

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: P & D de aditivos e aglutinantes para motor híbrido
Bolsista: Jessica Santos Gomes
Orientador(a): Marcio Yuji Nagamachi
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2015 a Julho de 2016

Resumo

A propulsão híbrida apresenta vantagens em relação à propulsão sólida devido à sua controlabilidade e segurança. Entretanto, a sua baixa velocidade de queima tem sido o principal fator limitante para o seu emprego em propulsores. Nesse sentido, o grão de parafina surge como uma alternativa devido ao processo de *liquefying* na superfície de queima do grão. O seu emprego, porém, tem sido restrito devido à fragilidade dos grãos maciços de parafina. Nesse sentido, o emprego de partículas esféricas de parafina misturadas com um *binder* tem sido uma opção para contornar esse problema. Porém, a baixa reatividade do próprio *binder* demanda a utilização de aditivos. Dessa forma, complexos de acetilacetato metálicos foram adicionados com o objetivo de aumentar a reatividade dos polímeros e auxiliar no processo de degradação e queima. Os complexos foram sintetizados e caracterizados por FT-IR, e a avaliação do comportamento cinético e termodinâmico das amostras foram conduzidas por análise térmica e calorimetria, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que os complexos de Cobre e Níquel apresentam atividade catalítica nesses grãos.

1. Introdução

O propulsor híbrido tem despertado grande interesse no setor aeroespacial devido à sua construção simples e a sua controlabilidade, tornando-o mais vantajoso do que os tradicionais propulsores líquidos e sólidos em muitas aplicações. Porém, a baixa reatividade do seu grão-combustível resulta em baixo desempenho do propulsor, o que levou ao desenvolvimento dos grãos maciços de parafina. A ausência de ligações cruzadas na parafina propicia o seu derretimento ou *liquefying* na superfície do grão, resultando em altas taxa de regressão da superfície de queima e no aumento do desempenho do propulsor. As moléculas de parafina

fundida na superfície de queima se volatilizam e se queimam sem a necessidade de energia para a ruptura de ligações cruzadas. No entanto, o grão maciço de parafina é extremamente frágil e propenso ao derretimento excessivo por irradiação térmica dentro do motor. Para contornar esses problemas, partículas de parafina foram misturadas a um *binder*, a fim de melhorar as propriedades mecânicas do grão. Porém, o próprio *binder* é um polímero e constitui um fator limitante no processo de queima. A fim de contornar esse problema, complexos de acetilacetato metálicos foram adicionados como catalisadores nas amostras e avaliados através de análise térmica e calorimetria. Os complexos também foram sintetizados e caracterizados por FT-IR. As amostras com os melhores resultados serão ainda testadas em queima estática em banco no próximo projeto PIBIC.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

- Polibutadieno hidroxilado líquido HTPB (lote 19/90)
- Parafina 170/190, no formato de micro lentilha (lote 0314 497, fabricada em 03/04/2013, procedente da Petrobrás)
- Acetilacetona 99,9 % (Neon Comercial Ltda.)
- Hidróxido de amônio 99,9 % (Labsynth Produtos para Laboratório Ltda.)
- Cloreto de cobre II (Sigma-Aldrich)
- Cloreto de cobalto II PA (Mallinckrodt Inc.)
- Cloreto de níquel II PA (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.)
- Cloreto de cromo III 99 % (Merck)
- Acetilacetato férrico FeAA, como catalizador (Sigma-Aldrich)
- Plastificante Di OctilAdipato DOA (Scandiflex DOA – lote 712040004)
- Isoforonadiisocianato ou 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexil-isocianato, como agente de cura (IPDI - Hüls)
- Ácido acético (Baker Analysed Reagente)

2.2 Métodos

2.2.1 Preparo das amostras de grão combustível

Quatro diferentes complexos metálicos foram sintetizados e caracterizados: Acetilacetato de Níquel II ($\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), Acetilacetato de Cobre II ($\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$), Acetilacetato de Cobalto II ($\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) e Acetilacetato de Cromo III ($\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$). Os complexos foram adicionados à formulação base do grão combustível em diferentes concentrações. A resina HTPB, o plastificante DOA, o catalisador FeAA e o complexo foram adicionados ao macerador e misturados previamente sem vácuo para garantir a homogeneização. As partículas de parafina (PP) foram então adicionadas ao macerador de forma gradual e, após a sua homogeneização, submetida à mistura por mais 10 minutos sob vácuo. O agente de cura IPDI foi então adicionado e misturado por mais 5 minutos, observando-se a evolução da cura durante esse período. O processo de cura se completou em três dias.

