

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

NICOLIS AMARAL DE ARAUJO

**DESENVOLVIMENTO DE UM MICROPROPULSOR COM BASE EM
PROPELENTES POLIMÉRICOS**

Rio de Janeiro

2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

NICOLIS AMARAL DE ARAUJO

**DESENVOLVIMENTO DE UM MICROPROPULSOR COM BASE EM
PROPELENTES POLIMÉRICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica.

Orientadores: Prof. Aldélio Bueno Caldeira – Maj., D. Sc. Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D. Sc.

Rio de Janeiro
2016

C2016

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

Araujo, Nicolis Amaral de
Desenvolvimento de um micropropulsor com base em propelentes poliméricos /
Nicolis Amaral de Araujo. - Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2016.

214 f.: il., graf., tab.: 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, 2016.

1. Polímeros. 2. Propelentes. 3. Micropropulsor

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

NICOLIS AMARAL DE ARAÚJO

**DESENVOLVIMENTO DE UM MICROPROPULSOR COM BASE EM
PROPELENTES POLIMÉRICOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Mecânica do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica.

Orientadores: Prof. Aldélio Bueno Caldeira – Maj., D. Sc. e Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D. Sc.

Aprovada em 28 de junho de 2016 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Aldélio Bueno Caldeira - Maj., D. Sc. do IME - Presidente

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc. da UFRJ

Prof. Antônio Luís dos Santos Lima - Cel, D.Sc. da UNISUAN

Prof. Letivan Gonçalves Mendonça Filho - Maj., D.Sc. do IME

Rio de Janeiro

2016

A Deus e à família, por estarem sempre ao meu lado e me fornecerem a força nos momentos que tanto precisei.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me guiado em todas as minhas decisões, meus caminhos e tornado possível a realização de mais um sonho.

Agradeço a minha família por ter me fornecido toda a base, incentivo para crescer e enriquecer conhecimentos, por serem meu porto seguro. Em especial, agradeço a minha mãe, Ana Célia, a minha irmã, Nayara, e a meu pai, Agnaldo.

Agradeço a minha segunda família, que são meus amigos, em especial a Ivanline e Raphael, que são os irmãos que a vida me deu, a meus amigos de anos, que sempre apoiaram minhas decisões, Ruba, Paula, Priscilla, Seif, Tia Vania, Tássio, Werter, Nina, Giuseppe, Samia.

Agradeço aos amigos conterrâneos que me receberam e foram de certa forma apoio no Rio: Renata, Bárbara, Walber e Vinicius.

Agradeço aos amigos de turma, pelos quais tenho imensa gratidão por todos os momentos nesses anos de curso: Ítalo, Thaynã, Érica, Michelle, Yuri, Felipe, Daniel, Alexis, Allan e em especial ao Fernandes, por ser meu grande amigo em todas as etapas, e a Rafaela, pela grande amizade nessa reta final.

Agradeço ao IME pelo ingresso, pelo conhecimento adquirido, pela maturidade desenvolvida e aproveito para agradecer meus orientadores: Maj. Aldélio, por ter me apresentado um trabalho para desenvolver no qual me vi realizada e por ter contribuído para o meu amadurecimento; e ao Prof. Zé Carlos, por sempre me dar uma injeção de ânimo quando preciso e por me inspirar como pesquisadora.

Agradeço aos professores: Cel Santos Lima, por me mostrar a ter uma visão ampla dos fatos; ao Cel Júlio, por todas as horas de parceria nos experimentos e por ser um grande amigo; ao Cel Alaelson, por toda ajuda na reta final; aos professores Letivan, Francesco e Guedes.

Agradeço a todos os que colaboraram para o desenvolvimento da dissertação: ao LMSCP, em especial ao técnico Ricardo, Mari, Rafael, Fred e Leonardo, que foi um grande instrutor e amigo; ao CTEEx, em especial a Gisela, Rosane e Vinicius; ao IPqM, em especial a Arnaldo, Regina, Roberto e Maurício; ao Engepol, em especial a Ranna e Nathalie; ao Lab.de MEV, em especial ao Joel; ao Lab.de Metalografia, em especial a Danilo; ao Lab.de Ensaio Mecânicos, em especial a Leonardo; ao

Lab.de Espectometria, em especial a Maj.Roberto; ao Lab. de Robótica Industrial, em especial ao Cel. Ribeiro e ao Leandro; ao Lab. de Fundição, em especial a Júlia, que foi minha companheira em todas as etapas de fabricação e testes do vaso propulsor. Agradeço também ao Sgt.Cristiano e ao Cap.Diogo, por term me dado suporte quando precisei.

E minha eterna gratidão à UFS, que tanto contribuiu para o meu crescimento e incentivo, em especial ao Prof.Gabriel, por sempre ter acreditado e ser um grande amigo.

“Continue sendo um idealista. E não tenha medo da sua loucura, ela te faz acreditar em coisas que, para muitos, são impossíveis. As coisas mais inacreditáveis que eu conheço vieram de uma loucura”.

GABRIEL GOFFI

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	12
LISTA DE TABELAS	23
LISTA DE SIGLAS.....	25
1. INTRODUÇÃO	29
1.1. Motivação	31
1.2. Objetivos.....	31
1.3. Organização do texto.....	32
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	34
2.1. Propelentes.....	34
2.1.1. Propelentes sólidos	35
2.1.2. Propelentes líquidos	38
2.1.3. Propelentes híbridos.....	40
2.1.4. Características dos propelentes	41
2.1.5. Polímeros propelentes.....	42
2.1.6. Propelente verde	48
2.1.7. Oxidante	49
2.2. Micropropulsores.....	51
2.2.1. Materiais e fabricação.....	52
2.3. Propelentes modernos	52
2.4. Comentários finais	56
3. DESENVOLVIMENTO DOS PROPELENTES	57
3.1. Metodologia experimental	57
3.1.2. Materiais	58
3.1.3. Unidade experimental.....	59
3.1.4. Condições operacionais	61
3.2. Síntese.....	63
3.2.2. Rotas químicas empregadas	64
3.2.2. Reação de esterificação	66

3.2.3. Reação de transesterificação	67
3.2.4. Estudo de copolimerização.....	67
3.2.5. Etapas de extensão da cadeia	68
3.2.6. Irradiação dos polímeros	69
3.3. Caracterizações	69
3.3.1. Análise termogravimétrica (TG).....	70
3.3.2. Análise de DSC	70
3.3.3. Análise de FTIR.....	71
3.3.4. Análise de MALDI TOF MS	72
3.3.5. Análise de GPC	73
3.4. Síntese dos propelentes	73
3.4.1. Metodologia experimental.....	73
3.4.1. Adição do oxidante	74
3.5. Caracterização dos propelentes	77
3.5.1. Avaliação do calor de combustão.....	77
3.5.2. Avaliação do calor de explosão	79
3.5.3. Análise da microscopia eletrônica de varredura (mev)	80
3.7. Resultados dos polímeros sintetizados	80
3.7.1. Análises termogravimétricas.....	82
3.7.2. Análises de dsc	88
3.7.3. Análises de ftir	90
3.7.4. Análise de maldi tof ms.....	92
3.7.5. Análise de gpc.....	99
3.7.6. Gpc dos polímeros irradiados.....	105
3.7.7. Análise dos materiais usados como polímeros propelentes	108
3.8. Resultados dos propelentes	109
3.8.1. Análise do calorímetro	109
3.8.2. Análise do mev dos propelentes formados.....	115
3.9. Comentários finais	117
4. DESENVOLVIMENTO DO VASO PROPULSOR	118
4.1. Metodologia experimental.....	118
4.2. Materiais	120

4.2.1. Materiais para moldes	120
4.2.2. Cimentos	121
4.2.3. Hidrocoloide à base de alginato	121
4.3. Processo de fabricação	121
4.4. Caracterização do vaso	126
4.4.1. Confecção dos corpos de prova	126
4.4.2. Análise de resistência flexural	127
4.4.3. Análise de mev	127
4.4.4. Análise de densidade	128
4.5. Resultados da fabricação do vaso micropropulsor.....	128
4.5.1. Análise termogravimétrica (tg).....	129
4.5.2. Análise de resistência flexural	130
4.5.3. Análises de mev	132
4.5.4. Densidade	135
4.6. Comportamento do vaso.....	136
5. DESENVOLVIMENTO DO CONJUNTO MICROPROPULSOR.....	138
5.1. Carregamento do propelente	138
5.2. Ignitor.....	140
5.3. Aparato de testes.....	141
5.4. Testes do conjunto	143
5.4.1. Teste no fio fusível	143
5.4.2. Teste com o grão propelente.....	144
5.4.3. Teste no conjunto micropropulsor	146
5.5. Simulações para o desenvolvimento de propelentes	151
5.6. Vantagens e desvantagens da metodologia para preparo dos propelentes	153
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	155
6.1. Conclusões	155
6.2. Sugestões.....	157
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	159

8. APÊNDICES	176
8.1. APÊNDICE A: RESULTADOS INDIVIDUAIS DA ANÁLISE DE MALDI TOF MS.....	176
8.2. APÊNDICE B: RESULTADOS INDIVIDUAIS DA ANÁLISE DE TG.....	192
8.3. APÊNDICE C: RESULTADOS INDIVIDUAIS DA ANÁLISE DE DSC.....	200
8.4. APÊNDICE D: DESENHO ESQUEMÁTICO DO VASO PROPULSOR.....	207
8.5. APÊNDICE E: RELATÓRIOS DAS SIMULAÇÕES NO PROPEP.....	208

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1: Desenho esquemático de um micropropulsor (Adaptado de CANTWELL, 2007).	51
FIG. 3.1: Fluxograma esquemático da etapa de síntese dos polímeros.....	57
FIG. 3.2: Unidade experimental - (A) Elemento de controle da vazão de nitrogênio; (B) Bomba à vácuo; (C) Reator, banho térmico com agitação, elemento de controle de pressão, Condensador; (D) Banho termostático; (E) Voltímetro.....	59
FIG. 3.3: Fluxograma esquemático da unidade experimental (Fonte: Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos da Coppe/UFRJ).	60
FIG. 3.4: Balão de fundo redondo (Reator) da polimerização	63
FIG. 3.5: Estrutura química do ácido succínico	65
FIG. 3.6: Estrutura química do glicerol	66
FIG. 3.7: Estrutura química do uretano.	66
FIG. 3.8: Ilustração de reação de esterificação.	67
FIG. 3.9: Ilustração de reação de transesterificação.	67
FIG. 3.10: Fluxograma esquemático da síntese de propelentes.	74
FIG. 3.11: Estrutura química do perclorato de amônio	74
FIG. 3.12: Procedimento para secagem do oxidante: (a) Oxidante AP, (b) Oxidante sob vácuo.	76

FIG. 3.13: Aquecimento do polímero adicionado ao oxidante	76
FIG. 3.14: Polímeros sólidos sintetizados: (a)PES; (b)PBS.....	81
FIG. 3.15: Polímeros líquidos sintetizados: (a) PDES; (b) 13 PBS.....	81
FIG. 3.16: Curvas termogravimétricas comparativas entre o PBS e o PBS modificado com glicerol.	83
FIG. 3.17: Curvas termogravimétricas comparativas entre o PES e o PES modificado com glicerol.	84
FIG. 3.18: Curvas termogravimétricas comparativas entre o 13PPS e o 13PPS modificado com glicerol.	84
FIG. 3.19: Curvas termogravimétricas comparativas entre o 12PPS e o 12PPS modificado com glicerol.	85
FIG. 3.20: Curvas termogravimétricas comparativas do PES com diferentes formulações.....	85
FIG. 3.21: Curvas termogravimétricas comparativas do PDES e do PDES modificado com uretano.....	86
FIG. 3.22: Curvas termogravimétricas comparativas do PIS e do PIS modificado com uretano.	87
FIG. 3.23: Curvas termogravimétricas comparativas dos diferentes polímeros estudados.....	87
FIG. 3.24: Espectros de FTIR dos polímeros sintetizados.	91
FIG. 3.25: Espectro de FTIR do ácido succínico (FONTE: PALMA, 2015).....	92

FIG. 3.26: Espectro de MALDI TOF MS do PES	93
FIG. 3.27: Espectro de MALDI TOF MS do PES modificado com glicerol.....	94
FIG. 3.28: Análise dos intervalos de picos do espectro de MALDI TOF MS do PES 95	
FIG. 3.29: Análise dos intervalos de picos do espectro de MALDI TOF MS do PES modificado com glicerol	96
FIG. 3.30: Análise dos intervalos de picos do espectro de MALDI TOF MS do PBS 97	
FIG. 3.31: Análise dos intervalos de picos do espectro de MALDI TOF MS do PBS modificado com glicerol	98
FIG. 3.32: Distribuição de massas molares de uma amostra polimérica e as principais médias (LUCAS, SOARES & MONTEIRO, 2001).	100
FIG. 3.33: Comparativo das curvas de GPC de amostras de PES sintetizadas.....	101
FIG. 3.34: Comparativo das curvas de GPC de amostras dos polímeros sintetizados.	102
FIG. 3.35: Comparativo das curvas de GPC de amostras dos polímeros sintetizados e modificados com glicerol.	103
FIG. 3.36: Comparativo das curvas de GPC de amostras de PES modificados com uretano.	104
FIG. 3.37: Comparativo das curvas de GPC de amostras de PES modificados com glicerol.	105
FIG 3.38: Curvas do GPC comparativas do PES antes e após a radiação.	106

FIG 3.39: Curvas do GPC comparativas do PPS modificado com Glicerol antes e após a radiação.	107
FIG 3.40: Curvas do GPC comparativas do PES com suas diferentes adições e com irradiação de 30 kGy.	107
FIG 3.41: Curvas do GPC comparativas do PBS com suas diferentes adições e com irradiação de 10 kGy.	108
FIG. 3.42: Resíduo líquido das análises de calor de combustão e calor de explosão.	114
FIG. 3.43: Amostra sem queima após a análise.	114
FIG. 3.44: Recipientes utilizados na análise sem resíduos de queima.	115
FIG. 3.45 : Análises de MEV de pastilhas do propelente PBS com AP.	116
FIG. 3.46: Imagem da amostra de propelente (Fonte: MANEA, et al., 2014).	117
FIG.4.2: Modelo de latão para o vaso propulsor.	123
FIG.4.3: Preparação do Molde no Elastômero.	124
FIG.4.4: Molde de elastômero e cera sendo derretida.	124
FIG.4.5: Modelo do micropropulsor de cera.	125
FIG.4.6: Esquema simplificado de um vaso motor-foguete	125
FIG.4.7 : Máquina universal usada para o ensaio de flexão.	127
FIG.4.8: Balança analítica com arranjo para análise de densidade.	128

FIG.4.9: Imagens da contração do molde do vaso propulsor material em estudo. .	129
FIG.4.10: TG dos materiais cerâmicos estudados (1– Bella Vest, 2 – Heat Schock, 3 - Jeltrate).	130
FIG.4.11: Analise flexural do ensaio realizado com 3 apoios.	131
FIG.4.12: Micrografias de amostras preparadas com Bella Vest e sinterizadas a 100 °C.	132
FIG.4.13: Micrografias de amostras preparadas com Bella Vest e sinterizadas a 500 °C.	133
FIG.4.14: Micrografias de amostras preparadas com Bella Vest e sinterizadas a 900 °C.	133
FIG.4.15: Micrografias de amostras preparadas com Bella Vest e Heat Shock e sinterizadas a 1200 °C por 30 minutos.	134
FIG.4.16: Micrografias das amostras preparadas com o alginato.	135
FIG. 5.1: Vaso com grão de pólvora.	138
FIG. 5.2: Grão de pólvora envolto no filamento.	139
FIG. 5.3: Corte lateral do vaso do micropropulsor.	139
FIG. 5.4: Vaso produzido.....	140
FIG. 5.5:Protótipo do micropropulsor.....	141

FIG. 5.6: Plataforma de testes (à esquerda, imagem esquemática; e à direita, imagem com o protótipo).....	141
FIG. 5.7: Equipamento Variac.	142
FIG. 5.8: Multímetro utilizado no experimento.	142
FIG. 5.9: Plataforma de testes.....	142
FIG. 5.10: Aparato experimental usado nos experimentos de propulsão.	143
FIG. 5.11: Teste de acionamento do fio fusível.	144
FIG. 5.12: Preparação para queima do grão do propelente produzido.....	145
FIG. 5.13: Grão do propelente em queima.	145
FIG. 5.14: Preparação para queima do conjunto micropropulsor (vista lateral à esquerda e vista da saída dos gases à direita).	146
FIG. 5.15: Início do aquecimento do conjunto micropropulsor.....	147
FIG. 5.16: Aquecimento com maior intensidade no conjunto micropropulsor.....	147
FIG. 5.17: Vazamento na saída de gases pela parte superior do vaso.	148
FIG. 5.18: Queima constante do propelente com liberação de gases.	148
FIG. 5.19: Início da saída de gases liberados pela queima.	149
FIG. 5.20: Queima constante e saída de gases liberados.....	149
FIG. 5.21: Conjunto micropropulsor após a queima.	150

FIG. 5.22 : Micrografias da parte interna do vaso após a queima do propelente. ...	151
FIG. 5.23: Micrografia do vaso antes da queima.	151
FIG. 5.24: Interface gráfica do programa ProPEP.	152
FIG. 8.1: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero 13 PPS.....	176
FIG. 8.2: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre os picos da amostra do polímero 13 PPS.	177
FIG. 8.3: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero 13 PPS modificado com glicerol.	178
FIG. 8.4: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre os picos da amostra do polímero 13 PPS modificado com glicerol.	179
FIG. 8.5: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero 12 PPS.....	180
FIG. 8.6: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre picos da amostra do polímero 12 PPS.	181
FIG. 8.7: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero 12 PPS modificado com glicerol.	182
FIG. 8.8: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre picos da amostra do polímero 12 PPS modificado com glicerol.	183
FIG. 8.9: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero PBS.....	184
FIG. 8.10: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre picos da amostra do polímero PBS.	185

FIG. 8.11: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero PBS modificado com glicerol.	186
FIG. 8.12: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre picos da amostra do polímero PBS modificado com glicerol.	187
FIG. 8.13: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero PES.....	188
FIG. 8.14: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre picos da amostra do polímero PES.	189
FIG. 8.15: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero PES modificado com glicerol.	190
FIG. 8.16: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre picos da amostra do polímero PES modificado com glicerol.	191
FIG. 8.18: Análise de TG do polímero PES modificado com glicerol.....	192
FIG. 8.19: Análise de TG do polímero PES modificado com uretano.....	193
FIG. 8.17: Análise de TG do polímero PES.....	192
FIG. 8.20: Análise de TG do polímero PES modificado com uretano e glicerol.....	193
FIG. 8.21: Análise de TG do polímero 13 PPS.....	194
FIG. 8.22: Análise de TG do polímero 13 PPS modificado com glicerol.....	194
FIG. 8.23: Análise de TG do polímero 12 PPS.....	195
FIG. 8.24: Análise de TG do polímero 12 PPS modificado com glicerol.....	195

FIG. 8.25: Análise de TG do polímero 14 PBS.	196
FIG. 8.26: Análise de TG do polímero 14 PBS modificado com glicerol.....	196
FIG. 8.27: Análise de TG do polímero 14 PBS modificado com uretano.....	197
FIG. 8.28: Análise de TG do polímero 14 PBS modificado com uretano e com glicerol.	197
FIG. 8.29: Análise de TG do polímero PIS.	198
FIG. 8.30: Análise de TG do polímero PIS modificado com uretano.	198
FIG. 8.31: Análise de TG do polímero PDES.	199
FIG. 8.32: Análise de TG do polímero PDES modificado com uretano.	199
FIG. 8.33: Análise do DSC do polímero PES.	200
FIG. 8.34: Análise do DSC do polímero PES modificado com glicerol.	200
FIG. 8.35: Análise do DSC do polímero PES modificado com uretano.	201
FIG. 8.36: Análise do DSC do polímero PES modificado com uretano e glicerol. .	201
FIG. 8.37: Análise do DSC do polímero PBS.	202
FIG. 8.38: Análise do DSC do polímero PBS modificado com glicerol.	202
FIG. 8.39: Análise do DSC do polímero PBS modificado com uretano.	203
FIG. 8.40: Análise do DSC do polímero PBS modificado com uretano e glicerol. .	203

FIG. 8.41: Análise do DSC do polímero 13 PPS.	204
FIG. 8.42: Análise do DSC do polímero 13 PPS modificado com glicerol.	204
FIG. 8.43: Análise do DSC do polímero 12 PPS.	205
FIG. 8.44: Análise do DSC do polímero 12 PPS modificado com glicerol.	205
FIG. 8.45: Análise do DSC do polímero PIS.....	206
FIG. 8.46: Análise do DSC do polímero PIS modificado com glicerol.	206
FIG. 8.47: Análise do DSC do polímero PDES.....	207
FIG. 8.48: Análise do DSC do polímero PDES modificado com glicerol.	207
FIG. 8.49: Desenho esquemático do vaso propulsor.....	208
FIG. 8.50: Simulação do comportamento do propelente com 30% de AP e 70% de polímero.....	209
FIG. 8.51: Simulação do comportamento do propelente com 40% de AP e 60% de polímero.....	210
FIG. 8.52: Simulação do comportamento do propelente com 50% de AP e 50% de polímero.....	211
FIG. 8.53: Simulação do comportamento do propelente com 60% de AP e 40% de polímero.....	212
FIG. 8.54: Simulação do comportamento do propelente com 70% de AP e 30% de polímero.....	213

