação do comportamento termodinâmico e balístico

Foram testadas inicialmente várias combinações de componentes empregados na formulação do propelente gerador de gás. Esses testes tinham por objetivo verificar a compatibilidade

química e físico-química desses componentes, assim como verificar a viabilidade e a confiabilidade do processo de preparação. A Fig. 3 mostra os resultados obtidos com as diversas formulações utilizadas. A cura foi completa em todos os casos e não foi observada a ocorrência de bolhas ou falhas.

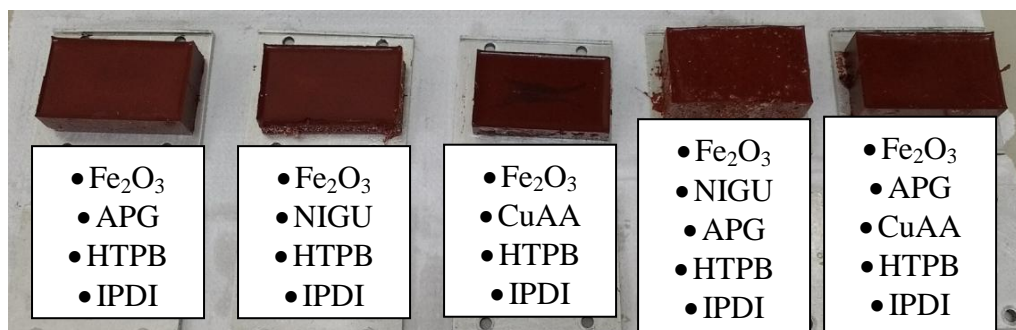


Fig. 3 – Aspecto das amostras testadas com diferentes formulações.

A partir desses resultados, foram realizados testes de elevação da concentração (ou carga) de APG na formulação do propelente, conforme mostra a Tab. 1. Foram testadas três concentrações de APG para a formulação contendo todos os componentes do propelente.

Tab. 1 – Formulações com três concentrações de APG na formulação do propelente gerador de gás.

Amostras	Ordem de adição					
	1°	2°	3°	4°	5°	6°
	HTPB (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CuAA (%)	NIGU (%)	APG (%)	IPDI (%)
I	32,55	1,05	1,63	27,11	34,10	3,58
II	24,26	0,77	1,22	20,21	50,86	2,67
II	27,79	0,90	1,39	23,16	43,70	3,06

A Fig.4a corresponde à amostra I logo após a sua desmoldagem. Ela apresenta um bom aspecto, mas ao se observar o corte transversal na Fig. 4b, nota-se que ocorre sedimentação dos sólidos e a formação de uma película de aglutinante na sua superfície. Por outro lado, a Fig. 4C e 4D, que ilustram os cortes transversais das amostras II e III, respectivamente, apresentam maior homogeneidade, o que se leva a concluir que o emprego de altas cargas de

APG não apenas melhora a queima do propelente e previne a sedimentação dos sólidos, mas também reduz a formação da película que dificulta a ignição.

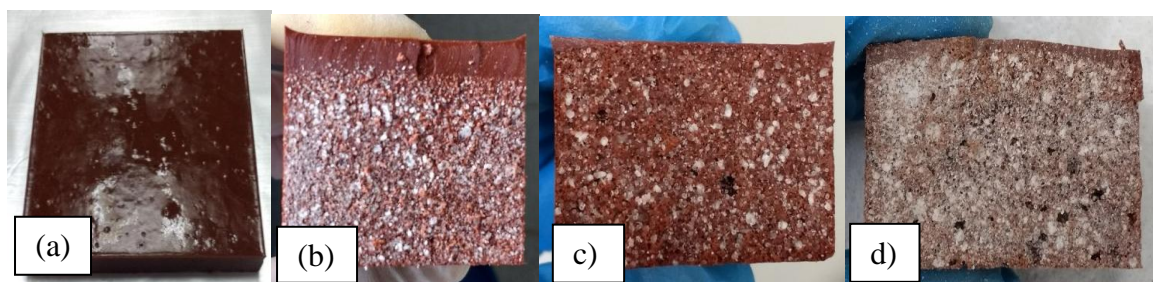


Fig. 4 – Amostras de propelentes curados, (a) amostra I desmoldado, Cortes transversais da (b) amostra I, (c) amostras II e (d) III.

A Tab. 2 mostra as temperaturas T1, T2 e T3, da Fig. 2, obtidas pelo programa do ICT para as três formulações da Tab. 1. Essa tabela ainda fornece a porcentagem de carbono e o impulso específico.

Tab. 2 – Resultados obtidos com o programa do ICT para a amostra I, II e III.