Para avaliar a eficácia desses complexos e a sua concentração mais adequada no grão combustível, foram preparadas amostras contendo 3, 4, 5 e 10 % em massa de complexo. Foi verificado que as amostras com as maiores concentrações apresentaram dificuldade de cura, especialmente aquelas preparadas com acetilacetato de Níquel. Deste modo, optou-se por utilizar apenas 3 e 4 % em massa de complexos visando a promoção completa da cura. A Tabela 1 apresenta a composição dos grãos:

Tabela 1 – Composição dos grãos combustíveis (3 % em massa de complexo).

Composição (g)	PP	PBLH	IPDI	DOA	FeAA	Complexo
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	60,0	38,80	4,4	3,0	0,04	1,20
$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	60,0	38,82	4,4	3,0	0,04	1,18
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	60,0	39,14	4,4	3,0	0,04	0,86
$\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	60,0	39,12	4,4	3,0	0,04	0,88

2.2.2 Métodos de análise e caracterização

Após a purificação dos complexos, a caracterização foi conduzida por meio de um Espectrômetro FT-IR PerkinElmer Spectrum One, a 25 °C e com 48 % de umidade. Foram realizadas 20 varreduras para cada amostra na região de 4000 a 400 cm^{-1} . A técnica aplicada foi com pastilhas de KBr para os complexos e com filme líquido para a acetilacetona.

A degradação das amostras foi avaliada por Termogravimetria (TGA), em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100 ml/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. O equipamento utilizado foi o modelo SDT Q600 da TA Instrument, com os cadinhos de platina tampados, e

com um pequeno orifício de contato da amostra com a atmosfera oxidante. A degradação e a cura foram avaliadas com um calorímetro modelo DSC-60 da Shimadzu, com cadinhos de alumínio, atmosfera de ar sintético, Nitrogênio com fluxo de 50 ml/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

O calor de combustão das amostras foi avaliado através de uma bomba calorimétrica IKA C2000 BASIC, utilizando como spike um fio de algodão, atmosfera de oxigênio e pastilhas de ácido benzóico como padrão de calibração.

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização dos complexos metálicos

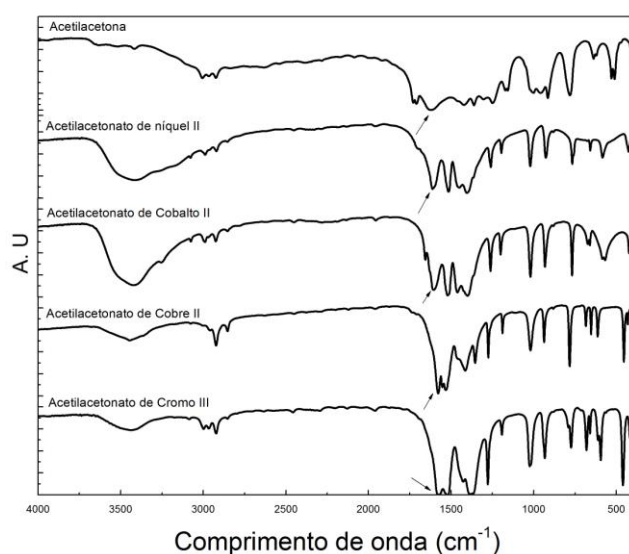


Figura 1 – Espectro de FT-IR dos complexos metálicos.