FIG. 8.55: Simulação do comportamento do propelente com 80% de AP e 20% de polímero..... 214

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1: Dados sobre alguns propelentes híbridos utilizados.....	40
TAB. 2.2: Estrutura química de polímeros energéticos.	46
TAB. 2.3: Propriedades físico-químicas de polímeros energéticos (NAIR et al., 2010).	47
TAB. 2.4: Propriedades físico-químicas de alguns oxidantes (KUBOTA, 2002).....	50
TAB. 3.1: Condições operacionais da polimerização	61
TAB. 3.2: Monômeros em Estudo.....	65
TAB. 3.3: Sistema do Calorímetro	78
TAB. 3.4: Dados da etapa de extensão da cadeia polimérica	82
TAB. 3.5: Dados comparativos dos termogramas de DSC obtidos para os vários polímeros sintetizados.....	89
TAB. 3.6: Intervalos quantitativos nos espectros de MALDI TOF MS para os polímeros analisados.....	99
TAB. 3.7: Calor de combustão de propelentes fluidos (cal/g).....	110
TAB. 3.8: Calor de combustão de propelentes sem umidade (cal/g).....	110
TAB. 3.9: Calor de combustão de propelentes brancos (cal/g)	111
TAB. 3.10: Calor de combustão de propelentes irradiados com 10 kGy (cal/g).	111

TAB. 3.11: Calor de combustão de propelentes fluidos (cal/g).....	112
TAB. 3.12: Composição de diferentes propelentes testados.	112
TAB.3.13: Calor de combustão e de explosão dos propelentes utilizados.	113
TAB. 4.1: Medidas do molde micropropulsor em milímetros (mm)	123
TAB. 4.2: Dados da análise flexural	131
TAB. 4.3: Dados médios da análise de densidades	136
TAB. 5.1: Simulações dos propelentes combinados	153

LISTA DE SIGLAS

ADN	Dinitramina de Amônia
AP	Perclorato de Amônio
AS	Ácido Succínico
BD	Base Dupla
BS	Base Simples
COOH	Grupo Carboxila
CP	Corpo de Prova
CTPB	Carboxi Terminados Poli (Butadieno)
CTEX	Centro de Treinamento do Exército
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
GAP	Poli (Azida de Glicidila)
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HNF	Nitroformato de Hidrazina
HTPB	Poli (Butadieno Hidroxilado) Terminado
HTPE	Poliéteres Terminados em Hidroxila
IME	Instituto Militar de Engenharia
IPQM	Instituto de Pesquisas Químicas da Marinha
LMSCP	Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos
MALDI TOF MS	Processo de Ionização por Dessorção a Laser Assitida por Matriz – Tempo de Vôo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NASA	National Aeronautics and Spacial Administration
NC	Nitrocelulose
OH	Grupo Hidroxila
PBS	Poli (Succinato de Butileno)
PDES	Poli (Succinato de Dietilenoglicol)
PES	Poli (Succinato de Etilenoglicol)
PBLH	Poli (Butadieno Líquido Hidroxilado)
PMMA	Poli (Metilacrilato de metila)
PIS	Poli (Succinato de Isorsobide)

PPS	Poli (Succinato de Propilenoglicol)
PVC	Poli (Cloro de Vinila)
PROPEP	<i>Propellant Performance Evaluation Program</i>
RFNA	Red Fuming Nitric Acid (Ácido Nítrico Fumegante Vermelho)
TG	Análise Termogravimétrica
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UR	Uretano

RESUMO

O presente estudo desenvolveu um combustível propelente para aplicação em motores de foguetes e atuadores, constituído por materiais capazes de gerar energia cinética para obter movimento e realizar trabalho. O combustível propelente foi produzido com polímeros sustentáveis formados pela reação de poliálcoois com ácido succínico em etapas de esterificação e transesterificação, com adição de glicerol e/ou uretano. Após as matrizes poliméricas serem sintetizadas, foi adicionado o oxidante, perclorato de amônio, para a produção dos propelentes. Foram utilizados somente os polímeros sintetizados e o oxidante, sem outros aditivos ou etapas de reação adicionais, para obtenção de propelentes com poderes caloríficos para queima e liberação de gases. Foi feita também a irradiação de todas as matrizes poliméricas produzidas e a utilização dessas matrizes como propelentes, sem a adição de oxidantes ou aditivos, para caracterização química e do processo de combustão. Ademais, foram ainda empregados diferentes materiais na fabricação do vaso de micropropulsores, carregados com os propelentes, para testes de micropropulsão. Ensaios foram então realizados para caracterizar os vasos e os conjuntos micropropulsores. Assim, com base nos resultados obtidos, torna-se possível afirmar que as matrizes carregadas com 70% de oxidante formam bons propelentes, e que os polímeros PES (poli (succinato de etilenoglicol)) e 13PPS modificado com glicerol (poli (succinato de 1,3- propenoglicol) reticulado com glicerol irradiados apresentaram boas características de propelentes. Nos testes do conjunto micropropulsor, os materiais usados para fabricação dos vasos demonstraram resistência na queima dos propelentes, permitindo obter dessa forma resultados satisfatórios nos testes de propulsão.

ABSTRACT

This study developed propellant fuels to be used in rocket motors and actuators. Particularly, the produced materials were capable of generating kinetic energy to generate movement and do work. The fuel propellant was produced with organic polymers through polymerization reactions between succinic acid and polyols esterification and transesterification, with addition of glycerol and / or urethane. After production of the polymer matrices, the oxidant, ammonium perchlorate, was added for production of propellants, without incorporation of additives or additional reaction steps, with calorific properties for burning and outgassing. The polymer matrices were also irradiated, for characterization of chemical and combustion properties. Moreover, different materials were employed for manufacture of micropropulsor vessels. Which were loaded with propellant, for propulsion tests. Assays were performed to characterize the vessels and the micropropulsor sets. Based on the obtained results it is possible to state that matrices loaded with 70% oxidizer propellants showed good propellant characteristics. Besides, materials used for manufacture of micropropulsor vessels presented strength during burning of propellants, leading to satisfactory mechanical results.

1. INTRODUÇÃO

Materiais energéticos podem ser definidos como compostos químicos, ou misturas de compostos químicos, com conteúdo energético capaz de ser liberado por reações químicas rápidas, resultando em desenvolvimento de calor e de gases expandidos (ARAUJO *et al.*, 2007). Os materiais energéticos podem ser genericamente classificados como: explosivos (ou altamente explosivos), pirotécnicos ou propelentes (ou pouco explosivos).

Propelentes são materiais que, uma vez iniciada a queima, queimam mesmo na ausência de oxigênio atmosférico, com velocidade controlada e liberando uma quantidade de gás que é capaz de produzir trabalho mecânico (MEYER, 1977). Os componentes básicos de um propelente são um combustível e um oxidante, elementos indispensáveis na reação de combustão. Um propelente deve apresentar quatro características fundamentais: queima controlada, sensibilidade adequada, baixos resíduos de queima e boa estabilidade química. O campo de estudo dos materiais energéticos se preocupa em como essas propriedades podem ser obtidas de modo eficiente, seguro e conveniente.

Nesse contexto, tem sido grande a busca por novos materiais que possam ser utilizados como e para fabricação de propelentes. Em particular, procuram-se materiais mais energéticos, de maior estabilidade térmica e química, menos agressivos ao meio ambiente, de menor custo e de manuseio mais fácil (SCIAMARELI *et al.*, 2009). Destaca-se nessa área o desenvolvimento de novos materiais poliméricos para o fornecimento de matérias-primas, base para novas formulações e para a produção de novos propelentes.

O objetivo principal do presente trabalho é o desenvolvimento de polímeros sustentáveis para uso como propelentes, baseados na síntese por policondensação de poliálcoois com ácido succínico. Por exemplo, o poli(succinato de butileno) (PBS) é um poliéster biodegradável, qual pode ser originado de fontes renováveis e, por isso, é considerado como material “verde”. Os monômeros envolvidos na síntese do PBS são muito promissores, pois podem ser obtidos por rotas biotecnológicas, alternativamente às rotas petroquímicas tradicionais. O emprego de técnicas de caracterização térmicas e químicas, como Infravermelho com Transformada de

Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Processo de Ionização por Dessorção a Laser Assitida por Matriz – Tempo de Voo (MALDI TOF MS) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), torna possível atestar a obtenção dos polímeros e a quantidade do produto obtido. A adição de um oxidante permite posteriormente a elaboração de propelentes, tornando possível avaliar algumas das propriedades de queima do material, em comparação com as propriedades de outros propelentes utilizados.

Assim como na fabricação de propelentes, vários materiais podem ser utilizados para a fabricação do vaso micropropulsor. Estes vasos são dispositivos capazes de gerar energia cinética para obter movimento e realizar trabalho, a partir da queima de um propelente. Vasos micropropulsores são constituídos por sistemas microeletrônicos e micromecânicos e encontram aplicações potenciais em diversas áreas emergentes de telecomunicações, automobilística, médica e biomédica (RIBAS, 2014). No presente trabalho, foram fabricados vasos motores para micropropulsores, utilizados como envelopes da câmara de combustão e do bocal convergente/divergente da linha de exaustão dos gases.

Por conta da necessidade na busca por materiais que atendam aos requisitos básicos para um bom propulsor, como uma boa relação custo – benefício e o desempenho estrutural capaz de atender as condições de projeto, a pouca massa e simplicidade dos processos de fabricação, projetos aeronáuticos e aeroespaciais tem buscado a substituição de componentes baseados em materiais convencionais por outros baseados em materiais alternativos.

Particularmente, as tecnologias de fabricação de microcombustores e micropropulsores são muito desafiadoras, por causa das escalas e da precisão requerida. Além disso, novas tecnologias de microfabricação baseadas em materiais cerâmicos com alto ponto de fusão têm ajudado a melhorar estabilidade térmica do combustor a elevadas temperaturas (JU e MARUTA, 2011).

Por conta do que foi descrito, esse estudo também tem como objetivo a fabricação do vaso de um micropropulsor baseado em materiais cerâmicos fosfatados, para criar uma barreira térmica eficiente à transferência de calor decorrente da queima do propelente. Os materiais foram obtidos por sinterização em diferentes faixas de temperaturas e caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura Eletrônica (MEV), Análise Flexural, Densidade e TG. Com os propelentes

produzidos e alojados na câmara de combustão dos micropropulsores desenvolvidos, nesse trabalho tornou-se possível também observar a queima e a liberação dos gases em ensaios de micropropulsão.

1.1. Motivação

A gestão ambiental, a conservação do meio ambiente e dos recursos naturais, a gestão de resíduos e a diminuição da quantidade de poluentes liberados na atmosfera, têm sido debatido atualmente com bastante ênfase. Neste contexto, tem aumentado a busca por novos materiais, mais energéticos, com maior estabilidade térmica e química, menos agressivos ao meio ambiente, com maior facilidade no manuseio e com menor custo, que possam ser utilizados como propelentes. Por isso, as fabricações de propelentes poliméricos verdes constituem muito promissoras, sendo possível a aplicação desses materiais em microssatélites, foguetes, geradores de gases, atuadores pneumáticos, bem como na propulsão adicional de projéteis.

1.2. Objetivos

O objetivo geral do presente estudo é o desenvolvimento de propelentes poliméricos sustentáveis e mais seguros, além do desenvolvimento dos vasos micropropulsores baseados em materiais cerâmicos. Para isso, protótipos foram testados e caracterizados.

Os objetivos específicos perseguidos no presente trabalho são:

- Realizar a polimerização do ácido succínico com poliálcoois, adotando-se proporção molar de grupos hidroxilas e carboxilas de 4(OH): 3(COOH), por meio de reações de esterificação e transesterificação, com controle de temperatura e pressão;
- Avaliar as reações de copolimerização quando se utilizam 5% de glicerol no meio reacional para aumento de massa molar e reticulação de matriz polimérica;

- Avaliar o efeito de extensão de cadeia obtido quando se adiciona uretano no meio reacional;
- Realizar a irradiação dos polímeros sintetizados;
- Realizar a adição do oxidante Perclorato de Amônio (AP) nos polímeros obtidos;
- Caracterizar os polímeros com auxílio de técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Processo de Ionização por Dessorção a Laser Assitida por Matriz – Tempo de Vôo (MALDI TOF MS) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC);
- Avaliar o calor de combustão dos propelentes produzidos;
- Avaliar o calor de explosão dos propelentes produzidos;
- Estudar a utilização de materiais cerâmicos alternativos para a fabricação do vaso propulsor;
- Caracterizar os vasos produzidos com auxílio de análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Flexural, Densidade e TG.

Em todo o trabalho serão adotadas metodologias de preparo baseadas na literatura e feitas em comparações com propelentes poliméricos tradicionais. A fabricação do vaso propulsor e a síntese dos polímeros foram estudadas independentemente. Posteriormente, os sistemas foram integrados, sendo realizada a avaliação da queima do conjunto micropropulsor, com base nos melhores resultados obtidos em cada uma das seções do trabalho.

1.3. Organização do Texto

A dissertação está organizada em seis capítulos, incluindo este capítulo introdutório. O Capítulo II apresenta uma revisão bibliográfica, que descreve propriedades e aplicações dos propelentes, os principais propelentes utilizados, a reação de policondensação, algumas propriedades dos polímeros, os reagentes utilizados para a produção dos propelentes, as técnicas de fabricação e o funcionamento de micropropulsores. No Capítulo III é realizada a descrição das diferentes rotas químicas, as metodologias operacionais e as unidades reacionais

utilizadas para a condução das polimerizações e produção dos propelentes, assim como as técnicas adotadas para caracterização dos poliésteres sintetizados e os resultados obtidos. No Capítulo IV é realizada a descrição das técnicas usadas para fabricação do vaso propulsor, as metodologias operacionais, os diferentes materiais utilizados na produção dos vasos, as técnicas adotadas para caracterização e os resultados obtidos. No Capítulo V são apresentados e discutidos os experimentos realizados e os resultados obtidos nos ensaios de queima do conjunto micropropulsor. No Capítulo VI são apresentadas as principais conclusões e algumas sugestões para futuros estudos. O Apêndice A reúne os resultados de caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial. O Apêndice B contém os termogramas de Análise Termogravimétrica. O Apêndice C apresenta as curvas de distribuição de massas molares. Todos esses dados são discutidos no capítulo de resultados, mas os gráficos não são diretamente expostos no texto. Por fim, são listadas as referências bibliográficas consultadas durante o desenvolvimento da dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Propelentes

Propelente é um material formado pela mistura de um combustível e um comburente, podendo ser sólidos, líquidos ou híbridos. Segundo ZHOU e HUANG (2011) propelentes são materiais que são projetados para deflagrar sem detonar.

De acordo com MEYER (1977), propelentes são materiais energéticos que, uma vez iniciado a queima, queimam mesmo na ausência de oxigênio atmosférico e com velocidade controlada, liberando uma quantidade de gás que é capaz de produzir trabalho mecânico. A queima é precedida por uma chama ou faísca inicial, depois seguida pela chama violenta, mas não acompanhada por um barulho, como no caso dos explosivos (ULAS, LU e KUO, 2003).

Propelentes são utilizados para impulsionar foguetes, mísseis e projéteis de armas dos mais variados calibres, além de usados para mover pistões e ejetar assentos de aviões a jato. Para ser utilizado em todas estas aplicações, o propelente deve apresentar quatro características fundamentais: queima controlada, sensibilidade adequada, baixos resíduos de queima e boa estabilidade química (ARAUJO *et al.*, 2007). A energia resultante da reação de combustão de propelentes químicos, permite o aquecimento dos produtos gasosos da reação até temperaturas elevadas (2500 a 4100 K). Estes produtos gasosos são subitamente expandidos na tubeira da linha de exaustão dos propulsores e acelerados a altas velocidades (1800 a 4300 m/s) (FIGUEIREDO, 2012).

A classificação periódica dos elementos pode ser usada para distinguir os elementos oxidantes e os combustíveis. Os elementos mais à direita da tabela periódica são os elementos oxidantes, enquanto os elementos mais à esquerda são os combustíveis (BABUK *et al.*, 2009). O nitrogênio é considerado o elemento central neutro nessa classificação, como ilustrado na FIG. 2.1.

H	← Combustíveis	Oxidantes →
Li	Be B C	N O F
Na	Mg Al Si	P S Cl

Fig. 2.1: Classificação dos elementos como combustíveis e oxidantes. (Fonte: FIGUEIREDO, 2012).

O principal oxidante é o oxigênio, sendo que os compostos oxidantes contêm usualmente e certos derivados com alto teor de oxigênio (como perclorato de hidrogênio, ácido nítrico e outros percloratos), embora o cloro seja cada vez mais utilizado como oxidantes. Os principais combustíveis são feitos de átomos “leves”, como hidrogênio, lítio, boro, carbono, alumínio e magnésio. Os combustíveis mais usados são compostos ricos em carbono, sendo seguidos por compostos nitrogenados como amônia, hidrazina, derivados alcalinos e aminas (FIGUEIREDO, 2012).

2.1.1.. Propelentes Sólidos

Os propelentes sólidos são normalmente constituídos por uma mistura complexa e estável de compostos redutores e oxidantes que, quando ignitados, queimam de maneira homogênea, contínua e controlada, formando a altas temperaturas moléculas gasosas de baixa massa molar (KLAGER & WRIGTHSON, 1967).

Em foguetes alimentados por propelente sólido, o propelente é totalmente armazenado dentro da câmara de combustão na forma de um ou mais blocos (chamados de grãos) suportados por uma casca e por uma espécie de grelha. A principal característica de um propelente sólido usado como motor de foguete é a simplicidade. O propelente contém vários ingredientes químicos, como o oxidante, o combustível, ligantes, plastificantes e agentes de cura (FIGUEIREDO, 2012). Neste trabalho é dada relevância apenas ao oxidante e ao combustível (matriz plástica).

A simplicidade de foguetes baseados em propelentes sólidos é muito maior que nos foguetes baseados em propelentes líquidos, já que o mecanismo de alimentação do combustível líquido requer um grande número de componentes, o

que faz com que o mecanismo seja mais suscetível a falhas (BESCKSTREAD, 1994).

Os propelentes podem ser genericamente divididos em dois grupos: propelente homogêneo e propelente heterogêneo. Por vezes esses propelentes podem conter pequenas quantidades de estabilizante, de plastificantes não explosivos, de refrigerantes, de lubrificantes e de modificadores de queima, para ajustar as propriedades desejadas. Os propelentes são fabricados usualmente de duas formas: por extrusão ou por moldagem. Para as misturas homogêneas, os propelentes têm como constituintes principais a nitroglicerina e a nitrocelulose. Por outro lado, os propelentes sólidos heterogêneos do tipo compósito são constituídos por misturas heterogêneas, compostas basicamente de uma matriz polimérica e uma elevada porcentagem (80-90%) de partículas sólidas em suspensão (PATERLINI *et al.*, 2002). Ambos os tipos básicos de propelentes são densos, estáveis a temperaturas ambiente e facilmente armazenáveis.

2.1.1.1. Propelentes Homogêneos

Segundo FIGUEIREDO (2012) os propelentes homogêneos podem ser do tipo base simples, dupla ou tripla. Os propelentes de base simples são aqueles constituídos por nitrocelulose (NC) (mais de 90%), com conteúdo máximo de 13,25% de nitrogênio. A NC é gelatinosa, usadas com plastificantes como Ftalato de dibutila e estabilizada com carbamite. A mistura é extrudada e cortada no tamanho de grão pretendido. Esses materiais são usados como propelente de artilharia. O calor de explosão varia de 3100 a 3700 J/g.

Os propelentes de base dupla também contêm nitroglicerina, adicionada à nitrocelulose. A quantidade de nitroglicerina depende do desempenho desejado. Estes propelentes são mais energéticos que os propelentes de base simples. O calor de explosão varia entre 3300 a 5200 J/g. Os propelentes de base dupla, depois de processados por extrusão ou moldagem, são usados em foguetes antitanque, mísseis táticos ou artilharia. A principal vantagem desses propelentes é que produzem uma quantidade mínima de fumo, por conta da pouca quantidade de aditivo.

Os propelentes de base tripla contêm também nitroguanidina, adicionada ao propelente para reduzir a temperatura da chama. A quantidade de nitroguanidina utilizada varia de 50 a 55% e depende do desempenho pretendido. O propelente de base tripla apresenta energia de explosão que varia entre 3200 e 3700 J/g, valor intermediário entre o calor de explosão de propelentes de base simples e de base dupla.

Propulsores homogêneos geralmente não permitem obter impulso específico maior do que 210 segundos em condições normais. A principal vantagem desses propelentes é que não produzem fumaça rastreável, sendo por isso comumente usado em armas (ROCKET AND SPACE TECHNOLOGY, 2008).