Amostras	APG (%)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	Resíduo (% de C)	Impulso específico (s)
I	35	976	846,8	230,5	12,760	174,0
II	51	1050,9	885,7	181,3	0,299	179,7
III	43	1019,2	870,3	202,9	5,590	177,5

A Tab. 2 mostra ainda que as temperaturas na garganta T2 para as três amostras são muito inferiores a 1000°C, estabelecida como a temperatura máxima para os gases para esse tipo de dispositivo. É necessário ainda considerar que essas temperaturas são calculadas em condições ideais, porém, na situação real, ocorrem várias perdas que resultam em temperaturas ainda menores. Com relação à porcentagem de resíduos formados, é possível observar que a amostra I, por ter menor quantidade de oxidante, apresenta um alto déficit de oxigênio, o que resulta numa porcentagem maior de resíduos de carbono.

Os ensaios para a determinação da velocidade de queima foram realizados por meio de uma bomba Crawford. A Fig. 5a mostra o corpo de prova de uma das amostras montada na parte central do dispositivo de suporte do equipamento. A Fig. 5b mostra o resultado após a queima, nele se observa apenas o suporte recoberto por fuligem. A leitura do tempo de queima não pôde ser feita, devido à presença dessa fuligem que obstruiu a leitura da luz do laser. Isso obviamente não ocorreria se a bomba Crawford utilizasse um sistema convencional de leitura de sinal elétrico. Contudo, mesmo não sendo possível obter os dados balísticos das amostras, o fato das três formulações terem ignitado e queimado completamente indica que as formulações testadas são adequadas como propelentes geradores de gás. A amostra I foi a única que apresentou falhas de ignição e de queima, devido à película de aglutinante formada pela sedimentação dos sólidos.

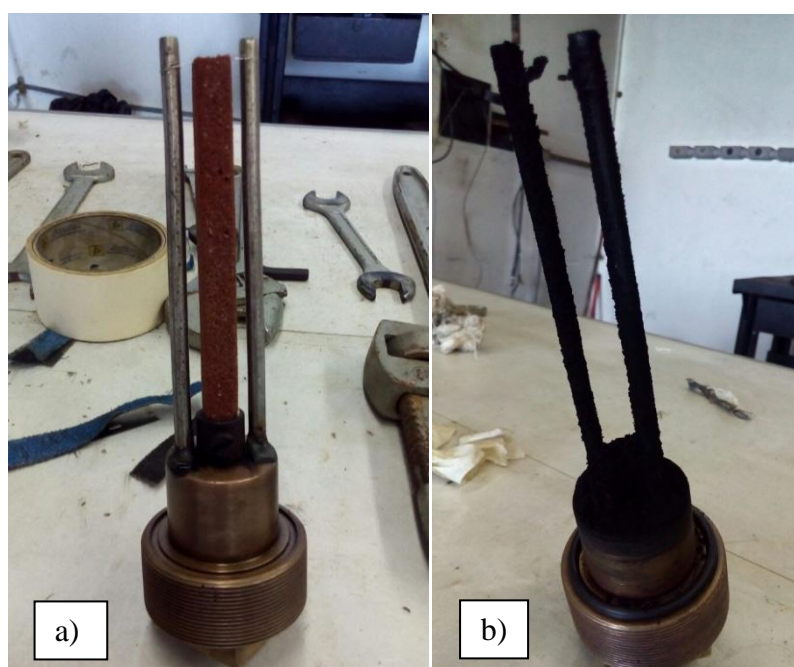


Fig. 5 – Dispositivo utilizado no ensaio com a bomba Crawford. (a) amostra antes de ser queimada e (b) após a queima.

O calor de combustão foi obtido através de bomba calorimétrica. A Tab. 3 mostra os resultados obtidos para as três amostras da Tab. 1. Nota-se que os calores de combustão das

três amostras são próximos, e que o aumento na fração de APG reduz ligeiramente o calor de combustão. Baseado nisso, um aumento na fração de APG beneficiaria os propelentes geradores de gases, o que contraria com o princípio do déficit de oxigênio nesse tipo propelente. Assim sendo, uma confirmação desses resultados ainda deve ser buscada nos próximos trabalhos.

Tab. 3 – Calor de combustão das três amostras escolhidas.

Amostras	APG (%)	Calor de combustão (cal/g)
I	35	44.767
II	51	39.124
III	43	40.592

3.2 Caracterização do propelente por FT-IR.

A caracterização química das três amostras de propelentes foi realizada por FT-IR e estão apresentadas na Fig. 6. Devido ao grande número de grupos presentes nesse tipo de composto, foram selecionadas apenas duas bandas características que representam os principais grupos nesse tipo de propelente, a saber: a 3324 cm^{-1} , referente à ligação NH do poliuretano e a 1735 cm^{-1} , referente à ligação C=O do poliuretano, ambas também estão diretamente relacionadas à extensão da cura do propelente. Nota-se que as duas bandas são bem pronunciadas nas três amostras, indicando grande extensão da cura com a formação de ligações uretânicas.