Na Figura 1 é possível observar os espectros de FT-IR das amostras de complexos após a síntese, lavagem e secagem do material. A banda característica de formação dos complexos metálicos corresponde ao do estiramento C=O da acetilacetona, que sofre deslocamento para frequências menores devido ao efeito de complexação do metal [1]. A banda C=O da acetilacetona ocorre aproximadamente a 1727 cm⁻¹, esse deslocamento causa o enfraquecimento da ligação C-O.

Todas as amostras apresentam banda (fraca) na região de 3300 cm⁻¹, relacionada à hidroxila (OH) da água presente nas amostras e/ou nas pastilhas de KBr.

Os complexos metálicos foram sintetizados a partir da reação do cloreto do metal com a acetilacetona. Neste estudo, o hidróxido de amônio foi utilizado para tornar o meio básico, de modo a converter a acetilacetona no ânion (acac⁻), (CH₃COCHCOCH₃)⁻. O ânion (acac⁻) se liga ao íon metálico por meio de seus dois oxigênios formando um quelato [1]. O processo de síntese e a caracterização dos materiais de partida e do produto final foram detalhados no relatório parcial.

A Tabela 2 apresenta os grupos característicos dos complexos metálicos de acetilacetato e os respectivos comprimentos de onda.

Tabela 2 - Bandas características dos complexos sintetizados.

Complexos	Atribuições (cm-1)		
	v C=C	v C=O	δ CH3
Cu (C ₅ H ₇ O ₂) ₂	1574	1550	1405
Co (C ₅ H ₇ O ₂) ₂	1586	1509	1259-1392
Ni (C ₅ H ₇ O ₂) ₂	1602	1512	1400
Cr (C ₅ H ₇ O ₂) ₃	1567	1514	1275

3.2 Estudo de cura do grão combustível com complexos metálicos

Devido à dificuldade de cura das amostras com complexos metálicos (efeito mais acentuado com o Ni(C₅H₇O₂)₂), foi realizado um estudo do comportamento de cura por DSC. Foram preparadas três amostras com as seguintes quantidades: estequiométrica de IPDI com 7,7 g, 20% a mais de IPDI com 11,0 g e 20% a menos de IPDI com 5,8 g. As amostras foram analisadas 48 h após o preparo.

A Figura 2 mostra que há um desvio da linha base entre 125 a 200 °C, o que indica que as três amostras estavam parcialmente curadas. O desvio mais pronunciado ocorre com a amostra que possui a menor quantidade de agente de cura (5,8 g). Ao realizar um segundo ciclo de aquecimento nessa mesma amostra, o evento endotérmico característico desaparece demonstrando que a cura do material já havia se completado.

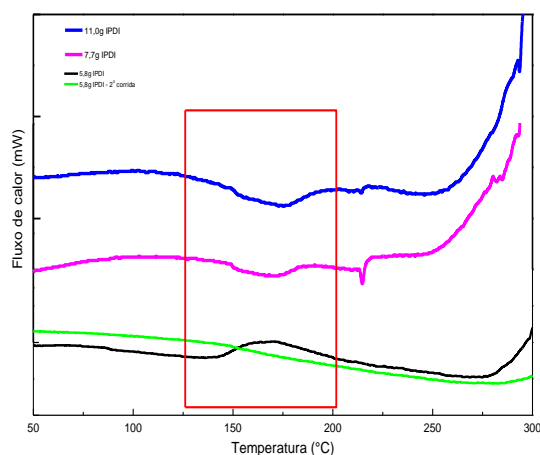


Figura 2 – DSC de amostra com 5,8, 7,7 e 11,0 g de complexo de Níquel após 48 h de cura.

demonstrando que a cura do material já havia se completado.