2.1.1.2. Propelentes Heterogêneos

Propulsores baseados em compostos heterogêneos comumente utilizam um sal mineral, finamente triturado como oxidante, muitas vezes o perclorato de amônio (AP) e que constitui entre 60% e 90% da massa do propelente. O combustível usado é geralmente à base de alumínio. O propelente é mantido unido por um ligante polimérico, que constitui uma porção orgânica rica em carbono e hidrogênio, conhecida como binder. O binder serve como ligante e gerador de gases, geralmente constituído por poliuretano ou polibutadieno, que também são utilizados como combustível. Compostos adicionais são algumas vezes incluídos, tais como um catalisador para ajudar a aumentar a velocidade de combustão, aumentar a densidade, aumentar o impulso específico, melhorar as propriedades físicas e aumentar a vida útil de armazenamento. Depois de os ingredientes serem cuidadosamente misturados, o fluido viscoso resultante é geralmente mantido sob vácuo para eliminar espaços vazios do produto formado. O produto final é apresenta aspecto de borracha, com consistência de uma borracha dura (AMCP 706 – 285,1969; KUBOTA, 1984; PRICE, 1984; ROCKET AND SPACE TECHNOLOGY, 2008).

Propelentes baseados em compósitos consistem essencialmente de um combustível, um ligante e um oxidante. O ligante ou combustível (explosivo) constitui a matriz na qual o oxidante sólido, tal como nitrato de amônio, perclorato de amônio,

dinitramina de amônia (ADN) ou nitroformato de hidroxila (HNF), é disperso o oxidante funciona como um elemento preenchedor (FIGUEIREDO, 2012). De forma semelhante aos propelentes de base dupla, um plastificante pode ser adicionado como material inerte ou energético (polissulfetos, PVC, poliésteres, poliéteres e polibutadieno). Aditivos mecânicos, aditivos balísticos e aditivos energéticos podem ser requeridos por conta de outros objetivos do projeto.

Para obter altos impulsos específicos, é usualmente necessário o carregamento de grandes quantidades de oxidante, o que afeta as propriedades físicas do propelente. O impulso específico pode ser substancialmente aumentado com a incorporação de alumínio ou magnésio na formulação (FIGUEIREDO, 2012).

Existem propelentes compósitos de base dupla modificados, utilizados com quantidades significativas de oxidante cristalino (perclorato de amônia) e combustível metálico (pó de alumínio) incorporados numa matriz de base dupla resultando num propelente altamente energético. Se for utilizada moldagem para manufatura, os dois ingredientes de base devem ser inseridos no pó do propelente. Esses propelentes são caracterizados pela alta energia de saída e elevada temperatura de combustão.

2.1.2. Propelentes Líquidos

Os propelentes líquidos podem ser classificados como monopropelentes (combustível e comburente misturados) e bipropelentes (as duas substâncias são mantidas separadas e se misturam apenas no momento da utilização) (ABRIL, 2014).

Os propelentes líquidos abrangem todos os oxidantes líquidos, combustíveis líquidos, as respectivas misturas e também os compostos simples, cujos agentes oxidante e combustível estão presentes na molécula (ABRIL, 2014). A maior parte dos monopropelentes estáveis possui baixo desempenho, razão pela qual são normalmente utilizados como fonte secundária de energia em motores de foguete, em geradores de gases para turbobombas e em sistemas de controle de rolamento. Motores à base de monopropelente apresentam impulso específico menor que os bipropelentes, fazendo uso geralmente da hidrazina ou do peróxido de hidrogênio.

Os motores de foguete atuais utilizam quase que exclusivamente os bipropelentes, devido ao melhor desempenho em relação aos monopropelentes. Muitos bipropelentes, chamados hipergólicos, entram em combustão espontânea quando colocados em contato mútuo, o que simplifica o sistema de partida, embora o risco de explosões neste caso seja maior. Os demais bipropelentes, conhecidos por não hipergólicos, requerem de dispositivos adicionais para dar início à combustão, tais como ignitores pirotécnicos, velas de centelha elétrica, injeção de substâncias ou geradores de gases quentes, injetados na câmara de combustão com os propelentes principais (HUMBLE, 1995; BARRÈRE, 1960).

Os propelentes líquidos usados em foguetes podem ser classificados em três tipos: petróleo, criogênicos e hipergólicos (ROCKET AND SPACE TECHNOLOGY, 2008). Combustíveis de petróleo são aqueles obtidos a partir de petróleo como uma mistura de hidrocarbonetos. Estes propelentes são geralmente utilizados em combinação com oxigênio. O querosene proporciona um impulso específico consideravelmente menor do que os combustíveis criogênicos, mas é geralmente melhor do que os propulsores hipergólicos. A respeito das novas especificações, os motores de queima à base de querosene ainda produzem muitos resíduos do querosene que reduzem a vida operacional do motor.

Propulsores à base de gases criogênicos são armazenados a temperaturas muito baixas, mais frequentemente usando hidrogênio líquido (LH_2) como combustível e oxigênio líquido (LO_2 ou LO_x) como oxidante. Devido às baixas temperaturas dos gases propulsores criogênicos, eles são difíceis de armazenar durante longos períodos de tempo. Por esta razão, são menos desejáveis para utilização em foguetes militares, que devem ser sempre mantidos prontos para o lançamento. O hidrogênio líquido proporciona um impulso específico cerca de 30% a 40% maior do que a maioria dos outros combustíveis. O oxigênio líquido e o hidrogênio líquido são utilizados como propelentes nos principais motores de alta eficiência de ônibus espaciais.

Propulsores hipergólicos são combustíveis e oxidantes que inflamam espontaneamente em contato uns com os outros, não requerendo fonte de ignição. Propelentes hipergólicos em geral são altamente tóxicos e devem ser manuseados com extremo cuidado.

2.1.3. Propelentes Híbridos

Segundo GOUVÊA e COSTA (2012), nos sistemas híbridos os propelentes são armazenados em estados físicos diferentes, geralmente empregando o oxidante no estado líquido e o combustível no estado sólido. O processo de combustão é uma combinação dos processos de combustão do propelente sólido e do propelente líquido. O oxidante é injetado por meio de bomba ou por vácuo na câmara de combustão onde se encontra o grão do propelente, resultando em uma combustão a alta velocidade, aumentando a velocidade dos gases de exaustão (FIGUEIREDO, 2012). A TAB. 2.1 exemplifica algumas das muitas possibilidades de uso de propelentes híbridos.

TAB.2.1: Dados sobre alguns propelentes híbridos utilizados.

Combustível	Oxidante	Ano	País
Gasolina Gelificada	LO _x	1932	URSS
Carvão	N ₂ O	1937	Alemanha
Grafite	LO _x	1938	Alemanha
Carvão	GO _x	1938	USA
PE	H ₂ O ₂	1951	USA
HTPB	LO _x	1985	USA
PMMA	GO _x	1992	USA
HTTP	GO _x	1992	USA
Parafina	LO _x	2001	USA
Parafina	GO _x	2001	USA
HTPB	N ₂ O	2003 – atual	USA, Brasil, Taiwan
Parafina	N ₂ O	2003 – atual	USA, Brasil, Taiwan
Parafina	H ₂ O ₂	2005 – atual	USA, Brasil
Parafina	N ₂ O ₄	2009 – atual	Brasil, Índia
PVC	GO _x	2011	Índia

Os sistemas de propulsão híbrida apresentam desempenho inferior a dos sistemas líquidos bipropelentes, largamente utilizados em grandes foguetes. Porém, vantagens relacionadas à flexibilidade no controle de empuxo, baixo impacto ambiental, baixa toxicidade, robustez do grão propelente e custo relativamente baixo, os tornam atrativos para lançamento de pequenas cargas em órbita (GOUVÊA e COSTA, 2012).

Segundo BOARDMAN (2001), o motor de foguete híbrido tem atraído atenção por causa das muitas vantagens, tais como simplicidade, segurança, desempenho, custo mais baixo, especialmente em comparação ao dos foguetes baseados em propelentes sólidos. GANY e SWAMI (2003) destacaram as principais vantagens de um sistema de propulsão híbrido:

- (1) segurança durante a fabricação, armazenamento e operação sem risco de explosão ou detonação;
- (2) baixo custo do sistema;
- (3) impulso específico superior, quando comparado aos motores à base de líquidos bipropelentes; e
- (4) a habilidade para alterar suavemente o impulso do motor, com amplo alcance.

Por outro lado, algumas desvantagens dos sistemas de propulsão híbridos foram também destacadas:

- (1) O impulso específico varia um pouco durante o curso estável de operação;
- (2) O impulso específico é mais baixo do que em sistemas de propulsão sólidos;
- (3) A viabilidade ainda não foi comprovada para uso em sistema de propulsão de grande escala.

2.1.4. Características dos Propelentes

Segundo BABUK (2009), LI (2011), BECKSTEAD (2007), ZHOU e HUANG (2011), TAHSINI e FARSHCHI (2007) e FIGUEIREDO (2012) são características necessárias dos propelentes:

- (1) Alto desempenho e alto impulso específico, obtido por meio de alta temperatura de combustão e de exaustão de um gás de baixa massa molar;
- (2) Alta massa específica que permite o projeto de um motor com menor volume;
- (3) Reprodutibilidade nas qualidades da ignição;
- (4) Facilidade de manuseio e longa vida de armazenamento;
- (5) Baixa absorção de umidade, que causa deterioração química;
- (6) Simplicidade, reprodutibilidade, baixo custo, controlável e baixa periculosidade de manufatura;
- (7) Controle das impurezas indesejadas;
- (8) Baixo risco técnico e histórico favorável de aplicação;
- (9) Relativa insensibilidade a estímulos energéticos;
- (10) Gases de exaustão não tóxicos;
- (11) Não propício à combustão instantânea.

2.1.5. Polímeros Propelentes

Os polímeros, dentre as diversas possíveis classificações, podem ser agrupados em naturais ou sintéticos. Polímeros naturais, como o nome indica, são aqueles naturalmente ocorrentes na natureza, como proteínas e polissacarídeos. Polímeros sintéticos são produzidos por reações químicas convencionais, a partir de monômeros. Os polímeros são ditos de condensação quando são formados a partir da reação de grupos funcionais (como ácidos carboxílicos e hidroxilas, por exemplo) presentes nos monômeros dos quais eles provêm. Nesse caso, os materiais podem ser sintetizados a partir de monômeros distintos que apresentam diferentes grupamentos funcionais reativos ou a partir de um mesmo monômero que apresente, mais de um tipo de grupamento funcional reativo. Quando os polímeros são formados pela adição sequencial de monômeros à cadeia, eles são classificados como polímeros de adição (ODIAN, 2004).

Os materiais poliméricos encontram vasta gama de aplicações, em função da sua gama muito ampla de propriedades, boa disponibilidade das matérias-primas (hidrocarbonetos) e facilidade de modificação conhecidas da estrutura molecular. Além das aplicações comumente dos materiais poliméricos, estes materiais também

são usados em muitas aplicações avançadas, tais como na fabricação de dispositivos médicos, de medicamentos, de equipamento militar e na indústria aeroespacial.

Polímeros utilizados em aplicações militares podem ser encontrados em aplicativos simples, como munições e embalagens explosivas, e em situações mais complexas, como nas roupas de proteção e como aditivos energéticos (BOYARS e KLAGER, 1969; GAUR, 2003). Particularmente, há um desenvolvimento rápido na utilização de materiais poliméricos em tecnologia propulsora. A principal função de um ligante polimérico é o de proporcionar a formação de uma matriz para conter outros ingredientes e atuando como agente de encapsulação para outros ingredientes da formulação. Geralmente, usada a matriz resulta em produtos finais com melhor resistência mecânica e requisitos de processamento simples para obtenção da forma e das dimensões desejadas (ALKAABI, 2009).

O avanço de novos propelentes esteve bastante relacionado ao desenvolvimento de novos materiais poliméricos usados como base para novas formulações (GUANAES e BITTENCOURT, 2008). Inicialmente, foram utilizados polímeros sintéticos e inertes, depois energéticos. Atualmente, o requisito de “ecologicamente correto” tem direcionado muitas pesquisas feitas nesta área, estimulando o uso de elastômeros termoplásticos energéticos (ETPEs) que têm como base o GAP e BAMO-AMMO (SU-LIM & CHOONG – WON, 2009).

Os polímeros e plastificantes podem ser inertes ou energéticos (capazes de sofrer oxidação exotérmica e formação de gás), servindo como combustíveis para partículas oxidantes em suspensão (BOYARS e KLAGER, 1969). A classificação de materiais poliméricos utilizados no uso em propelentes e proposta por ALKAABI (2009) está apresentada na FIG. 2.2.

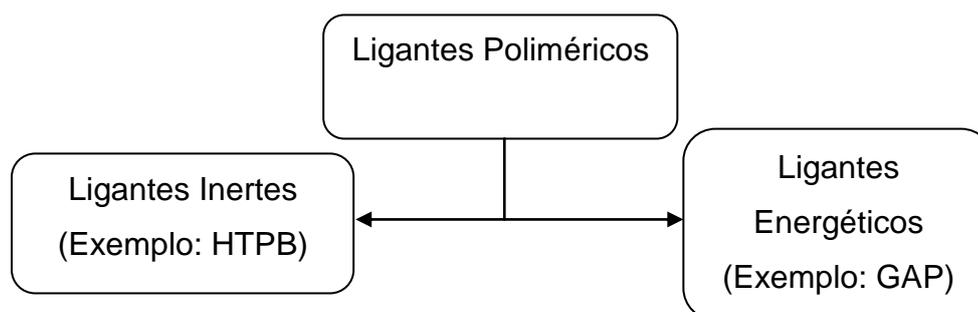


FIG. 2.2: Classificação dos ligantes poliméricos utilizados como propelentes.

Um exemplo popular de ligante polimérico inerte é o HTPB (polibutadieno terminado por hidroxilado) sendo que a prática atual consiste em encapsular o explosivo na matriz e HTPB reticulada com isocianatos. Outros polímeros usados incluem polibutadieno terminado com carboxila (CTPB) e poliéteres terminados com hidroxila (HTPE) (URBANSKI, 1984). Na maioria dos propelentes sólidos, o teor de polímero inerte (aglutinante) compreende apenas de 5 a 15% da massa total.

Dentre os ligantes energéticos mais populares podem ser citados a nitrocelulose, o GAP poli(azida de glicidila), poli(3-nitratometil-3-metil-oxetano) (polyNIMMO) e poli(3-azidometil-3-metil oxetano) (polyAMMO). Algumas das vantagens do uso do GAP são: a baixa temperatura de transição vítrea, a alta energia de combustão, a alta densidade, a boa segurança e a compatibilidade com os demais componentes da formulação (GAUR, 2003).

Geralmente, na fabricação de propelentes é utilizado um diol polimérico, um diisocianato e um triol de baixo peso molecular para promover a reticulação (BAILEY e MURRAY, 1989; MARSH, 1960). O polímero não curado utilizado deve ser líquido e apresentar viscosidade que permita que os componentes da formulação sejam dispersos e homogeneizados antes da cura, que deve ocorrer com uma liberação mínima de calor (SMITH, 1960). Os polímeros até então utilizados eram considerados inertes em virtude da baixa entalpia de formação em relação aos oxidantes, o que causa uma diminuição da energia total de combustão. Para solucionar estes problemas, começaram a ser usados os polímeros energéticos, obtidos pela inserção de grupos energéticos, como azida (N_3), nitro (NO_2), difluoraminas (HNF_2) e dinitrofluorado ($FC(NO_2)_2$) ao longo da cadeia polimérica (ARENDALE, 1969; LIU, 1995; PROVATAS, 2000; DESAI, 1996). No entanto, da cura no processo de reticulação ocorre por meio da reação com uretano, que demanda o uso de agentes de cura à base de isocianatos (NAGAMACHI *et al.*, 2009).

Segundo MANEA *et al.* (2014), um propelente compósito considerado típico tem uma formulação aproximada de 15% de matriz polimérica, 65% de cristais de oxidante (como o perclorato de amônio), com distribuição de tamanhos das partículas variando entre 80 e 400 μm de diâmetro, e 20% de partículas de alumínio em pó, com distribuição de diâmetros entre 15 a 100 μm . A distribuição dos

diâmetros de partículas, das espécies oxidantes e combustíveis, é projetada para maximizar o desempenho do compósito obtido.

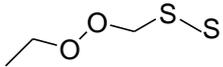
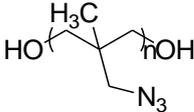
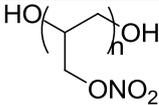
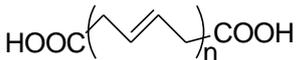
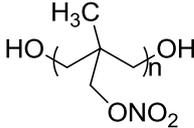
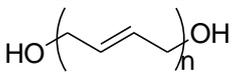
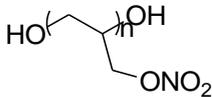
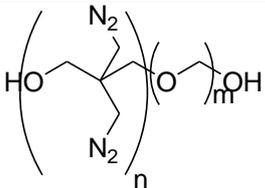
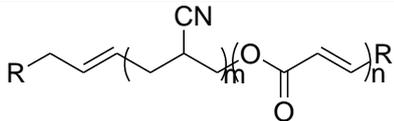
Os motores que empregam propelente sólido à base de compósitos utilizam normalmente o alumínio como combustível energético. O alumínio em pó é disperso na matriz polimérica e, após a fabricação do grão propelente (um bloco cilíndrico com um vazio ao longo do eixo central), pode ocorrer a retenção de água no interior do compósito (o perclorato de amônio é higroscópico). Apesar da resina de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) ser apolar, durante o armazenamento ou uso operacional em ambientes com alta umidade, a retenção de água pode gerar que afetam a segurança e o desempenho (MANEA *et al.*,2014).

Segundo BAILEY e MURRAY (1989), GUANAES e BITTENCOUR (2008), LIU, HSIUE e CHIU (1995), SMITH (1960), PROVATAS (2000) e GAUR (2003), o polímero deve apresentar as seguintes propriedades para ser utilizado no processamento de propelentes compósito:

- Boa reprodutibilidade das suas características;
- Capacidade de processamento e possibilidade de alto carregamento de sólidos;
- Compatibilidade com os demais componentes da formulação;
- Propriedades mecânicas compatíveis com a faixa de temperaturas em que o propelente será utilizado;
- Boa estabilidade química quando em contato com o oxidante;
- Redução da vulnerabilidade durante a armazenagem, transporte e exposição a estímulos perigosos não planejados;
- Melhora no desempenho (produção de energia);
- Baixo impacto ambiental na fabricação, utilização e eliminação; Contribuir com a produção mais econômica;
- Permitir melhor processamento, em conjunto com os aditivos sólidos que podem ser misturados na massa.

Os polímeros termoplásticos geralmente utilizados na fabricação de propelentes são: o poli(estireno), o poli(cloreto de vinila) e o poli(isobutileno). Os polímeros elastômeros utilizados na fabricação de propelentes são os poliésteres e os poliuretanos. A TAB.2.2 apresenta a estrutura química de polímeros utilizados comumente na fabricação de propelentes.

TAB.2.2: Estrutura química de polímeros energéticos.

Polímero	Estrutura	Polímero	Estrutura
A		F	
B		G	
C		H	
D		I	
E		J	

OBSERVAÇÕES: (A) Polissulfitos; (B) Terpolímero de butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico (PBAN); (C) Poli(butadieno)(carboxilado) (CTPB); (D) Polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB ou PBLH); (E) Poli(azida de glicidila) (GAP); (F) Poli(3,3bis-(azido-metil)-oxetano) (BAMO); (G) Poli(3-azidoetil-3-metil(oxetano)) (AMMO); (H) Poli(3-nitratometil-3-metil(oxetano)) (polyNIMMO); (I) Poli(nitrato de glicidila) (polyGLYN); (J) Poli(butadieno-co-ácido(acrílico)) (PBAA).

Poliéteres energéticos com terminação hidroxila estão se tornando comercialmente disponíveis, (PROVATAS, 2000; DESAI, 1996; THEPENIER, 2001). De acordo com NAGAMACHI *et al.*(2009), o BAMO apresenta o melhor desempenho entre os polímeros, embora o GAP tenha sido o primeiro polímero a ser aplicado

com sucesso em propulsores. Na TAB.2.3 podem ser observadas algumas propriedades físico-químicas de polímeros energéticos. Outros ligantes energéticos incluem fluoropolímeros, poli(nitratos de vinila), polinitroaromáticos, resinas do tipo epoxi e polibutadienos nitrados (NHTPB). Os plastificantes energéticos incluem oligômeros dos polímeros mencionados anteriormente, bem como uma grande variedade de ésteres de nitrato, nitroaromáticos e azidas (PROVATAS, 2000).

Segundo PROVATAS (2000) os ligantes são tipicamente polímeros reticulados que formam uma matriz para ligar os sólidos. O plastificante (geralmente não mais de 50% do total do sistema aglutinante) facilita o processamento da mistura não curada e modifica as propriedades mecânicas da composição final. Um dos primeiros ligantes utilizados em materiais energéticos foi uma mistura de nitrocelulose e nitroglicerina, em que a nitrocelulose foi utilizado para espessar a nitroglicerina e reduzir a sensibilidade ao impacto e ao atrito (LEEMING, 1996).