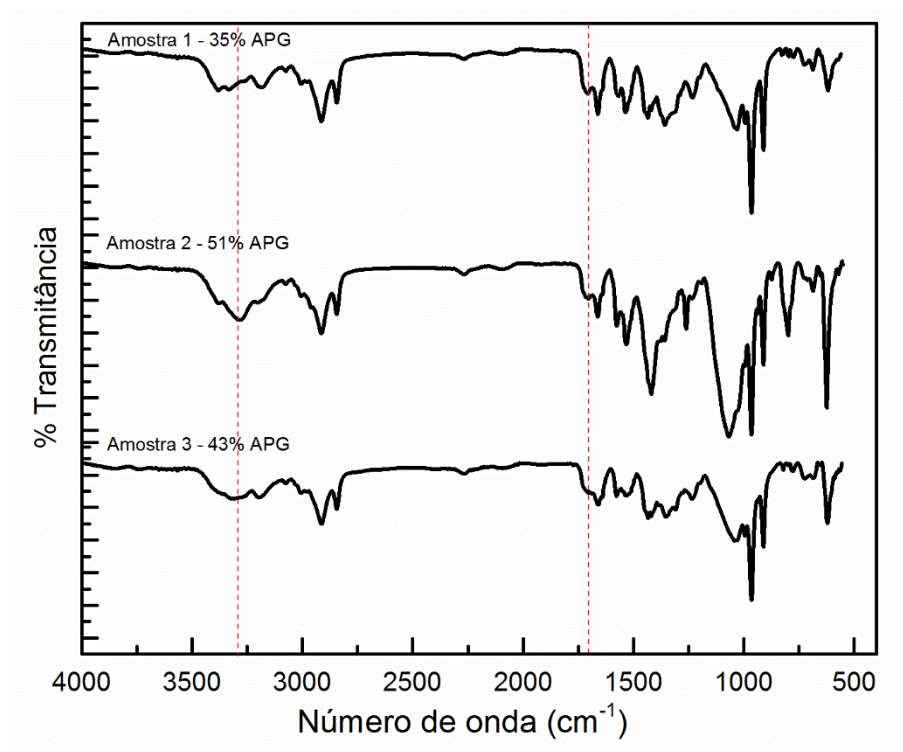


Fig. 6 - Espectro de FT-IR das amostras I, II e III.

4. Próximas Etapas

Para comprovar a eficácia das formulações obtidas, as mesmas serão submetidas a ensaios de queima em banco com o envelope-motor do PIR (propulsor indutor de rolamento). Com estes resultados será possível determinar os parâmetros balísticos do propelente, bem como confirmar a temperatura dos gases. Devido ao curto espaço de tempo no desenvolvimento deste projeto (apenas cinco meses) não foi possível realizar o teste de queima a tempo de discutir os resultados para o relatório final.

Visando melhorar o balanço estequiométrico de oxigênio da reação, e com isso diminuir a quantidade de fuligem gerada, estudos mais aprofundados devem ser realizados visando à substituição do aglutinante ou *binder* por outros oxigenados.

5. Conclusões

Os resultados obtidos com as amostras II e III mostram que elas são adequadas para o emprego em propelentes geradores de gás. Essas duas amostras não apresentaram cinzas após a queima, e a quantidade de fuligem é aceitável para esse tipo de dispositivo. Além disso,



essas duas amostras ignitaram sem dificuldade e prosseguiram com a queima sem falhas ou interrupções. Por outro lado, a fuligem produzida prejudicou a coleta de dados pela limitação da bomba Crawford, o qual será obtido através de ensaios de queima em banco previstos para as próximas etapas. Esses ensaios permitirão determinar os parâmetros balísticos e verificar a eficácia e a eficiência desses propelentes.

6. Divulgação dos Resultados

Os resultados obtidos são promissores, e de grande importância para o IAE e para a comunidade científica e acadêmica. Por esse motivo, esses resultados serão integrados a um estudo mais amplo e divulgados em congressos ou revistas especializadas.

Referências

- [1] Sciamareli J.; Takahashi M. F. K.; Teixeira J. M., Propelente sólido compósito polibutadiênico: I- Influência do agente de ligação. Divisão de química, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos. 2001.
- [2] Kishore K.; Sridhara K., Solid Propellant Chemistry: Condensed Phase Behavior of Ammonium Perchlorate-Based Sólid Propellants, pp. 1-5. Defence Scientific Information and Documentation Centre, New Delhi. 1999.
- [3] Puccio R.; Maggi F.; Colombo G.; DeLuca L. T., Low Temperature Gas Generator Propellants. Aerospace Engineering Dept., Politecnico di Milano, Milan. 2011.