Para avaliar a quantidade adequada de complexo a ser adicionada ao grão combustível, foi escolhido arbitrariamente o acetilacetato de níquel para esse estudo. A Figura 3 mostra as amostras obtidas com quatro diferentes concentrações do complexo Ni(C₅H₇O₂)₂ (3, 4, 5 e 10 % em massa, em relação ao HTPB). É possível observar que o aumento na quantidade de complexo interfere

negativamente na cura do material. As amostras com 3 e 4 % apresentaram cura parcial,

enquanto as amostras com 5 e 10 % não completaram a sua cura. Essas últimas não retiveram a forma do molde como as duas primeiras. A amostra com 10 % de complexo apresentou uma coloração esverdeada na superfície, indicando que houve migração do complexo para essa região.

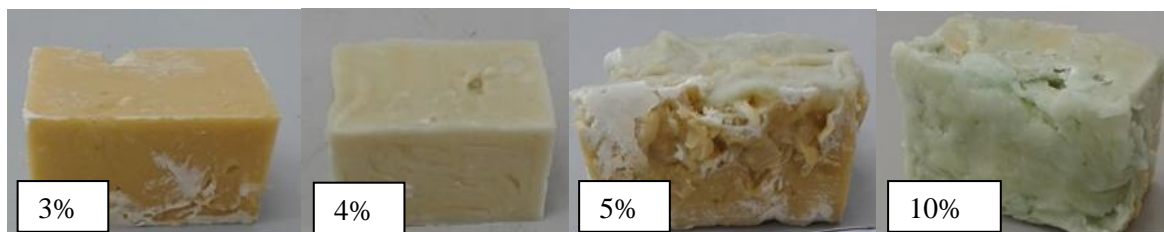


Figura 3 – Amostras de grão combustível com diferentes porcentagens de acetilacetato de níquel II.

A Figura 4 ilustra as estruturas moleculares dos complexos $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Os dois primeiros estão ligados a dois quelantes através de seus oxigênios, enquanto que o último está ligado a três. Diferentemente dos demais, o $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ está ligado a dois quelantes e duas moléculas de água, conforme mostra a Figura 5 (esquerda). O complexo de Ni está parcialmente hidratado, o que ocasiona uma reação paralela das moléculas de água com o IPDI com a formação de uréia, o que foi constatado na Figura 3. Döhning e colaboradores afirmam que essa hidratação pode ser observada visualmente, uma vez que ela modifica ligeiramente a coloração dos complexos de $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$. Esse efeito está ilustrado na Figura 5 (direita) [2 - 3]. O complexo hidratado apresenta coloração verde-azulada, enquanto que o complexo desidratado, na forma do trímero (Figura 5, centro), apresenta coloração verde esmeralda [2 - 3].

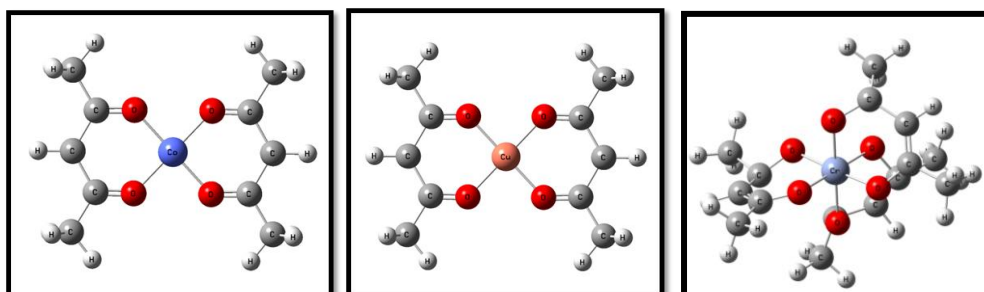


Figura 4 – Monômeros de Acetilacetato de Cobalto II (esquerda) e Acetilacetato de Cobre II (central) e Acetilacetato de Cromo III (direita).