TAB.2.3: Propriedades físico-químicas de polímeros energéticos (NAIR et al., 2010).

Polímero Energético	ΔH_f (kJ/mol)	Densidade (g/cm ³)	Balanco de Oxigênio ¹ (%)
GAP	+117	1,30	-121
HTPB	-62	0,92	-324
Poly-NIMMO	-335	1,26	-114
Poly- Glyn	-285	0,92	-324

¹ Teor de oxigênio requerido para queima, em relação à quantidade de oxigênio disponível na molécula.

Os sistemas de aglutinação normalmente apresentam excelentes propriedades físicas e permitem redução da vulnerabilidade das cargas explosivas, mas são inertes; isto é, o ligante "dilui" o explosivo, reduz a produção global de energia e o desempenho da formulação. Por exemplo, HTPB requer uma carga teórica de sólidos de 92% em peso de perclorato de amônio para a combustão completa, mas de 15 a 20% de ligante é necessária para preparar uma formulação

processável. Os sistemas de ligantes inertes foram empregados eficazmente em composições explosivas para aplicações subaquática e ar-blast.

Outra abordagem inclui a utilização de polímeros e plastificantes que contribuem com a energia total do propelente. Este tipo de composição tem sido bem sucedida no desenvolvimento de explosivos de alto desempenho para propulsores avançados de foguetes. Uma abordagem mais radical é a inclusão de grupos funcionais energéticos, tais como azida, nitro (C-nitro, O-nitro (ésteres de nitrato) e N-nitro (nitraminas)) e grupos difluoramina, ao longo da espinha dorsal do polímero e do plastificante. A incorporação destes compostos aumenta a energia interna da formulação, além de melhorar o equilíbrio global de oxigênio.

2.1.6. Propelente Verde

Nos últimos anos, os propelentes de foguetes de baixa toxicidade (ou “verde”) tornaram-se atraentes como possíveis substitutos para hidrazinas e óxidos de azoto, devido ao impacto ambiental reduzido e redução de custos associados à simplificação drástica dos procedimentos de manutenção da saúde e da segurança. Propelentes verdes consistem em pares (combustível e oxidante) ecologicamente corretos, caracterizados pela compatibilidade ambiental e pelo bom desempenho dos produtos de combustão, que não contribuem com o efeito estufa nem infligem danos à camada de ozônio (NETTO e SALLES, 2007).

As propriedades que um propelente verde deve apresentar são: baixa toxicidade, baixa inflamabilidade, maior impulso específico teórico que a hidrazina, maior densidade que a hidrazina, serem facilmente inflamáveis, armazenáveis a temperaturas entre -10 e 70°C e baixa sensibilidade ao impacto e atrito (SILVA, RUFINO e IHA, 2013).

Segundo CHOUDHARY, ILANSEN e KIRMAN (1997), a hidrazina é um poderoso agente redutor, mas provoca sérias preocupações ambientais. Extremamente destrutiva para os tecidos vivos, a hidrazina é um provável carcinógeno humano. A exposição à hidrazina produz uma variedade de efeitos, incluindo danos ao fígado, rins, sistema nervoso e às células vermelhas do sangue. Qualquer exposição significativa a qualquer dos líquidos ou vapores derivados da hidrazina pode ser extremamente prejudicial ou fatal. O vazamento ou

derramamento da hidrazina pode ser devastador, tanto em termos de vidas quanto de dano ambiental.

A ameaça de um derramamento de hidrazina determina a necessidade de implantes sistemas de segurança e causa preocupação com o transporte dos propelentes. Com base nestas preocupações, muitos novos propelentes com menor toxicidade estão em fase de desenvolvimento. Estes propelentes são frequentemente classificados como propelentes "verdes" também por causa do menor perigo ambiental e pessoal que representam, em comparação com outros propelentes de alto desempenho (GERMAN *et al.*, 2000).

O interesse pelo peróxido de hidrogênio para propelentes também tem aumentado, principalmente por ser um propelente pouco tóxico, quando comparado com a hidrazina (KUAN *et al.*, 2007; PROTZ, 2000; ALBURQUEQUE JUNIOR, 2009). Este fato tem atraído à atenção da comunidade científica para aplicações de peróxido de hidrogênio em propulsores de baixo e médio empuxo. A maior vantagem do uso de propelentes "verdes" (ecológicos), como o peróxido de hidrogênio, em aplicações espaciais é a drástica redução dos custos associados à simplificação dos procedimentos de segurança na produção, devido à baixa toxicidade, facilidade de estocagem e manipulação (SU-LIM & CHOONG – WON, 2009).

2.1.7. Oxidante

Um oxidante é uma molécula com um balanço de oxigênio positivo, ou seja, disponibilizam átomos de oxigênio durante a queima. Oxidantes adequados para propelentes de foguetes sólidos são muito poucos em número e a maioria das formulações utilizadas hoje são baseados em perclorato de amônio (AP). Porém, preocupações ambientais foram viabilizando o desenvolvimento no sentido de uma nova geração de propelentes verdes, como a dinitroamida de amônio (ADN), que é um dos mais promissores oxidantes usados para este propósito (RHAM e BRINCK, 2010).

O conceito de materiais energéticos verdes para aplicações militares e espaciais vem adquirindo grande importância. O ADN e o nitroformato hidrazínico (HNF) estão surgindo como possíveis substitutos ecológicos oxidantes do

AP. Apesar de ADN e HNF apresentarem menor balanço de oxigênio e, conseqüentemente, menor calor de formação, quando comparado com o AP, eles possuem um excelente impulso específico e produzem gases de exaustão que não têm de cloro (SILVA, RUFINO & IHA, 2013). A TAB.2.4 propõe a comparação entre algumas propriedades de AP, ADN e HNF.

TAB.2.4: Propriedades físico-químicas de alguns oxidantes (KUBOTA, 2002)

Oxidante	ΔH_f (MJ/kg)	Balanço de Oxigênio (%)	Isp (s)
AP	-2,52	34,0	160
ADN	-1,22	- 4,4	206
HNF	-0,39	25,0	265

Apesar do avanço das pesquisas em relação aos oxidantes verdes, o perclorato de amônio ainda é o principal oxidante usado nos foguetes à base de propelentes sólidos e o mais acessível dos oxidantes. Em geral, os oxidantes devem constituir cerca de 70% do peso do propelente final, assim como devem apresentar os requisitos seguintes (GALLIER e GODFROY, 2009; STEPHENS *al et.*, 2010; CAI, THAKRE e YANG, 2008; ARKHIPOV *et al.*,2009):

- 1) Compatibilidade com os demais ingredientes;
- 2) Alto teor de oxigênio;
- 3) Baixo calor de formação;
- 4) Alta massa específica;
- 5) Alta estabilidade térmica;
- 6) Baixa higroscópica (capacidade de absorver água);
- 7) Não devem ser metálicos, para produzir grandes volumes de produtos gasosos;
- 8) Devem possuir o mínimo de periculosidade de manuseio.

2.2. Micropropulsores

Um dos maiores campos de aplicação para microatuadores à base de propelentes sólidos é a micropropulsão para pequenos satélites. Com a estratégia de gestão do espaço na forma de "mais rápido, melhor, menor custo", micro e nano-satélites têm sido muito investigados por especialistas espaciais nos últimos anos. Um compêndio de lançamentos de pequenos e micro-satélites pela *Surrey Satellite Technology Ltd* (SSTL) concluiu que mais de 14 micro-satélites foram lançados em média em cada um dos últimos 12 anos. Micro e nano-satélites serão utilizados no ramo comercial, militar, no sensoriamento remoto e em missões científicas (CEN e XU, 2009). Nessas aplicações, o uso de propelente sólido apresenta muitas vantagens em relação ao propelente líquido, dentre as quais se destacam: a baixa fluidez, a eliminação das forças de atrito inerentes às partes móveis; não haver risco de vazamento e a fabricação ser simples e de baixo custo. Na FIG.2.3 apresenta-se um esquema de um micropropulsor, com a câmara onde se aloja o propelente e o bocal onde ocorre a liberação dos gases, impulsionando o propulsor.



FIG.2.3: Desenho esquemático de um micropropulsor (Adaptado de CANTWELL, 2007).

O envelope do micropropulsor pode ser feito com revestimento cerâmico, que constitui uma barreira térmica que diminui o fluxo de calor dos gases da combustão turbulenta para o substrato, podendo ser utilizado para aplicações em foguetes, fornecendo blindagem térmica contra oxidação, corrosão e resistência à erosão (SCHLOESSER *et al.*, 2010). Além disso, deve ser destacada a simplicidade da tecnologia.

2.2.1. Materiais e Fabricação

Atualmente as tecnologias adotadas para fabricar a estrutura de micropropulsores são as mesmas usadas para a manufatura de placas de circuitos microeletrônicos. Algumas destas tecnologias são baseadas na deposição de vapor químico a baixa pressão, impressão por íon reativo e impressão por íon reativo profundo.

Foguetes ou lançadores de satélites que utilizam propelente sólido são compostos por vários componentes, sendo que o envelope do motor é um dos seus componentes mais importantes do sistema. O envelope motor é normalmente construído em aço ou compósito cerâmico e contém o grão propelente. Os envelopes motores em aço mais comumente utilizados são submetidos a tratamento térmico de têmpera e contam com revestimento para atingir as características mecânicas desejadas. Estas características são usualmente traduzidas em termos da dureza. Normalmente, curvas de tratamento térmico recomendados em manuais, como o “*Metals Handbook*” da “*American Society of Metals*”, fornecem bons parâmetros para obtenção da dureza especificada em função do tipo de aço. Entretanto, o tratamento térmico, em especial a têmpera, também pode induzir deformações no produto. A análise dessas deformações em estruturas de geometria complexas pode não constituir tarefa fácil (SAKAI, 2005).

Na área aeroespacial, as vantagens de utilizar materiais alternativos em alguns dos componentes estruturais de micropropulsores incluem a redução de massa estrutural e o ganho de massa de carga útil (carga propelente). Segundo SEBASTIÃO e SANTOS (2010), a atual tendência do projeto de sistemas espaciais recomenda a redução do custo do ciclo de vida dos programas por meio da redução da complexidade das missões dos satélites. Neste sentido, uma das opções concretas é a redução da massa de todo o sistema ou parte dele.

2.3. Propelentes Modernos

LIBARDI *et al.* (2007) desenvolveu um propelente compósito para atender as exigências mecânicas, químicas e balísticas em aplicações de motores de foguete e de mísseis. Este propelente é caracterizado pela presença do ligante poli butadieno

hidroxilado (PBLH) em sua estrutura, sendo conhecido como a terceira geração de combustíveis à base de ligantes de butadieno. Atualmente o PBLH é o ligante mais aplicado, por ter a capacidade de manter as propriedades do combustível por um longo período de armazenagem e com uma menor toxicidade (ARENDALE, 1969).

O polibutadieno hidroxilado é um poliálcool formado por meio da reação de polimerização do butadieno, usando como iniciador o peróxido de hidrogênio. As condições aplicadas durante a síntese determinam o peso molecular, o grau de funcionalidade e o posicionamento dos grupos hidroxilas na cadeia. A cura do polímero pode ser realizada durante o preparo do propelente por meio do material obtido da reação com um di ou poliisocianato que apresenta grupos químicos NCO. Este processo dá origem a um poliuretano reticulado e elastomérico, que apresenta grande capacidade de receber cargas em sua estrutura, mantendo todos os ingredientes que compõem o propelente sólido unidos numa mesma matriz (LOURENÇO *et al.*, 2006).

Estas formulações propulsoras à base de PBLH também apresentam um nível razoável de risco técnico, em particular pela necessidade do uso de catalisadores solúveis para a ignição e de um sistema de refrigeração de baixo peso. Contudo, além das suas vantagens inerentes ao armazenamento, segurança, e manuseio do PBLH, esses propelentes permitem obter o desempenho necessário para uso em sistemas de propulsão (GERMAN *et al.*, 2000).

No Brasil o desafio da busca por um combustível “verde” vem sendo estudado pelo Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) em parceria com o Instituto Tecnológico da Aeronáutica e Instituto de Aviação de Moscou, com ênfase propulsão líquida à base de etanol nacional. A pesquisa desenvolve propelentes provenientes da mistura do peróxido de hidrogênio com etanol, obtendo combustível com densidade maior do que a maioria dos propelentes líquidos, requerendo portanto menor volume de reservatório e utilizando menor massa de veículo lançador, além de ser compatível com materiais como alumínio e aço inox (ALCÂNTARA, 2010).

A NASA premiou a Ball Aerospace & Technologies Corp. com um contrato para liderar uma demonstração do uso combustível alternativo em veículos espaciais futuros. A equipe Ball irá desenvolver uma missão espacial (GPIM – Green Propellant Infusion Mission) para demonstrar o alto desempenho de combustíveis não tóxicos, como alternativa para a hidrazina convencional. A missão irá

demonstrar e caracterizar a funcionalidade de um sistema de propulsão integrado, para preencher a lacuna entre o desenvolvimento tecnológico e uso real de um propulsor de verde no espaço. O projeto com lançamento previsto em 2016, irá demonstrar e caracterizar uma alternativa verde à hidrazina: um propulsor “verde” de alto desempenho, conhecido como AF-M315E. O AF-M315E possui baixa toxicidade e é de fácil manuseio. Espera-se a utilização do AF-M315E para melhorar o desempenho de veículos espaciais, reduzir custos e permitir tempos mais curtos de processamento de lançamento (NASA, 2015).

Propelentes que utilizam somente a matriz polimérica e o oxidante foram descritos por HO *et al.* (2005), que apontam a necessidade de uso de um iniciador feito a partir de um material polimérico reativo, tais como polímeros à base de glicidila. O material polimérico reativo pode incluir aditivos oxidantes pulverulentos, tais como amônio, perclorato ou óxido férrico. MARION (1984) mostrou que os materiais oxidantes podem estar incluídos no propelente na faixa de aproximadamente 84% a 91% em peso, com hidrocarbonetos na faixa de aproximadamente 8% a 10% em peso, e carbono na faixa de aproximadamente em peso. Os propelentes produzidos com esta metodologia podem conter oxidante na faixa de 30% a 80% em peso. O emprego somente de dois componentes permite produzir misturas de baixo custo e de fácil manuseio.

Um grão propelente característico, de acordo com PEARSON (1964), compreende uma matriz auto-propulsora oxidante na qual estão incorporados compostos metálicos em contato íntimo, de tal modo que reagem exotermicamente quando aquecidos. Um propulsor semi-sólido quase sempre contém perclorato de amônio, policloreto de vinilao, um plastificante, um agente molhante e negro de fumo. Pó de alumínio pode ser adicionado como um combustível suplementar. Quando o propelente contém um combustível metálico em pó, os elementos metálicos podem ser segregados por conta da perda de calor para o propulsor. Revestimentos isolantes incluem ésteres de celulose, borracha e polímeros sintéticos. Os polímeros sintéticos podem conter plastificantes orgânicos e sólidos finamente divididos, além de fios metálicos antes dispersos aleatoriamente na matriz do agente propulsor. Isso melhora a velocidade de combustão, especialmente se os fios são orientados na direção de propagação da chama.

BENJAMIN e JUN (1968) utilizaram vários agentes de cura, como butadieno carboxilado, ácido oxálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido tartárico e ácido cítrico, utilizados como ligantes em propelentes para foguetes.

Outras combinações utilizando polímeros para a produção de propelentes foram estudadas por MANNING *et al.* (1996), que trataram de um propelente de alta energia, compreendendo um elastômero termoplástico aglutinante energético à base de oxetano, misturado com um material de enchimento explosivo de alta energia.

Outro trabalho utilizou elastômeros na composição, propelentes foram apresentados por MONTE, SUGERMAN e DIXON (1998). Um líquido propulsor à base de elastômero foi usado para incorporar compostos de organo-titanato. Os organo-titanatos têm efeitos balísticos e físicos positivos nos propulsores, reduzindo a velocidade de combustão e as taxas de queima global, e aumentando a resistência à tração e a elasticidade do propulsor.

EISELE, MENKE e SCHUBERT (1990) estudaram combustíveis sólidos de baixa pressão, constituídos por nitraminas em quantidade de 50 a 90% em peso, um sistema aglutinante à base do grupo azida e plastificantes em quantidade de 8 a 50% em peso. Catalisadores à base de compostos de chumbo, estanho ou cobre foram usados em quantidade de 0,5 a 10% em peso.

Uretanos foram usados para fabricação de propelentes por VALENTINOVNA, *et al.* (2007). Compreendia os seguintes componentes: resina epoxi uretano, agente endurecedor à base de amina aromática, polifosfato de amônio e agente de enchimento. A composição polimérica proposta é utilizada na fabricação de tampas de blindagem, combustível balístico sólido e em aplicação de engenharia elétrica e de rádio.

Com relação ao desenvolvimento de propelentes ecologicamente sustentáveis, os poliésteres à base de ácido succínico podem ser considerados uma opção interessante para a síntese da matriz polimérica, tendo em vista que o ácido succínico e muitos diálcoois podem ser obtidos por vias renováveis.

Combustíveis que utilizam o ácido succínico em sua composição foram estudados por PEARCE *et al.* (1989), para fazer funcionar um motor de combustão interna. Em relação ao uso de polímeros irradiados para fabricação de propelentes, CALVERAS (2015) mostrou que o aumento na densidade de ligações cruzadas

pode ser determinado para o desempenho dos polímeros, de maneira que o processo de irradiação pode ser útil para a produção de propelentes.

EXXON (1961) descreveu um propelente constituído por um polímero sólido contendo um material sólido inorgânico, submetido a irradiação de alta energia com radiação ionizante. O material inorgânico pode ser um agente oxidante, tal como nitrato de amônio, lítio e potássio, perclorato de amônio ou nitrato de potássio. Quando o produto deve ser usado como um propelente de foguetes, o material inorgânico pode ser um silicato, argila, terra de diatomácea, negro de fumo, cloreto de sódio, cloreto de potássio, fluoreto de sódio ou sulfato de sódio. O polímero líquido insaturado pode ser um polímero à base de isopreno, butadieno, piperileno, ciclopentadieno ou hexadieno, ou um copolímero de um deles com etileno, propileno, buteno-1, penteno, ciclopenteno, estireno, vinil tolueno, metacrilato de metila, acrilato de decila, acrilato de 2-etil-hexila ou acrilonitrila.

2.4. Comentários Finais

Com base em tudo o que foi exposto, vê-se que o desenvolvimento de propelentes poliméricos verdes constitui tema de grande interesse. Vê-se ainda que pouquíssimos trabalhos usaram polímeros verdes como matriz do propelente, sendo inexistente o uso de polímeros a base de ácido succínico para esse fim. Finalmente, vê-se que a aplicação de radiação na matriz polimérica pode mudar as propriedades do propelente, por conta de mudança de estrutura do material, em particular do nível de reticulação do material. Há também grande interesse prático na fabricação de micropropulsores para testes de propulsão e de uso de materiais cerâmicos para esse fim.

3. DESENVOLVIMENTO DOS PROPELENTES

3.1. Metodologia Experimental

A FIG.3.1 apresenta um fluxograma que resume a etapa de síntese dos polímeros no presente trabalho, mais bem explicadas nos próximos capítulos.

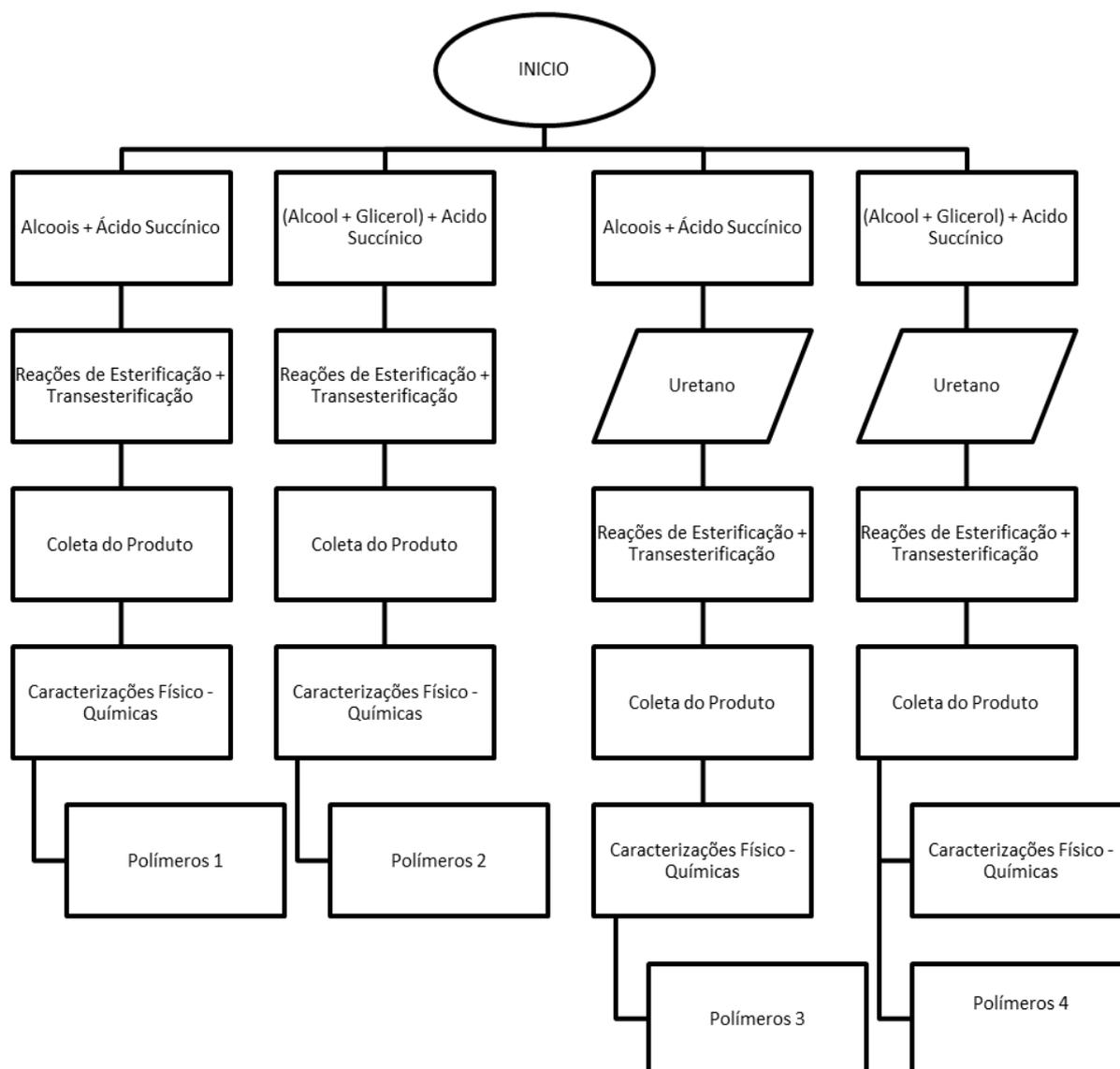


FIG. 3.1: Fluxograma esquemático da etapa de síntese dos polímeros.

3.1.2. Materiais

Para síntese dos polímeros foram utilizados os seguintes materiais químicos nas reações ou nas etapas de caracterização das amostras:

- Ácido succínico 99 % - Sigma Aldrich / Vetec, Rio de Janeiro, Brasil;
- Etilenoglicol 99 % - Sigma Aldrich / Vetec, Rio de Janeiro, Brasil;
- 1,3-Propanodiol 98 % - Sigma Aldrich / Vetec, Rio de Janeiro, Brasil;
- 1,4-Butanodiol 99 % - Sigma Aldrich / Vetec, Rio de Janeiro, Brasil;
- Isosorbide 98 % - Oregon Labware, São Paulo, Brasil;
- 1,2-Propanodiol 99,5% - Sigma Aldrich / Vetec, Rio de Janeiro, Brasil;
- Dietilenoglicol 99 % - Sigma Aldrich / Vetec, Rio de Janeiro, Brasil;
- Hexafluoroisopropanol (HFIP) 99 % - Apollo Scientific, Tokio, Japão;
- Trióxido de Antimônio (Sb_2O_3) 99,5 % - Sigma Aldrich / Vetec, Rio de Janeiro, Brasil;
- Ácido 2,5-dihidroxibenzóico (DHB) - Bruker Corporation, São Paulo, Brasil;
- Nitrogênio líquido - Linde AG, Rio de Janeiro, Brasil;
- Nitrogênio gasoso 99% - Air Products, São Paulo, Brasil;
- Metanol 99,8% - Sigma Aldrich / Vetec, Rio de Janeiro, Brasil.

3.1.3. Unidade Experimental

A etapa de síntese dos polímeros foi realizada no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos da Coppe/UFRJ. A unidade experimental utilizada está apresentada na FIG.3.2.



FIG. 3.2: Unidade experimental - (A) Elemento de controle da vazão de nitrogênio; (B) Bomba à vácuo; (C) Reator, banho térmico com agitação, elemento de controle de pressão, Condensador; (D) Banho termostático; (E) Voltímetro.

A unidade experimental utilizada era constituída pelos seguintes equipamentos:

- Condensador de tubo reto de 30 cm;
- Balão de duas bocas com fundo redondo de 50 ml (reator);
- Aparato Dean Stark;
- Tubo conector de duas juntas;
- Válvula em “T”;
- Trap;
- Barra magnética (“peixinho”);

- Vacuômetro FSA62/01 RET ¼ 760 mmHg (empresa Rucken, São Paulo, Brasil);
- Banho de silicone em um recipiente de vidro pirex;
- Rotâmetro de Modelo 1900 da empresa AppliTech;
- Bomba de vácuo da empresa MS Mistura Modelo MSM 12E;
- Controlador de tensão (Variac) da empresa Itest;
- Placa de aquecimento da empresa PreciLabo modelo Haake C35P;
- Banho térmico da empresa IKA modelo C-Maq HS 7;
- Mangueiras, suportes e garras metálicas, usados como acessórios de apoio da unidade experimental.

Na FIG.3.3 pode-se acompanhar o fluxograma descritivo das unidades experimentais utilizadas.

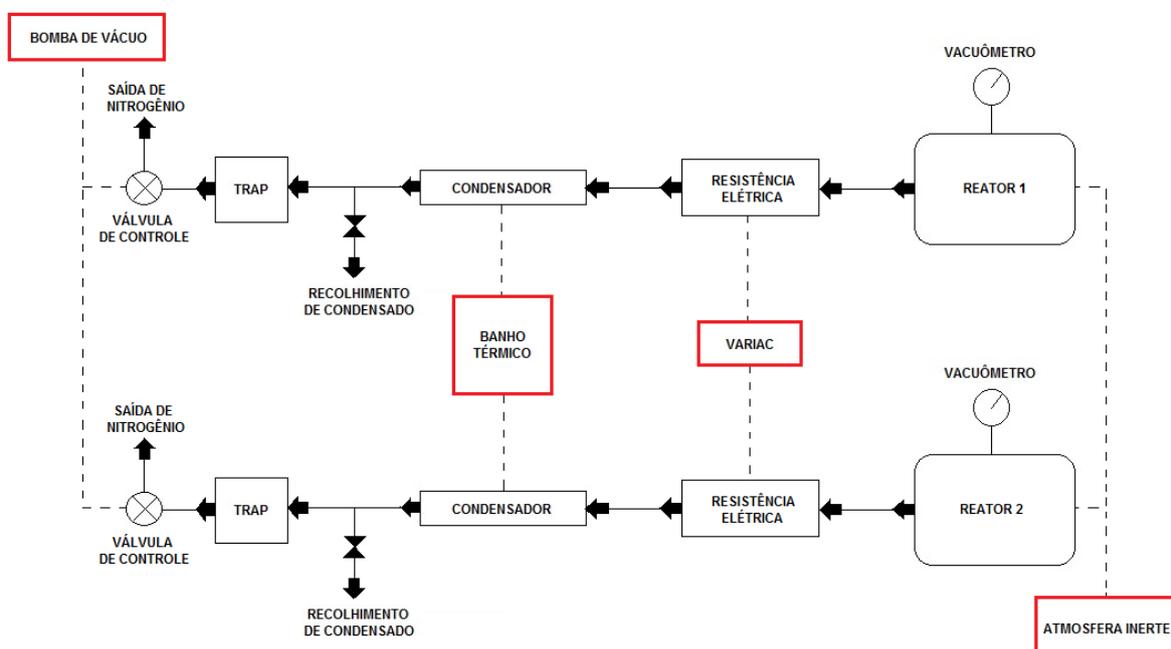


FIG. 3.3: Fluxograma esquemático da unidade experimental (Fonte: Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos da Coppe/UFRJ).

Foram utilizadas duas unidades de reação em paralelo em virtude da baixa produtividade do experimento, por conta da pequena quantidade de material obtido nas reações e do tempo longo de reação.

3.1.4. Condições Operacionais

Todas as reações foram conduzidas nas condições operacionais listadas na TAB.3.1.

TAB. 3.1: Condições operacionais da polimerização

Síntese	Esterificação e Transesterificação
Temperatura	175 °C
Catalisador	0,26% m/m Sb ₂ O ₃ (trióxido de antimônio)
Tempo de cada reação	6 horas por etapa
Estequiometria	4:3 (álcool: ácido)
Vazão de N₂ na Esterificação	330 mL/min
Pressão na Transesterificação	Queda gradual até atingir o vácuo absoluto
Coleta do Produto	Nitrogênio Líquido

As condições operacionais foram determinadas serão explicadas a seguir:

- Temperatura

A temperatura constitui um fator importante para a obtenção de altas conversões, contribuindo para o aumento da velocidade da reação. O método de síntese apresenta, contudo, algumas desvantagens, como a necessidade de aplicar temperatura elevada, os longos tempos de reação, a necessária remoção de subprodutos da reação, para que haja o deslocamento do equilíbrio, e a existência de um equilíbrio estequiométrico entre os sítios reativos do ácido e os grupos hidroxila (FERREIRA, 2013). O controle da temperatura de reação é essencial para evitar a ocorrência de reações laterais, como por exemplo a desidratação do diol, formando um dietileno glicol (ROMÃO *et al.*, 2009).

- Catalisador

Para cada um dos álcoois utilizados para a síntese dos polímeros, foi feita uma suspensão contendo 2 % em massa de antimônio (Sb) em álcool. Esta solução foi utilizada na etapa da transesterificação. No início da segunda etapa de reação, uma quantidade necessária para preparar um meio reacional contendo 0,26 % de antimônio em relação à massa de ácido succínico inserida no reator na primeira etapa da reação.

- Tempo de Reação

Para todos os polímeros sintetizados, foi utilizado o tempo de reação de 6 horas para cada etapa, suficiente para recolhimento de todo o subproduto da reação. Por este motivo, o tempo final foi padronizado (PALMAS, 2015).

- Estequiometria

A estequiometria foi escolhida com base no trabalho de PALMAS (2015), mostrou que esta proporção permitia obter ao final materiais com melhor estabilidade térmica.

- Vazão de N₂ na Esterificação e Pressão na Transesterificação

Os ambientes reacionais foram mantidos sob atmosfera inerte (nitrogênio) ou vácuo. A vazão de nitrogênio gasoso foi utilizada somente na etapa de esterificação. Na etapa de transesterificação foi feito o controle da vazão da bomba de vácuo, sendo realizado com o auxílio de uma válvula em “T”, como pode ser visualizado na unidade experimental. Como as polimerizações de policondensação são reações de equilíbrio, o equilíbrio deve ser direcionado de forma contínua para a produção do polímero. Com isso, a vazão constante de nitrogênio e a pressão reduzida foram utilizados para melhorar a remoção dos subprodutos das reações de esterificação e transesterificação, respectivamente.

- Coleta do Produto

A retirada do polímero do reator constitui uma operação difícil, visto que o polímero formado normalmente é sólido ou é um líquido altamente viscoso na temperatura ambiente. Por este motivo, muitos trabalhos utilizam solventes para a remoção do polímero do equipamento experimental. Porém, para evitar o uso de solventes e facilitar o processo, foi utilizado nitrogênio líquido para remover o polímero do balão. Após a introdução do nitrogênio líquido no reator, o polímero se tornava rígido e frágil, podendo ser facilmente quebrado com espátula e retirado na forma sólida (ver FIG. 3.4).



FIG. 3.4: Balão de fundo redondo (Reator) da polimerização

3.2. Síntese

A polimerização por etapas abrange principalmente quatro famílias: os poliésteres, as poliamidas, os poliéteres e os poliuretanos. Os poliésteres englobam os polímeros que apresentem grupos funcionais do tipo éster como componentes estruturais característicos na cadeia principal do polímero. Estes materiais são muito diversificados devido ao vasto leque de estruturas monoméricas disponíveis, resultando em polímeros com ampla gama de propriedades, o que os qualifica para um grupo abrangente de aplicações. As aplicações incluem desde matrizes biomédicas até cristais líquidos, passando por fibras, plásticos e filmes e materiais

com elevada resistência à temperatura (EDLUND *et al.*, 2003; KRICHELDORF, 2002).

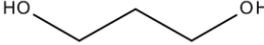
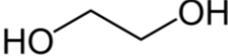
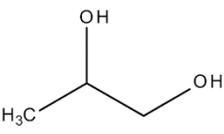
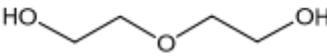
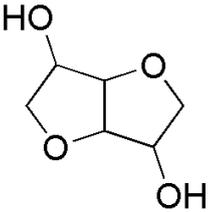
A introdução de derivados de compostos do ácido succínico (TAKASHI *et al.*, 2001a; TAKASHI *et al.*, 2001b; CHEN e WU, 2008; TSAI *et al.*, 2008) na cadeia principal da resina de poliéster torna possível a biodegradação desses materiais. Além disso, os poli (succinatos) apresentam excelentes propriedades térmicas e mecânicas, além do ácido succínico poder ser produzido em grandes quantidades a partir de caldos de fermentação, permitindo a produção de polímeros verdes (ANDRADE *et al.*, 2010).

3.2.2. Rotas Químicas Empregadas

A TAB.3.2 apresentada as estruturas de cada monômero álcool usado na polimerização do ácido succínico: etileno glicol (resultando em PES; sólido), dietileno glicol (resultando em PDES; líquido), 1,2-propanodiol (resultando em 12 PPS; líquido de alta viscosidade), 1,3-propanodiol (exultando em PPS; sólido), 1,4-butanodiol (resultando em PBS; sólido) e isosorbide (resultando em PIS; sólido). Foi adotando sempre a proporção molar de hidroxilas e carboxilas de 4: 3.

Os álcoois foram selecionados porque reúnem diferentes características estruturais, como as diferentes massas molares, o estado físico dos produtos finais, a presença de ramificação e de oxigênio na cadeia principal. Estas características podem influenciar de forma significativa as propriedades dos polímeros sintetizados e o uso final desses materiais.

TAB. 3.2: Monômeros em Estudo.

Monômero	Polímero	Monômero	Polímero
	PBS		PPS
	PES		12 PPS
	PDES		PIS

Na FIG.3.5, pode ser observada a estrutura química do ácido succínico, chamado de 1,4 – ácido butanodióico. De acordo com OLIVEIRA *et al.* (2013), o ácido succínico pode substituir em várias aplicações industriais mais de 250 produtos químicos derivados do benzeno, que é conhecidamente carcinogênico. Além disso, uma crescente demanda por ácido succínico é esperada, quando seu uso for estendido para a síntese de polímeros biodegradáveis, tais como poli (succinato de polibutileno) (PBS), poliamidas e vários solventes verdes.

Como na temperatura utilizada na reação o ácido succínico é solúvel em todos os reagentes, foi possível realizar as reações sem a adição de um solvente. Essa é uma vantagem adicional da utilização do ácido succínico, no que diz respeito à sustentabilidade (PRADO, 2003).

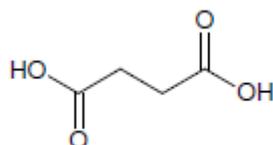


FIG. 3.5: Estrutura química do ácido succínico

Para a síntese dos polímeros, adotaram-se duas rotas químicas e, opcionalmente, duas etapas adicionais:

- A primeira rota consiste na reação de esterificação de um ou mais ácidos dicarboxílicos com um ou mais alcoóis polihídricos, a fim de obter um éster ou poliéster;
- A segunda rota é caracterizada pela transesterificação catalisada dos ésteres previamente sintetizados, a fim de obter o poliéster;
- A primeira etapa opcional foi de reticulação da cadeia com a copolimerização de 5% glicerol, estrutura química é mostrada na FIG.3.6;

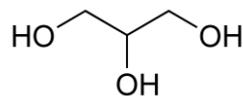


FIG. 3.6: Estrutura química do glicerol

- A segunda etapa opcional foi à extensão da cadeia do material produzido por meio do uso do uretano ou etilcarbamato, mostrado na FIG.3.7.

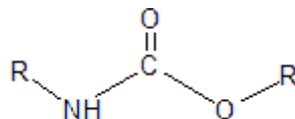


FIG. 3.7: Estrutura química do uretano.

3.2.2. Reação de Esterificação

As reações de esterificação foram realizadas na forma a não catalisada por meio de reação de um ácido dicarboxílico com um ou mais álcoois polihídricos, adotando-se a proporção molar de hidroxilas e carboxilas de 4: 3. A FIG. 3.8 ilustra a reação de esterificação.

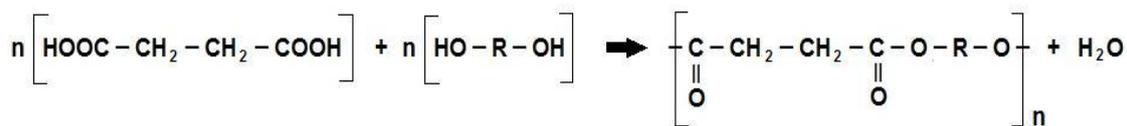


FIG. 3.8: Ilustração de reação de esterificação.

3.2.3. Reação de Transesterificação

Esta etapa consiste na transesterificação, como mostrado na FIG. 3.9, catalisada dos ésteres obtidos na etapa de esterificação, ocorrendo a formação do poliéster. As reações foram conduzidas no dia posterior, após o término da esterificação, mantendo-se a temperatura constante e igual àquela adotada na primeira etapa. Para dar início às reações, foi adicionado óxido de antimônio III como catalisador a proporção de 0,26% m/m e manteve-se o controle da pressão por toda a reação.

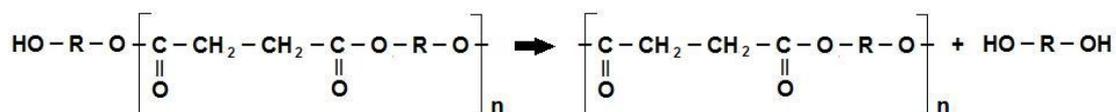


FIG. 3.9: Ilustração de reação de transesterificação.

3.2.4. Estudo de Copolimerização

O glicerol é abundante em vegetais (soja, mamona, babaçu, girassol, palma, algodão, coco, dendê, pinhão manso) e animais, em formas combinadas de glicerina com ácidos graxos (LAGES *et al.*,1999). A característica mais surpreendente do glicerol, segundo ARRUDA *et al.* (2006), é o número e a variedade de processos industriais e metabólicos em que está envolvido. Também se observa um grande número de processos industriais nos quais o glicerol vem sendo utilizado como insumo na indústria alimentícia, farmacêutica, química e têxtil (APATI, 2012).

O glicerol, por apresentar três hidroxilas, permite o crescimento da cadeia polimérica em três direções, o que introduz longas ramificações, podendo, inclusive, ocasionar a formação de ligações cruzadas entre cadeias adjacentes.

As reações conduzidas com glicerol seguiram a mesma metodologia descrita anteriormente. Contudo, diferentemente do adotado para a síntese dos polímeros anteriores, o glicerol foi adicionado em substituição parcial do reagente alcoólico, de forma que a fração molar de hidroxilas provenientes do glicerol fosse igual a 5% do total de hidroxilas que deram origem à cadeia do polímero final. Essa porcentagem foi adotada com base no trabalho de GOMES (2013), para permitir a reticulação e o crescimento de massa molar sem a formação de gel.

3.2.5. Etapas de Extensão da Cadeia

Para cada polímero sintetizado, foi feita a adição do uretano após o final da etapa da transesterificação, com a bomba de vácuo desligada, sem controle de pressão e com vazão abaixo de 100 mL/min de nitrogênio constante, de duas formas distintas. Essa etapa teve o objetivo de promover a extensão da cadeia e o aumento da massa molar média dos produtos obtidos.

O poliuretano termoplástico é um polímero do tipo (ABA) ou do tipo AB, em que os segmentos duros A (fase cristalina) tendem a se agregar, formando microdomínios de uma região fisicamente reticulada e distribuída por toda a parte macia, constituída pelos segmentos B (fase amorfa). A constituição de A e B no copolímero linear em bloco e o comprimento das sequências desempenham um papel importante nas propriedades físicas dos materiais obtidos. A estrutura química de segmentos duros e macios e a proporção desses segmentos integram a estrutura molecular do polímero. A reação pode acontecer a partir de arrefecimento lento da temperatura ou da evaporação lenta de uma solução diluída. A concentração de grupos isocianato e hidroxila, proporção de NCO / OH, desempenha um papel fundamental nas propriedades finais da pasta formada. O balanço desta razão conduz a um produto desejável. Uma alta concentração de NCO forma um ligante rígido e reticulado (APATI, 2012; GAUR, 2003). Na adição direta, primeira forma de adição do uretano, foi adicionado uretano lentamente sobre o polímero sintetizado até a massa total adquirir rigidez e ser impossível a mistura. Na segunda forma de adição de uretano, foram adicionados 0,1 g do reagente a cada 1 minuto nos 6 minutos iniciais, e posteriormente a taxa de alimentação foi alterada para 0,1 g a cada 2 minutos até o momento em que a massa polimérica apresentasse rigidez.