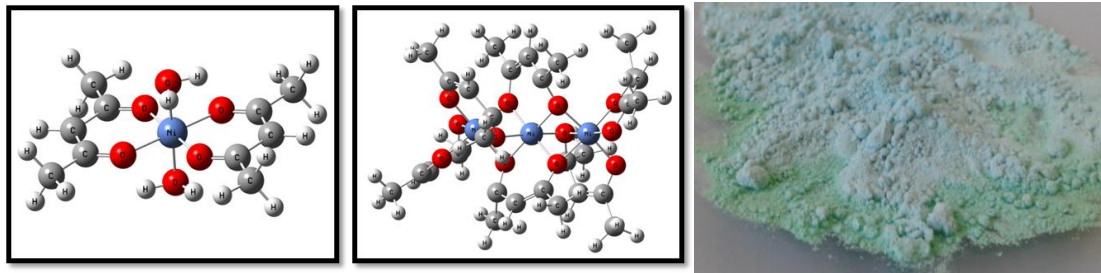


Figura 5 – Monômero de acetilacetonato de Níquel II (esquerda), trimero (centro). Diferença de coloração no pó de $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ referente à hidratação da amostra (direita).

3.3 Influência do efeito de cloreto metálico versus complexo metálico

A adição de catalisadores é um método para alterar a reatividade ou a degradação de um material. A degradação das moléculas na superfície do grão combustível ocorre pela ação da temperatura dentro do motor, mas pode ser acelerado por meio desses catalisadores. A degradação na superfície promove a vaporização ou sublimação das moléculas, que em seguida reagem liberando calor e gases de combustão. Os óxidos metálicos são obtidos de forma mais simples do que os complexos, mas a sua ação catalítica ocorre na superfície de

contato entre a partícula de óxido e o *binder*, o que reduz a sua eficácia. Por

outro lado, as moléculas dos complexos metálicos não formam partículas e se dispersam facilmente pelo polímero, permitindo assim que cada molécula promova a ação catalítica.

A Figura 6 mostra que os processos envolvidos na degradação nos dois casos são muito semelhantes.

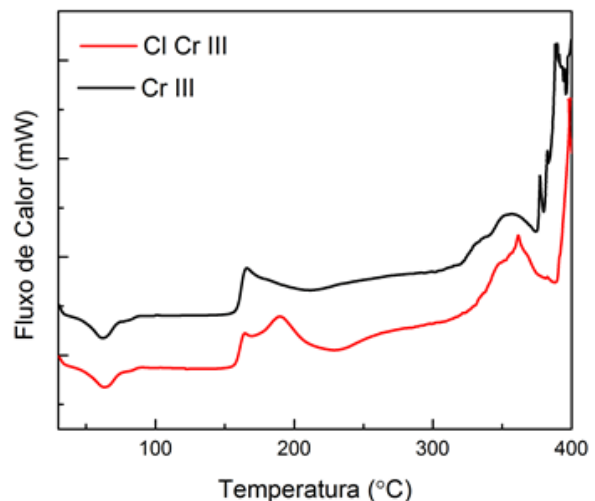


Figura 6. DSC comparativo de amostras de complexos metálicos com cloretos metálicos de Cromo III.

3.4 Degradação das amostras aditivadas com complexos metálicos

A Figura 7 mostra o perfil de degradação das amostras sob atmosfera oxidante. Todas as amostras apresentam um evento endotérmico próximo a 50 °C, referente à fusão da parafina, e a degradação se inicia próximo a 400 °C. Tanto a amostra com $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ quanto $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ apresentaram picos exotérmicos de grande extensão decorrentes da degradação do HTPB. Por outro lado, as amostras com $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ e $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ não apresentam esses picos, o que demonstra que a degradação do HTPB é catalisada ao longo de uma faixa mais larga de temperaturas.

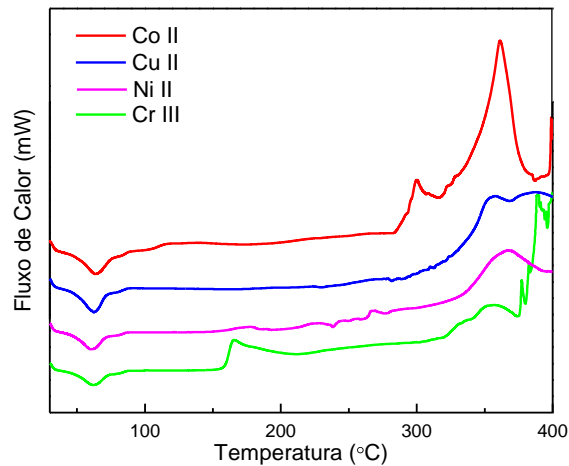


Figura 7 - Curvas de DSC das amostras de grão combustíveis com 3% de complexos metálicos.