3.2.6. Irradiação dos Polímeros

Os polímeros simples, ou seja, sem adições de uretano e oxidante, foram irradiados no Centro Tecnológico do Exército - CTEEx. O equipamento utilizado foi o irradiador de pesquisa Brookhaven, com cavidade blindada e fonte de ^{137}Cs , de uma instalação robusta, pesando 19 toneladas, com fonte gama movimentada por um sistema pneumático, através de um painel eletrônica. A atividade atual da fonte de ^{137}Cs é de 51 kCi, que gera uma taxa de irradiação máxima de aproximadamente 2,0 kGy/h em um volume útil total, distribuído em duas câmaras de irradiação (uma acima e outra abaixo do plano central da fonte), com aproximadamente 80 litros (MELO, 2004). Os polímeros foram submetidos a doses de 10, 20 e 30 kGy.

Segundo TITOW (1984) e PANZARINI (1996), durante a irradiação de polímeros podem ocorrer as seguintes reações:

- Formação de hidrogênio molecular pela abstração de um átomo de hidrogênio da molécula polimérica ou por recombinação de dois radicais hidrogênios;
- Formação de ligações duplas;
- Saturação da dupla ligação;
- Recombinação dos radicais formados, resultando em aumento da cadeia polimérica, ramificações e grupos laterais;
- Transferência de átomos entre as cadeias;
- Migração do radical pela cadeia principal.

A radiação ionizante é muito usada na indústria para reticulação de polímeros, constituindo uma importante ferramenta para o estudo em nanotecnologia (Chmielewski *et al.*, 2007).

3.3. Caracterizações

Diversas técnicas termoanalíticas (STANKOVIC *et al.*, 1998), como MALDI TOF MS, FTIR, DSC, GPC e TG, podem ser utilizadas para a compreensão dos mecanismos físico-químicos relativos a processos de decomposição térmica (PENG

et al., 2004) ou no estudo e desenvolvimento de novos compostos (MATOS *et al.*, 2004).

Todas as análises dos polímeros foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Polímeros (ENGEPOL) da COPPE/UFRJ, exceto as análises de MALDI TOF MS, que foram realizadas no Laboratório de Espectrometria do IME. A seguir, são descritas cada uma das técnicas de caracterização usadas e as respectivas condições de análise.

3.3.1. Análise Termogravimétrica (TG)

Durante o processo de degradação de um material ocorre a liberação de compostos voláteis, com a consequente perda de massa do material estudado. Análises termogravimétricas medem a variação de massa sob efeito do aumento da temperatura a taxas controladas. Dessa forma, a análise foi realizada com o objetivo de estudar a degradação térmica dos materiais em atmosfera não-oxidativa e oxidativa. As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas sob atmosfera inerte (N₂) e com atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100 mL.min⁻¹, para evitar a condensação de compostos voláteis a massa no sistema. A massa de amostra foi de aproximadamente 2,5 mg, sendo acondicionada em cadinhos de alumínio. A taxa de aquecimento foi sempre igual a 10°C min⁻¹, na faixa de temperaturas entre 30 e 600°C.

Para este trabalho, foram feitas análises termogravimétricas do tipo dinâmica, em que a amostra é aquecida sob uma variação de temperatura programada, com o objetivo de caracterizar o perfil de degradação térmica.

3.3.2. Análise de DSC

Uma substância, ao sofrer uma transformação física ou química, libera ou absorve uma determinada quantidade de calor. A técnica de DSC mede, por intermédio de uma programação controlada de temperatura, a energia envolvida na transformação analisada, tendo como referência um material termicamente inerte. Em uma curva de DSC típica, três tipos básicos de transformações podem ser usualmente detectados: transformações endotérmicas (como a fusão),

transformações exotérmicas (como a cristalização) e transições de segunda ordem (como a transição vítrea).

As análises calorimétricas foram obtidas em um calorímetro, marca *Shimadzu*, modelo *Differential Scanning Calorimeter* DSC – 60, sob fluxo de 20 mL.min⁻¹ de nitrogênio e razão de aquecimento e resfriamento de 10 °C.min⁻¹, na faixa de temperaturas entre -50 a 200°C. A massa da amostra foi igual a cerca de 2,5 mg, medida previamente em uma balança analítica, sendo acondicionada em cadinhos de alumínio. Os dados foram obtidos com a segunda rampa de aquecimento, para eliminar a história térmica do material.

3.3.3. Análise de FTIR

A técnica de FTIR se baseia no princípio de que as ligações químicas de uma substância apresentam frequências vibracionais específicas e associadas a diferentes níveis de energia, que permitem identificar qualitativamente a composição de uma amostra. Essas frequências podem ser observadas quando a amostra é submetida a iluminação em comprimentos de onda na faixa do infravermelho entre 2,5 µm e 25 µm (SILVERSTEIN *et al.*, 2005; GOMES, 2013; HAACK, 2010). As análises foram realizadas com o objetivo de comprovar a ocorrência das reações desejadas, permitindo avaliar a composição molecular das cadeias dos polímeros sintetizados.

As posições das bandas nos espectros no infravermelho podem ser apresentadas em comprimento de onda (µm) ou número de ondas (cm⁻¹), enquanto as intensidades das bandas podem ser apresentadas como porcentagem de transmitância (%T) ou absorbância (A), segundo HAACK (2010).

As análises foram conduzidas utilizando pastilhas de KBr (MERCK) no espectrofotômetro de Infravermelho da *ThermoScientific* Nicolet iS10. O espectro de infravermelho foi obtido na região de 4000 a 650 cm⁻¹, com resolução 4 cm⁻¹, 32 scans. A técnica empregada foi a de refletância difusa. Para cada amostra foram aplicadas 128 varreduras na resolução de 4 cm⁻¹ no modo de absorbância, sendo que os espectros foram reportados como médios dos valores obtidos.

3.3.4. Análise de MALDI TOF MS

Entre as técnicas que podem ser usadas para a análise estrutural de macromoléculas, talvez a técnica de espectrometria de massas seja a mais versátil. Quando acoplada a uma fonte de ionização a laser assistida por matriz (MALDI TOF MS), a técnica pode ser particularmente útil para polímeros (HANTAN, 2001). Dentre as vantagens, pode-se destacar a determinação da massa absoluta do das cadeias do polímero, a distribuição de massas molares e a identificação das unidades de repetição e dos grupos terminais.

Para uma análise típica de MALDI, soluções de uma amostra e de matriz são pré-misturados e um pequeno volume (aproximadamente 1 mL) aplicadas diretamente à placa de amostra. O solvente evapora na temperatura ambiente para obter uma superfície cristalina heterogênea. No interior do espectrômetro de massa o laser é pulsado para a superfície do meio cristalino e a matriz sublima imediatamente, ocorrendo a dessorção e ionização das moléculas de analito. O espectro de massas MALDI tem as intensidades no eixo das ordenadas e os valores de massa / carga correspondente no eixo das abcissas.

As análises de Maldi foram realizadas no equipamento modelo Microflex do fabricante Bruker, com 1000 disparos por análise, com limites de detecção de 0 a 3780 Da sob o modo refletor em vácuo. A metodologia aplicada na análise dos polímeros foi baseada em MILADINOVIC, ROBOTHAM e WILKINS (2008). Uma amostra dos polímeros foi preparada com 0,5 mL de solução de metanol. Para a preparação da amostra, a matriz ácido 2,4-diidroxibenzóico (DHB) foi adicionado a 2 ml de uma mistura de polímeros com metanol para atingir uma concentração de DHB 2 M e uma proporção molar de analito - a - matriz 1: 1: 1: 1: 10000.

Quando o ácido (DHB) é deixado cristalizar lentamente (isto é, a partir de soluções aquosas na temperatura ambiente) forma cristais semelhantes a agulhas e a incorporação da amostra é altamente variável. Quando a cristalização é rápida (ou seja, quando a matriz é preparada num solvente volátil ou o alvo é seco em temperatura elevada ou pressão reduzida), os cristais resultantes são pequenos e a cristalização do analito da matriz é muito mais uniforme, o que foi possível com os polímeros analisados.

Como esta técnica constitui uma ferramenta poderosa em relação a outros métodos analítico tradicionais, usados para caracterizar materiais de elevada massa molecular (especificidade, sensibilidade, rapidez e habilidade de analisar moléculas em uma larga faixa de massas), as análises de MALDI TOF MS foram aplicadas a amostras de todos os polímeros sintetizados.

3.3.5. Análise de GPC

A técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) é usada para determinação da distribuição de massas molares de polímeros, o que permite o cálculo de valores das massas molares médias (GOMES, 2013).

O cromatógrafo utilizado no composto por uma bomba isocrática fabricada pela YL Instruments, modelo YL9112, por um forno fabricado pela Phenomenex, modelo Thermasphere TS-430 e de um detector refratométrico fabricado pela Viscotek, modelo VE 3580. A fase móvel adotada utilizou o solvente hexaflúor-2 isopropanol (HFIP). As colunas utilizadas, fabricadas pela Shodex, constituem os modelos GPC HFIP-803, GPC HFIP-804 e GPC HFIP-805, com tamanhos máximos de poro de 5×10^2 , $1,5 \times 10^3$ e 5×10^3 Å e limites de exclusão de 3×10^4 , 1×10^5 e 1×10^6 Da (em padrões de poli (metacrilato de metila), respectivamente. Durante a análise, a vazão da fase móvel foi mantida constante em 1,0 mL/min e sob temperatura de 40 °C. A aquisição e tratamento dos dados foram realizados pelo programa OminiSEC desenvolvido pela Viscotek. Uma curva de calibração foi construída a partir de padrões de poli (metacrilato de metila) fornecidos pela American Polymer Standards, com pesos moleculares na faixa de 102 a $2,2 \times 10^6$ Da.

3.4. Síntese dos propelentes

3.4.1. Metodologia Experimental

A FIG.3.10 apresenta o fluxograma esquemático da etapa de da síntese dos propelentes, que serão melhores explicadas nos capítulos e seções que seguem.

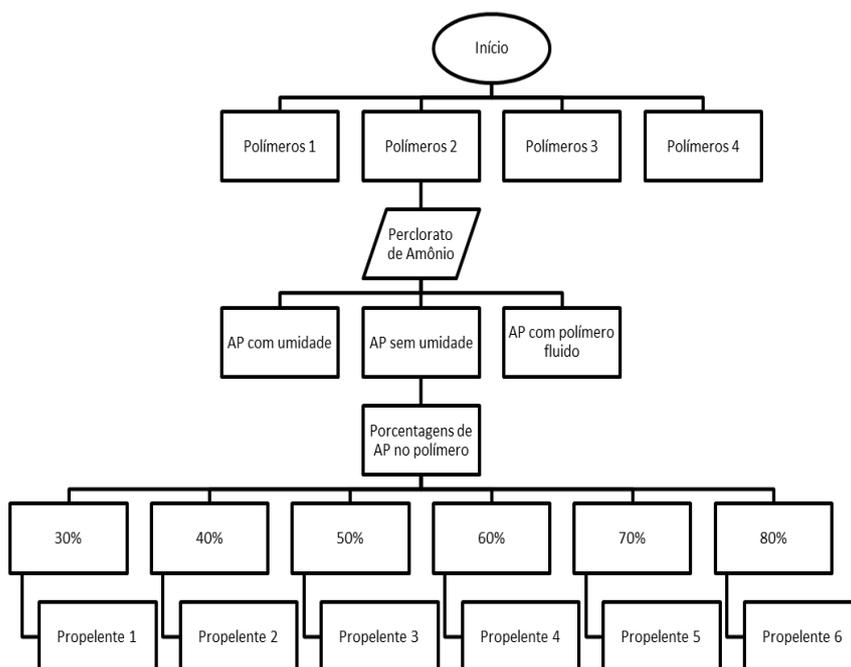


FIG. 3.10: Fluxograma esquemático da síntese de propelentes.

3.4.1. Adição do Oxidante

O perclorato de amônio (AP), ilustrado na FIG. 3.11, é o principal oxidante usado nos foguetes de propelente sólido. Os oxidantes fornecem o oxigênio necessário para realizar queima.

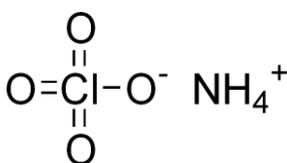


FIG. 3.11: Estrutura química do perclorato de amônio

Podem-se usar os polímeros sintetizados, como matriz polimérica dos propelentes em estudo. A etapa seguinte é a adição do oxidante, foi utilizado o perclorato de amônio devido à dificuldade para adquirir outros oxidantes menos tóxicos, como o ADN e o HNF.

Para a adição do oxidante, foram seguidas diferentes metodologias:

1. Com os polímeros produzidos, foi adicionado o oxidante diretamente a matriz misturando em forma de pó para os polímeros sólidos;
2. Os polímeros produzidos, foram tratados em estufa à vácuo por 8 horas a 40°C e o AP foi seco a 100°C por 16h (ver FIG.3.12), seguindo a metodologia proposta por RESENDE (2001), com o objetivo de reduzir a umidade presente nos materiais. A adsorção de umidade pelas partículas de AP afeta a interface e o contato com a matriz polimérica, enfraquecendo mecanicamente o material. Logo após a secagem, os materiais foram misturados como na metodologia 1 e mantidos sob vácuo (ver FIG.3.12).
3. Para permitir uma boa molhabilidade do polímero com as partículas sólidas, na terceira metodologia constituiu em adicionar o oxidante diretamente no final da etapa da reação de transesterificação. Este procedimento não foi eficiente devido à rápida mudança de estado físico do polímero, de maneira que o polímero não misturou bem com o AP.
4. Como a etapa 3 não resultou em sucesso, o procedimento de adição do oxidante ocorreu com o reator conectado na unidade, mantendo-se o aquecimento, e logo após o final da reação de transesterificação. A adição do oxidante pode ser feita no final da reação a quente de forma cuidadosa, pois aquecimento suave do AP resulta em cloro, nitrogênio, oxigênio e água, enquanto forte aquecimento pode resultar em explosão.



(a)



(b)

FIG. 3.12: Procedimento para secagem do oxidante: (a) Oxidante AP, (b) Oxidante sob vácuo.

Para facilitar a mistura e minimizar o risco, a mistura foi também realizada em uma placa de aquecimento, na temperatura de 150°C, de modo a manter o polímero fluido e homogêneo com o oxidante, como pode ser visto na FIG. 3.13. Quando o polímero solidificava, tornava-se necessário o reaquecimento e a fusão. Caso a solidificação persistisse, o polímero era descartado.



FIG. 3.13: Aquecimento do polímero adicionado ao oxidante

Seguindo essas diferentes metodologias, o oxidante foi misturado a amostras de todos os polímeros sintetizados. Cada combinação teve composição variada de 30 a 80% em massa de oxidante sendo possível avaliar a influência do oxidante no conjunto formado com cada polímero. As combinações foram todas prensadas com

massa total de aproximadamente 1 g e mantidas em recipiente fechado para análise, evitando contato com umidade.

3.5. Caracterização dos Propelentes

3.5.1. Avaliação do Calor de Combustão

As avaliações do calor de combustão, assim como do calor de explosão, foram realizadas para os propelentes produzidos na Divisão de Materiais do Instituto de Pesquisas Químicas da Marinha (IPqM).

A combustão do propelente sólido é uma reação química que, a partir de uma energia inicial fornecida por um ignitor, torna-se autossustentada e se mantém enquanto houver combustível e oxidante. A reação libera uma quantidade de energia por unidade de massa consumida. Esta quantidade de energia é característica para cada mistura de reagentes. Ou seja, cada propelente tem um poder energético (poder calorífico) característico ou calor de combustão (ROCKET AND SPACE TECHNOLOGY, 2008).

O método que descreve a determinação do poder energético de amostras de materiais utilizando o calorímetro ou bomba calorimétrica consiste na queima de uma alíquota do material em um vaso pressurizado submerso numa quantidade predeterminada de água sob atmosfera oxidante. A quantidade de calor liberada pela queima da alíquota é então medida a partir da variação de temperatura da água circundante. O aparelho utilizado foi o calorímetro adiabático modelo 6200 da Parr, juntamente com uma bomba calorimétrica, um banho resfriador modelo 6510, um dessecador, uma balança analítica e um termômetro, como pode ser observado na TAB. 3.3. Os resultados obtidos são reportados como calor de combustão (queima em ambiente de oxigênio 400 psi) em calorias/grama.

TAB. 3.3: Sistema do Calorímetro

Imagem	Descrição
	Equipamento Calorímetro
	Fio fusível com amostra
	Bomba Calorimétrica completa

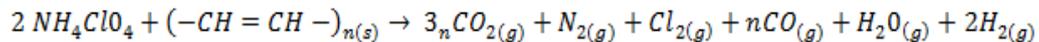
Segundo Calderón *et al.* (2013), o calor de combustão geralmente é determinado de modo experimental em um calorímetro a volume constante. Uma pequena quantidade do combustível é introduzida na bomba. Este é carregado com uma grande quantidade de oxigênio pressurizado, para assegurar a reação completa de combustível em produtos. Posteriormente, a bomba é colocada em banho com água, tornando assim a temperatura de combustão e depois da ignição essencialmente igual ao inicial. Mediante um balanço de energia neste sistema fechado, é possível escrever a seguinte Eq. 1:

$$Q_V = \Delta U = U_{\text{produtos}} - U_{\text{reagentes}} \quad \text{Eq.(1)}$$

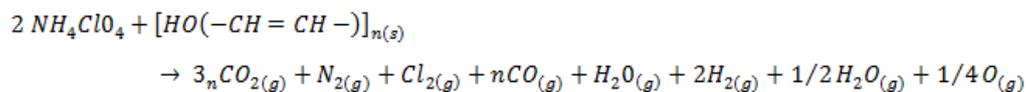
Em que: Q_V é o calor de combustão a volume constante, U_{produtos} é a energia interna dos produtos e $U_{\text{reagentes}}$ é a energia interna dos reagentes.

Tanto o tipo de polímero usado para a combustão quanto o poder oxidante do sal inorgânico, assim como a adição de metais, determinam o calor de combustão que o propelente vai desenvolver. A seguir são mostradas as reações de combustão do propelente, que resultam na mudança do estado sólido para o estado gasoso.

Reação de Combustão para o Polímero:



Reação de Combustão para o Polímero Hidroxiterminado:



A obtenção da equação de combustão é complexa, provavelmente uma das fases mais difíceis no desenvolvimento de um motor de propelente sólido. Considerando que o propelente sofre o processo de combustão em condições de pressão constante e forma produtos de combustão que estão em equilíbrio químico e na temperatura adiabática de chama, o primeiro passo é definir quais são os gases resultantes possíveis. Se o propelente tem elementos metálicos provenientes do oxidante como potássio, sódio, alumínio ou ferro, ou contém cloro, são também obtidos produtos condensados (líquidos ou sólidos) de combustão, como carbonato de potássio, ou equivalentes em sódio, óxido de alumínio ou cloreto de potássio (PORTO, 2007).

3.5.2. Avaliação do Calor de Explosão

A metodologia aplicada e equipamento utilizado para a avaliação do calor de explosão foi similar ao descrito para análise do calor de combustão, porém em atmosfera inerte (N₂). Quando um explosivo começa a queimar ou detona, a energia é libertada e dá-se a transformação de calor. A liberação de calor sob condição adiabática é chamada de calor de explosão. O valor do calor de combustão é maior

que o valor do calor de explosão para substâncias com insuficiência de oxigênio e para a oxidação completa. Para substâncias explosivas com balanço de oxigênio positivo, como a nitroglicerina, não existe normalmente diferença entre o calor de explosão e calor de combustão (FIGUEIREDO, 2012).

3.5.3. Análise da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi caracterizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Quanta 250 ambos fabricados pela Fei Company e operando com tensão máxima de 30kV, em alto vácuo e usando elétrons secundários para a construção de imagens. As fotomicrografias foram processadas em um analisador de imagens do mesmo fabricante. As amostras não precisaram ser pré- tratados com de carbono para serem analisadas.

3.7. Resultados dos Polímeros Sintetizados

Na FIG. 3.14 podem ser visualizados os polímeros sólidos formados: à esquerda está o PES e à direita está o PBS, produzidos sem adição de glicerol.

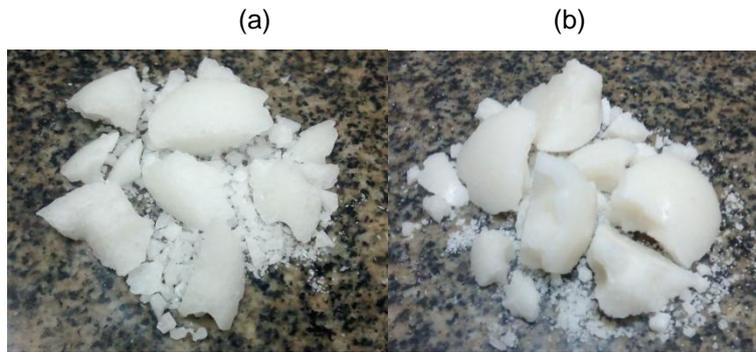


FIG. 3.14: Polímeros sólidos sintetizados: (a)PES; (b)PBS

Na FIG. 3.15 podem ser observados os polímeros obtidos na forma líquida: o PDES está à esquerda, enquanto o 13 PBS está à direita.