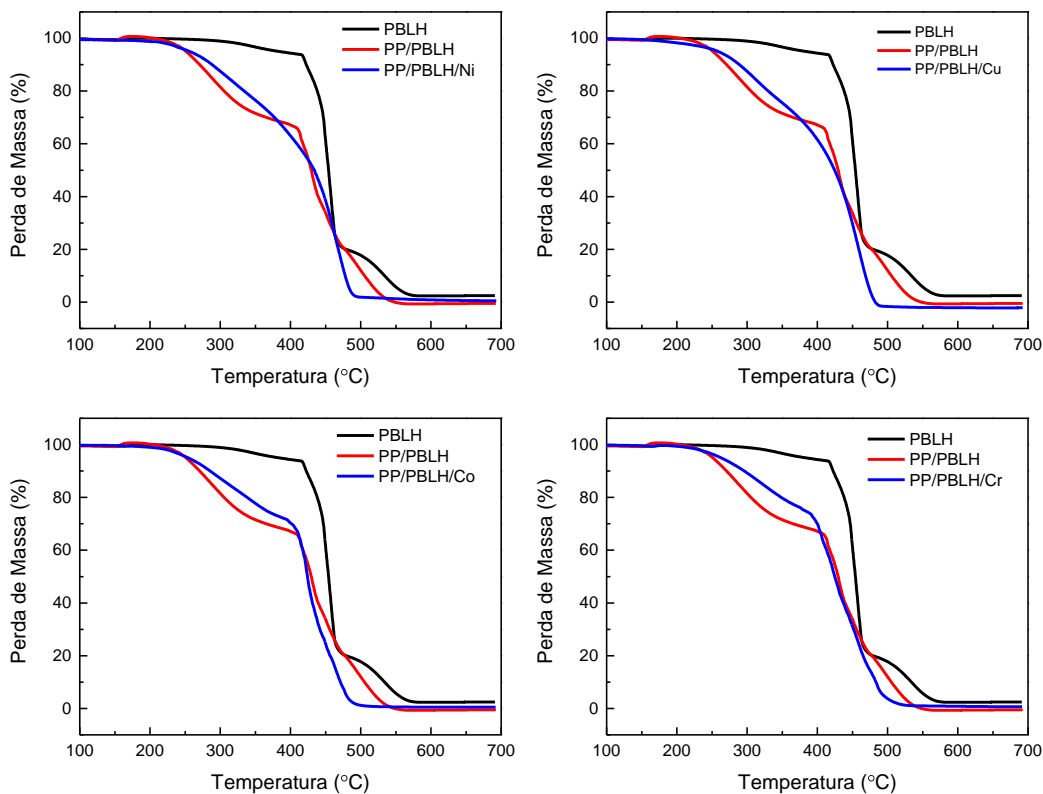


Figura 8 – Curvas de TGA das amostras de grãos combustíveis de PBLH puro, PP/PBLH e PP/PBLH/3% de complexos metálicos.

A degradação das amostras também foi avaliada por termogravimetria. Nele, as amostras preparadas com os complexos foram comparadas com a amostra obtida sem complexos e com HTPB puro. A Figura 8 mostra que a amostra de HTPB puro apresenta dois importantes eventos de perda de massa, sendo o mais significativo na região de 450°C [4-6]. A amostra com partículas de parafina dispersas em HTPB (sem complexos metálicos) também apresenta dois eventos, sendo o primeiro relacionado basicamente à degradação da parafina e o segundo a degradação do HTPB [7]. Os dois primeiros gráficos mostram o comportamento do $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ e do $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$. Eles apresentam apenas um evento de perda de massa, indicando que a degradação ocorre de forma catalisada e mais homogênea, conforme observado também nas curvas de DSC da Figura 7. Por outro lado, tanto o $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ quanto o $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ apresentam dois eventos característicos das amostras sem complexo, o que indica que a ação catalítica é bem reduzida ou inexistente.