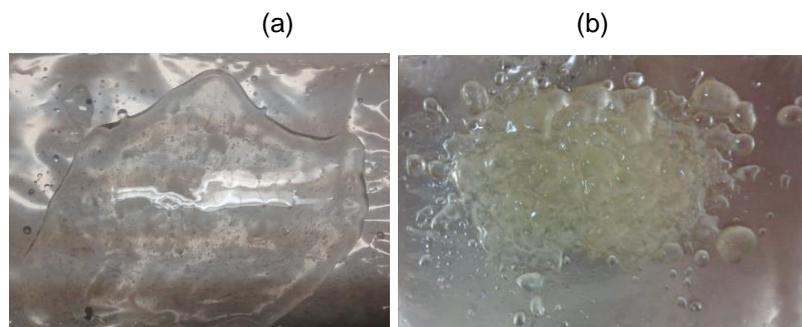


FIG. 3.15: Polímeros líquidos sintetizados: (a) PDES; (b) 13 PBS

A etapa de adição de uretano realizada somente com o PES e com o PES, produzido com adição de glicerol. Pode-se observar que cada polímero apresenta um tempo diferente para atingir a rigidez e conseqüentemente finalizar a etapa de extensão da cadeia, como pode ser acompanhado na TAB. 3.4. Pode-se notar que, para o polímero com glicerol, a extensão acontece com um tempo bem mais curto do que com o outro polímero. Isso indica de forma indireta que o polímero produzido com glicerol tinha maior massa molar, como esperado por conta de natureza multifuncional de molécula de glicerol.

TAB. 3.4: Dados da etapa de extensão da cadeia polimérica

PES+ Uretano		PES+ Glicerol+Uretano	
Amostra	Taxa	Amostra	Taxa
1 – 6	0,1g/min	1 – 6	0,1g/min
7 – 8	0,1g/2min	7	Fim
9 – 13	Fim		

3.7.1. Análises Termogravimétricas

Foi observado para todos os polímeros que uma exposição térmica da amostra até 450 °C é suficiente para a análise, uma vez que não se observa qualquer evento térmico significativo após essa temperaturas como mostrado nos termogramas a seguir. Isso ocorreu tanto para os polímeros puros como para os polímeros preparados com adição de glicerol.

Na FIG.3.16 pode-se observar o comparativo entre as curvas de degradação do PBS e do PBS com adição de glicerol. O comportamento similar para todos na degradação, com perda de 90% da massa da amostra em um único estágio a partir da temperatura de 300°C parece indicar a estrutura molecular similar desses materiais.

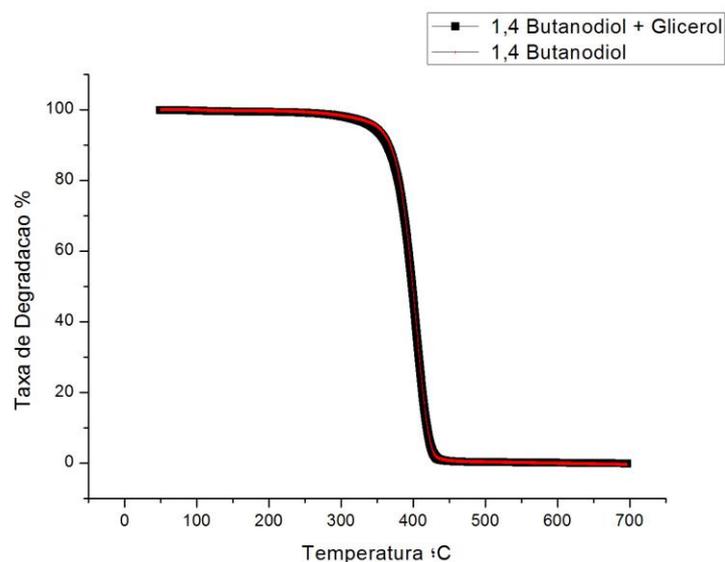


FIG. 3.16: Curvas termogravimétricas comparativas entre o PBS e o PBS modificado com glicerol.

Os termogramas do PBS e do PBS modificado com o glicerol apresentaram o mesmo comportamento dos demais produtos das reações, como mostra a FIG. 3.17. A perda de massa inicial é creditada à volatilização da água, obtida como subproduto, e do álcool presente em excesso. A segunda região do termograma, que tem início por volta de 350 °C, representa a degradação do produto de reação, bastante similar à do PBS.

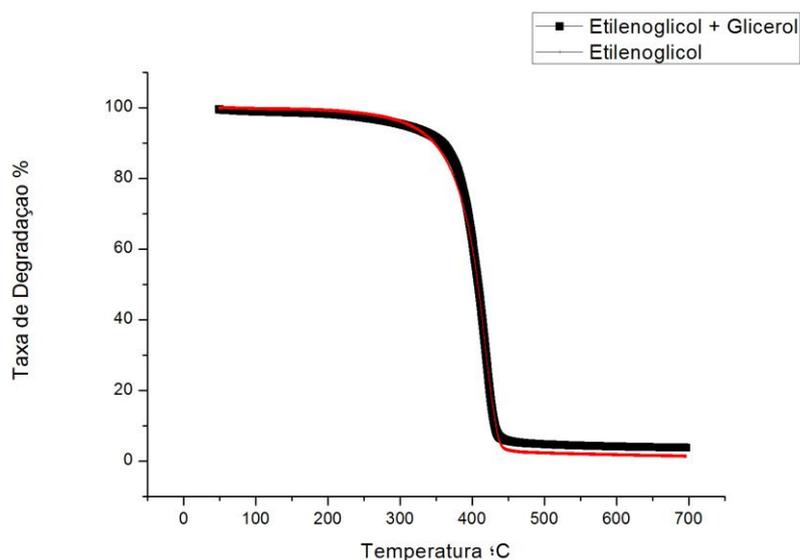


FIG. 3.17: Curvas termogravimétricas comparativas entre o PES e o PES modificado com glicerol.

O 13PPS e o 13PPS modificado com glicerol apresentaram comportamentos similares para a perda de massa, como mostra a FIG. 3.18. A FIG. 3.19 mostra que o 12PPS e o 12PPS modificado com glicerol também apresentaram comportamentos similares.

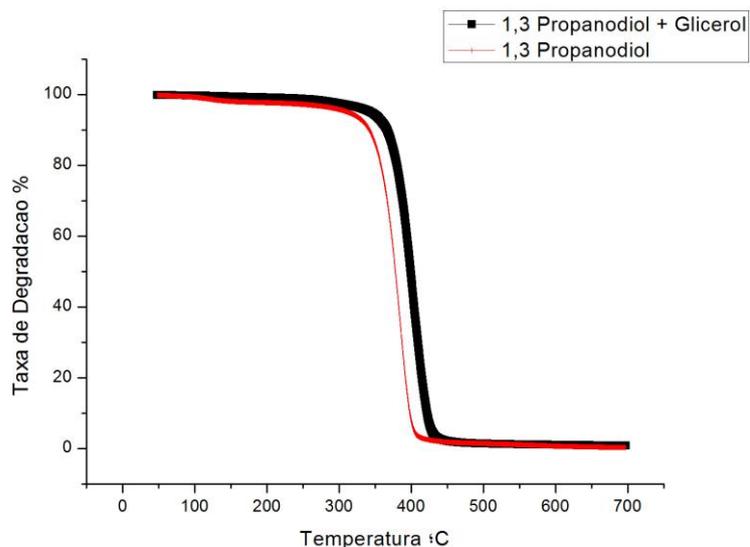


FIG. 3.18: Curvas termogravimétricas comparativas entre o 13PPS e o 13PPS modificado com glicerol.

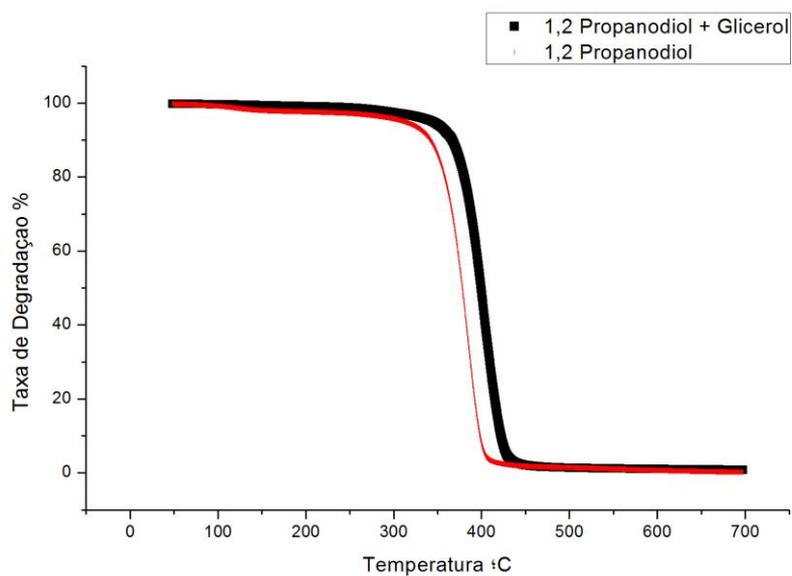


FIG. 3.19: Curvas termogravimétricas comparativas entre o 12PPS e o 12PPS modificado com glicerol.

A adição de uretano não muda os termogramas, como mostra a FIG. 3.20. Contudo, verifica-se que os polímeros com uretano apresentam temperatura máxima de degradação em temperaturas um pouco mais baixas.

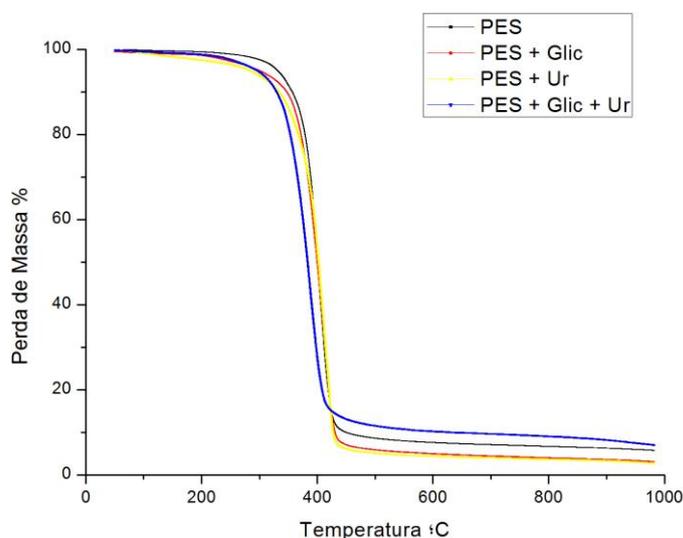


FIG. 3.20: Curvas termogravimétricas comparativas do PES com diferentes formulações.

Nas FIG. 3.21 e FIG. 3.22, os termogramas do PDES e do PIS modificado com uretano mostram maiores temperaturas de degradação de maneira que a adição do uretano tornou o material mais estável. No caso do PIS e PDES, o efeito observado é associado ao aumento de massa molar e à reticulação, dado que os materiais originais são menos estáveis que aqueles obtidos com diálcoois de massa molar mais baixa.

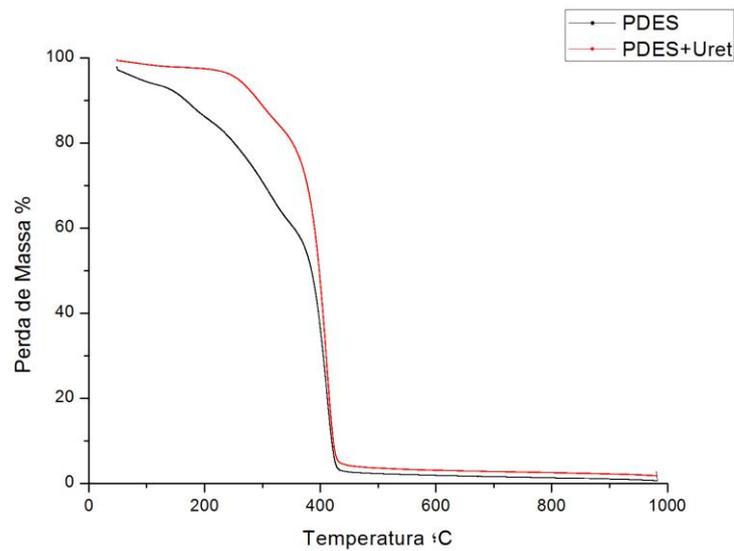


FIG. 3.21: Curvas termogravimétricas comparativas do PDES e do PDES modificado com uretano.

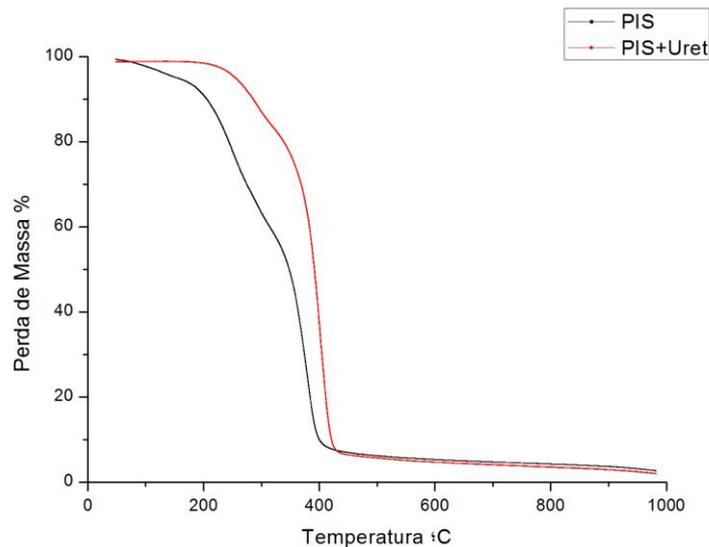


FIG. 3.22: Curvas termogravimétricas comparativas do PIS e do PIS modificado com uretano.

A FIG. 3.23 mostra todos os termogramas dos polímeros produzidos e antes da adição do oxidante. A estabilidade térmica de cada amostra pode ser comparada em termos das faixas de temperaturas de degradação apresentadas. Vê-se que os comportamentos são muitos similares, com exceção dos materiais baseados em PIS e PDES, que são menos estáveis.

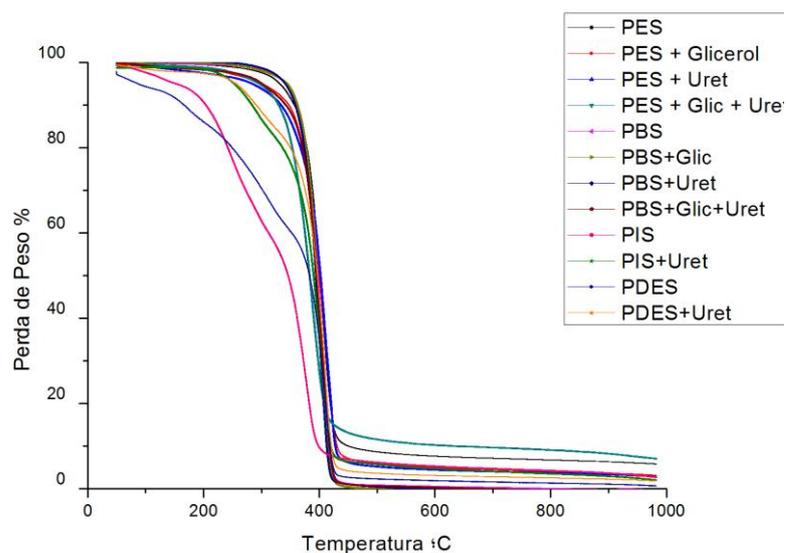


FIG. 3.23: Curvas termogravimétricas comparativas dos diferentes polímeros estudados.

Com relação às informações apresentadas, os polímeros sintetizados apresentaram temperaturas de degradação apropriadas para a utilização como propelentes. Com exceção dos materiais preparados à base de PIS e PDES. As temperaturas de degradação ao redor de 400 °C permitem manipulação segura e garantem a queima nas condições usuais de combustão.

3.7.2. Análises de DSC

Como discutido previamente, a análise de DSC foi feita para prover informações de cunho qualitativo e quantitativo a respeito das mudanças físicas e químicas que envolvem os processos de absorção e liberação de calor ou de mudanças na capacidade calorífica. Nesta etapa são apresentados os valores que representam as transições térmicas das cadeias poliméricas: T_m e T_g . A temperatura de fusão cristalina (T_m) é a temperatura de fusão dos domínios cristalinos de uma amostra de polímero. Já a temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura na qual os domínios amorfos do polímero assumem características do estado vítreo; ou seja, apresentam rigidez, dureza e fragilidade. Quando se atinge a T_g por resfriamento do material, os movimentos de longo alcance das cadeias poliméricas cessam (ODIAN, 2004).

Para os dados obtidos por meio das curvas DSC dos polímeros analisados, foi possível observar como mostrado na TAB. 3.5, a presença de pico endotérmico ao redor de -20 °C e um pico endotérmico ao redor da temperatura de 100 °C. O primeiro pico endotérmico refere-se à transição vítrea, pois nesta temperatura as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade (ou seja, podem sofrer mudanças de conformação). O segundo pico endotérmico é referente à temperatura de fusão.

TAB. 3.5: Dados comparativos dos termogramas de DSC obtidos para os vários polímeros sintetizados

Polímero	Tg (°C)	Tm (°C)
PES	-20,92	87,80
PPS	-35,42	43,87
12PPS	-11,67	-
PBS	37 – 44	108,38
PDES	-34,30	-

Um dado importante a ser levado em consideração se refere ao fato de que os polímeros à base de 12PPS e PDES não apresentaram Tm possuindo aspecto líquido ou viscoso. Isso não impede que esses materiais possuam algum domínio cristalino em sua estrutura. Porém, estes domínios devem ser tão pequenos ou insignificantes que a fusão não pode ser detectada pelo equipamento durante as análises. PU-YOU *et al.* (2014) produziram 12PPS e também detectaram somente a Tg no valor de -12,86 °C. Em outro trabalho, CAO *et al.* (2012) sintetizaram PDES com Tg no valor de -23,1 °C e indicaram a formação de uma morfologia completamente amorfa. Portanto, há alguma similaridade entre os dados obtidos e os já reportados.

Para o propelente GAP, que é o polímero energético mais pesquisado e utilizado entre os novos aditivos para propelentes. SCIAMARELI *et al.* (2009) reportaram Tg bem definida, na temperatura de -49°C. Já PROVATAS (2000), determinou uma Tg equivalente a -45°C para o mesmo propelente. Com relação aos demais propelentes, segundo PROVATAS (2000), os polímeros à base de nitrato de glicidila (PoliGlyn) e 3-nitratometil-3-metil oxetano (PoliNIMMO) apresentam Tg nas temperaturas de -35°C e entre -30 e -35°C, respectivamente. Vê-se, portanto, que as propriedades térmicas dos materiais sintetizados são similares às já reportadas na literatura.

Os polímeros sintetizados PPS e PDES apresentaram Tg muito próxima da dos propelentes PoliGlyn e o PoliNIMMO, porém um pouco mais altas que do GAP. O PBS parece constituir uma alternativa viável para uso como propelente, pois

dados da literatura informam valores de Tg entre -37 e -44 °C, também próximos das Tg's dos polímeros já utilizados.

Para os polímeros PES e 12PPS, foram encontrados valores de Tg mais altos que os das demais matrizes poliméricas. De acordo com CLEMENTE *et al.* (2014), como o material utilizado no propelente sólido deve ser exposto a baixas temperaturas durante a trajetória de vôo do motor foguete, essas temperaturas não devem ser muito inferiores à Tg do polímero que constitui o binder, para que os esforços mecânicos não resultem em falha catastrófica do grão. Caso contrário, o polímero pode se tornar rígido e quebradiço, o que pode levar à explosão do motor. Com isso, verifica-se que o PES e o 12PPS, pelo critério da análise de DSC, podem ser menos viáveis para uso nas formulações de propelentes de forma isolada devido à mais alta temperatura de transição vítrea apresentada.

3.7.3. Análises de FTIR

Os espectros de infravermelho obtidos para todos os produtos em cada uma das reações mostram a presença de ligações do tipo éster, como observado pelo surgimento de uma banda de vibração do grupo C=O de ésteres a 1750 cm⁻¹ a 1734 cm⁻¹, conjugada com a banda do grupo C=O de ácido carboxílico a 1730 cm⁻¹ a 1700 cm⁻¹, como mostra a FIG. 3.24.