Os calores de combustão das amostras aditivadas com 3% em massa de complexos metálicos foram avaliados. Eles estão apresentados na Tabela 3:

Tabela 3- Poder calorífico dos grãos combustíveis aditivados com complexos metálicos.

Amostras	Poder calorífico (J/g)
PP/HTPB/ $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	39.350
PP/HTPB/ $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	43.334
PP/HTPB/ $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	38.816
PP/HTPB/ $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	37.565

Embora a diferença do poder calorífico seja pequena entre elas. A Tabela 3 também mostra que o processo de combustão em presença dos complexos $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ e $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ são mais favoráveis do ponto de vista termodinâmico. Essas mesmas amostras apresentaram os resultados favoráveis em termos catalíticos nas análises térmicas e cinéticas.

4. Conclusões

Os espectros de FT-IR dos complexos metálicos sintetizados apresentam todas as bandas características desses compostos, indicando que os complexos foram obtidos com pureza adequada para o estudo. As amostras com complexos à base de Cobre e Níquel apresentaram atividade catalítica evidenciada através das análises térmicas. Por outro lado, as amostras com complexos à base de Cobalto e Cromo não apresentaram atividade catalítica observável. Os resultados das análises indicam que as amostras com esses complexos apresentam os mesmos eventos de degradação da amostra sem complexo. A água de hidratação das amostras com

complexos de Níquel podem ter influenciado nos resultados de cura. Dessa forma, testes adicionais com o complexo à base de Níquel (trímero) devem ser conduzidos a fim de eliminar reações secundárias entre as moléculas de água e o agente de cura IPDI.

5. Divulgação dos Resultados

Os resultados serão divulgados no AIAA (SciTech 2017) de 13 a 17/01 de 2017, Texas, USA, e a versão em artigo será submetida ao Journal of Propulsion and Power.

Referências

- [1] V. de Lima, “Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos,” Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2007.
- [2] a. Döhring, R. Goddard, P. W. Jolly, C. Krüger, and V. R. Polyakov, “Monomer–Trimer Isomerism in 3-Substituted Pentane-2,4-dione Derivatives of Nickel(II),” *Inorg. Chem.*, vol. 36, no. 2, pp. 177–183, 1997.
- [3] G. J. Bullen, R. Mason, and P. Pauling, “Octahedral Co-ordination of Nickel in Nickel(II) Bisacetylacetonate,” *Nature*, vol. 189, no. 4761, pp. 291–292, 1961.
- [4] S. R. Gomes, L. Rocco Junior, J. A. F. F. Rocco, and K. Iha, “Experimental Study of Polyurethane-Based Fuels with Addition of Paraffin and Aluminum for Hybrid Rocket Motors,” *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 5, no. 3, pp. 279–286, Aug. 2013.
- [5] T. Gupta and B. Adhikari, “Thermal Degradation and Stability of HTPB-Based Polyurethane and Polyurethaneureas,” *Thermochim. Acta*, vol. 402, no. 1–2, pp. 169–181, 2003.
- [6] J. K. Chen and T. B. Brill, “Chemistry and Kinetics of Hydroxyl-terminated Polybutadiene (HTPB) and Diisocyanate-HTPB Polymers during Slow Decomposition and Combustion-like Conditions,” *Combust. Flame*, vol. 87, pp. 217–232, 1991.
- [7] K. P. Cardoso, M. Y. Nagamachi, E. Y. Kawachi, T. B. de Araújo, and R. F. Nunes, “Thermogravimetric Analysis of the Decomposition of a Paraffin Particle/HTPB Fuel Grain for Hybrid Rocket Motors,” in *53rd AIAA Aerospace Sciences Meeting*, 2015, no. January, pp. 1–7.