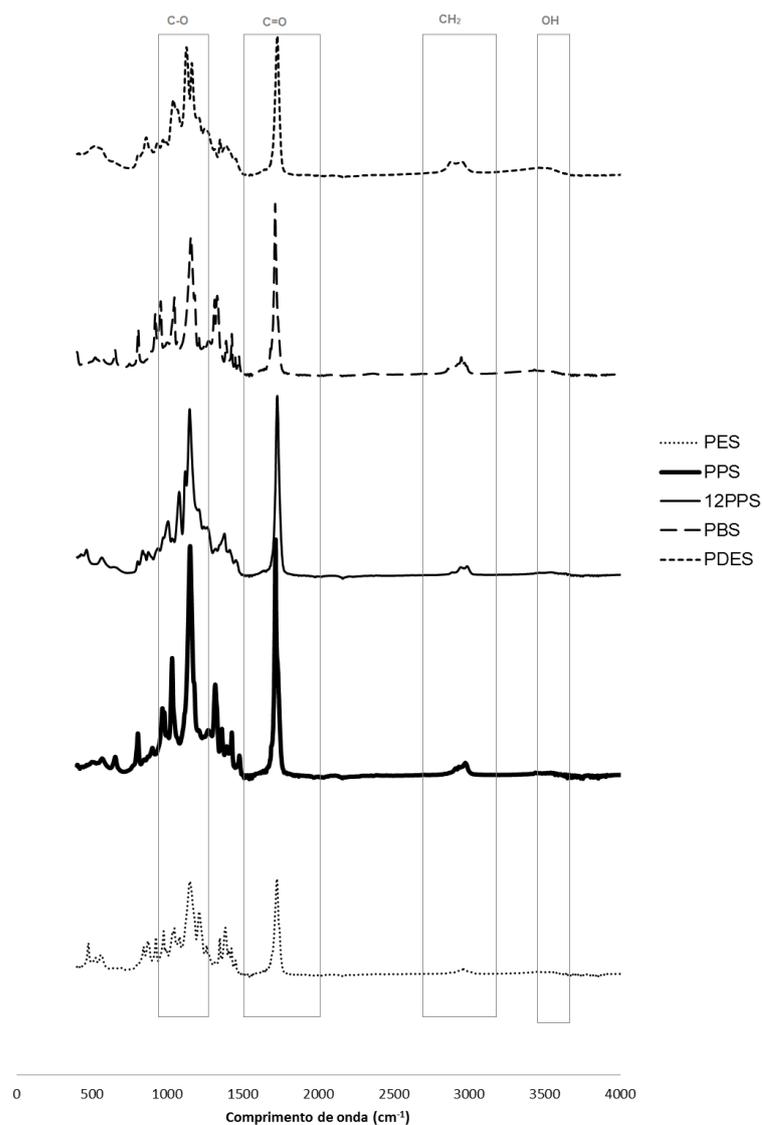


FIG. 3.24: Espectros de FTIR dos polímeros sintetizados.

Para verificar se a reação realizada resultou na formação de um polímero, algumas características estruturais devem ser observadas no espectrograma de FTIR. Uma dessas estruturas a ser verificada é a presença do grupo (C-O) do grupo éster bastante evidente nos polímeros sintetizados. Também é importante citar a presença dos grupamentos CH₂ (2960 cm^{-1} a 2850 cm^{-1}) e OH (3640 cm^{-1} a 3610 cm^{-1}). A presença de hidroxilas pode representar baixa conversão dos reagentes, enquanto a presença do grupo CH₂ está associada à estrutura dos monômeros. A FIG. 3.25 apresenta o espectrograma do ácido succínico, em que ocorre a presença do pico característico de CH₂ no número de onda de 2931,1 cm^{-1} . Baseado nos espectros de FTIR dos polímeros é possível deduzir que a reação de polimerização

ocorreu de forma efetiva e que a ausência de sinais relevantes na região do grupo OH.

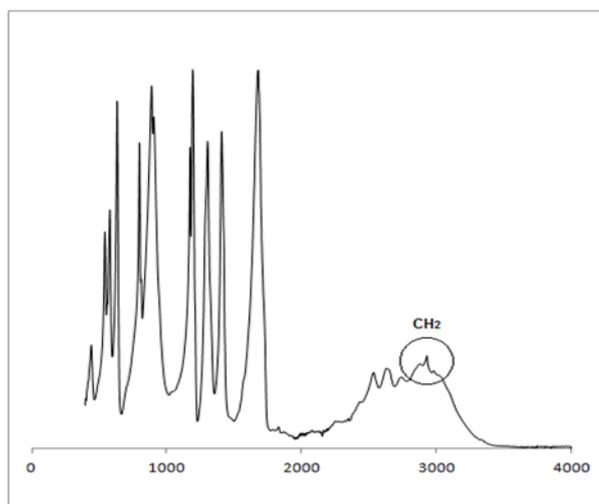


FIG. 3.25: Espectro de FTIR do ácido succínico (FONTE: PALMA, 2015)

3.7.4. Análise de MALDI TOF MS

A análise de MALDI TOF MS dos polímeros tornou possível confirmar a alta massa molar do material, bem como determinar os grupos terminais e a unidade de repetição. Embora a altura do pico (ou área) seja indicação da abundância relativa de determinado peso molecular, diferentes espécies moleculares podem ionizar com eficiência distinta, não fornecendo uma indicação absoluta da polidispersão (M_w/M_n). Este fato pode ser comparado à obtenção de peso molecular por GPC, quando se usa uma curva de calibração construída com polímeros diferentes da amostra, fornecendo resultado não absoluto. A análise foi realizada com dois objetivos: o primeiro era confirmar a produção de massas molares altas nas amostras, tendo em vista que isso não foi possível de forma absoluta nos testes de GPC; o segundo era verificar a existência da estrutura de repetição, o que caracteriza uma polimerização com êxito. Ambos os objetivos foram alcançados com sucesso.

A FIG. 3.26 mostra o registro do espectro MALDI TOF MS do polímero PES, que é qualitativamente diferente do polímero adicionado a glicerol, como mostra a FIG. 3.27. A FIG.3.26 mostra a ocorrência de moléculas com massa molar igual a pelo menos 2500 Da, com picos de repetição de 28 Da, relativas ao segmento

etilênico ($\text{CH}_2 - \text{CH}_2$), 16 Da, relativos ao OH terminal e de 100 Da, relativos ao grupamentos succinato. A introdução do glicerol forma os espectros de MALDI TOF MS mais complexos, por conta das múltiplas possibilidades de reação com o glicerol.

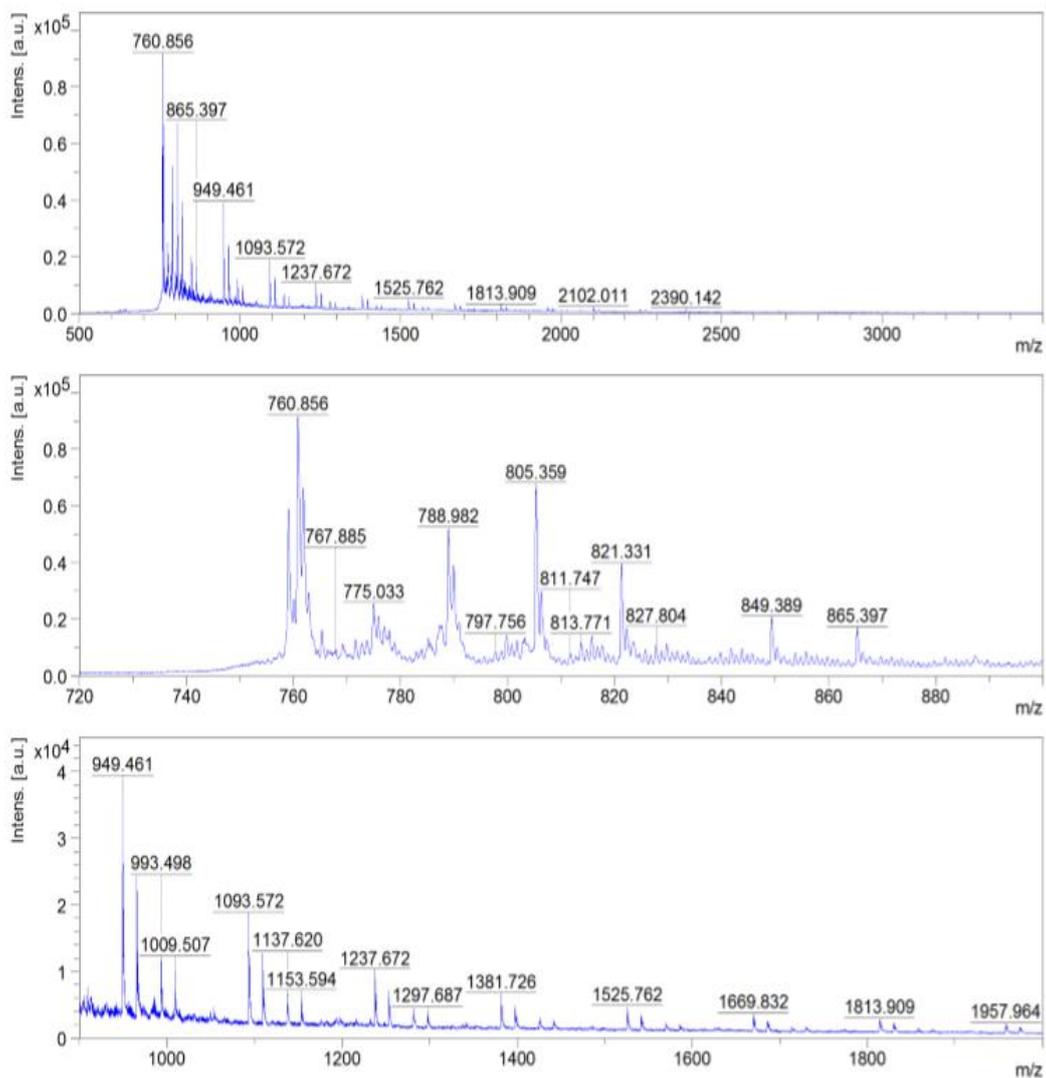


FIG. 3.26: Espectro de MALDI TOF MS do PES

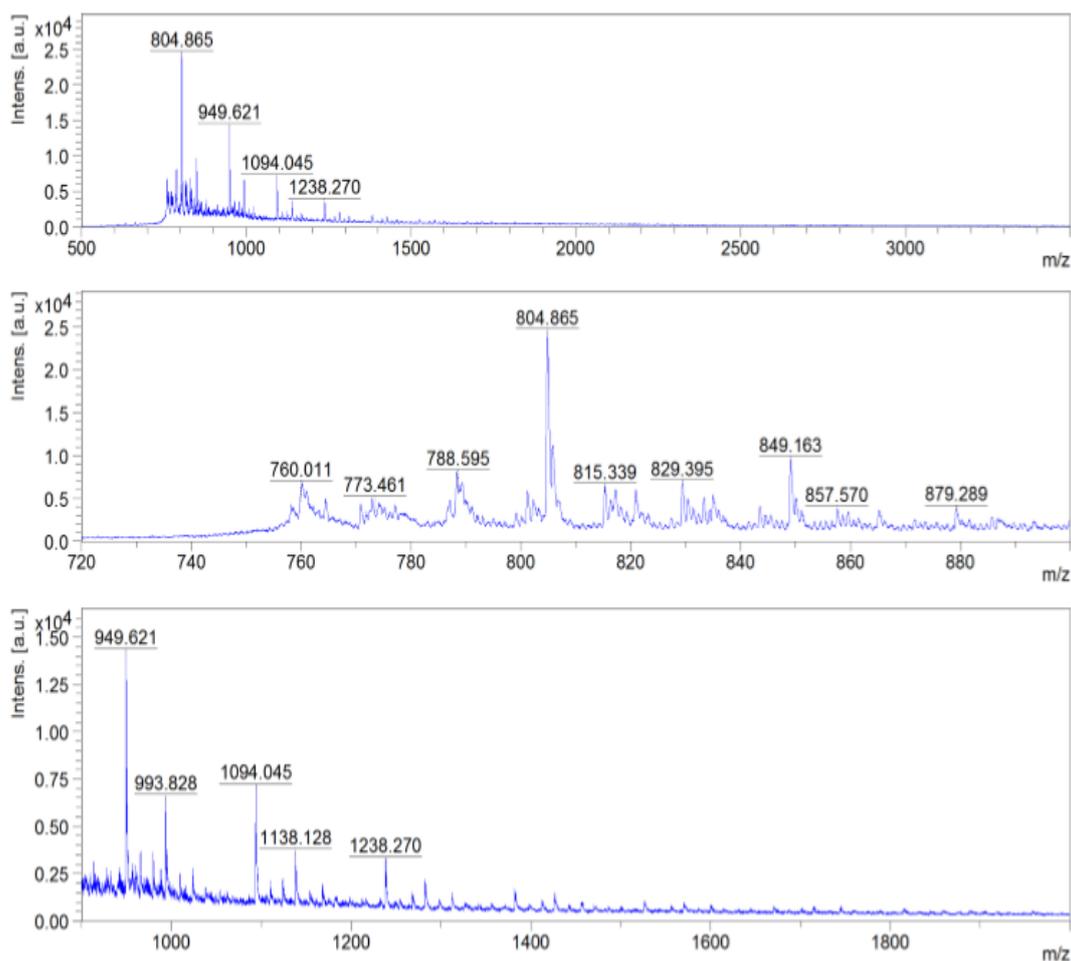


FIG. 3.27: Espectro de MALDI TOF MS do PES modificado com glicerol

A FIG. 3.28 apresenta o espectro de MALDI TOF MS do PES com os respectivos intervalos de picos. A imagem extraída do equipamento torna possível o reconhecimento de alguns grupos funcionais da polimerização como o intervalo de 172 g/mol, que equivale ao mero global da cadeia. De forma geral, a presença de um salto bem definido de massas molares indica que uma única etapa de reação controla o crescimento da cadeia polimérica.

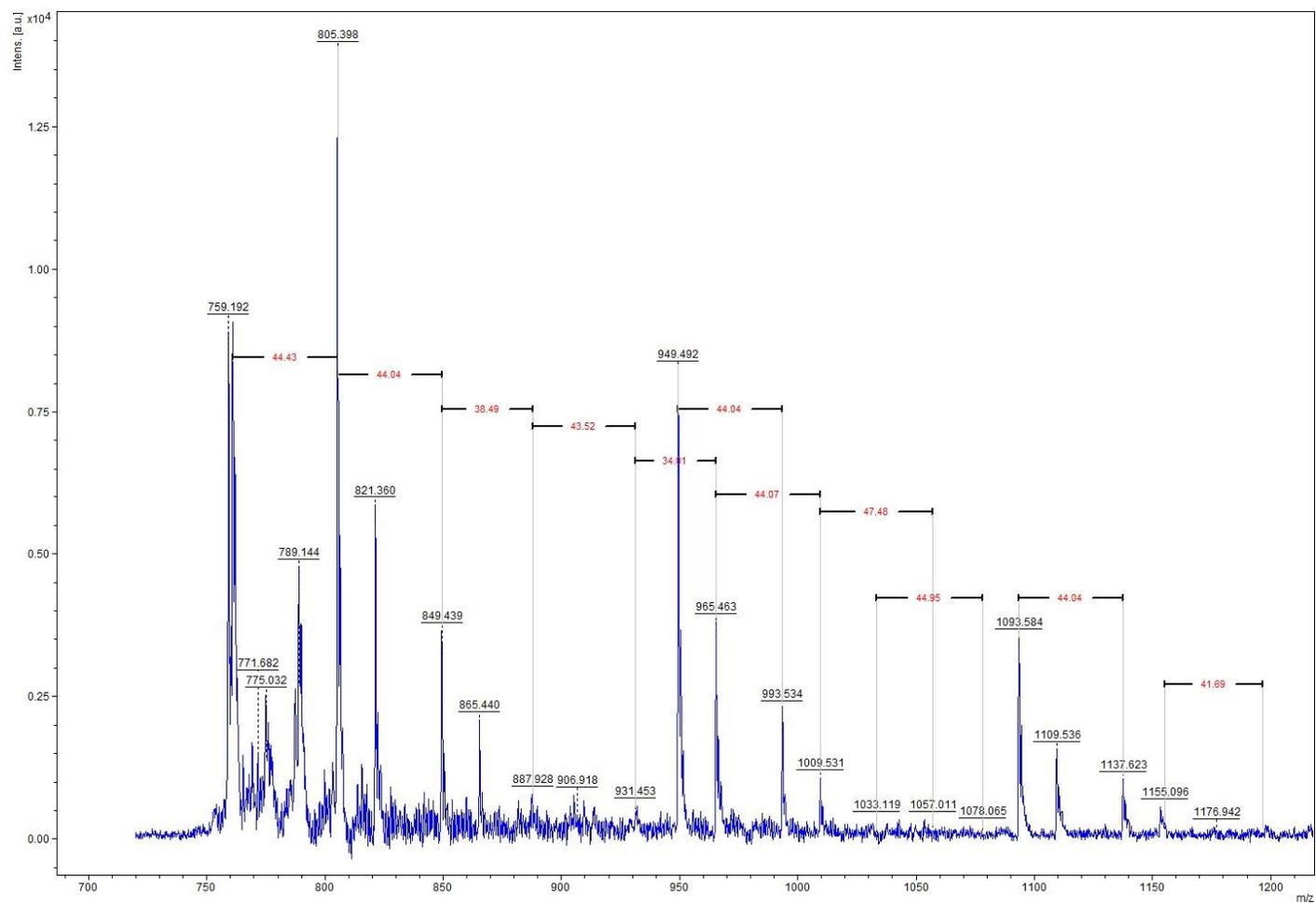


FIG. 3.28: Análise dos intervalos de picos do espectro de MALDI TOF MS do PES

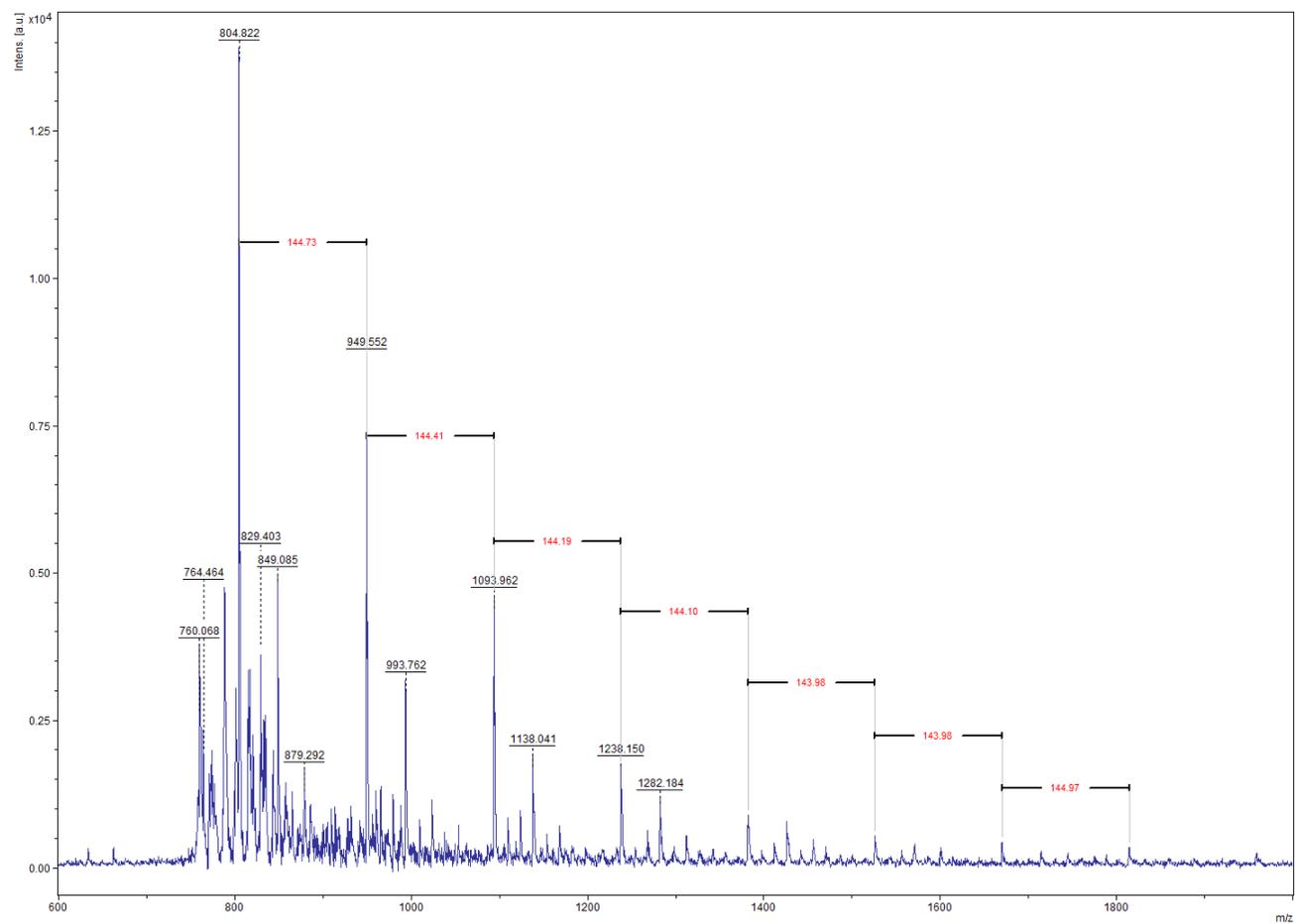


FIG. 3.29: Análise dos intervalos de picos do espectro de MALDI TOF MS do PES modificado com glicerol

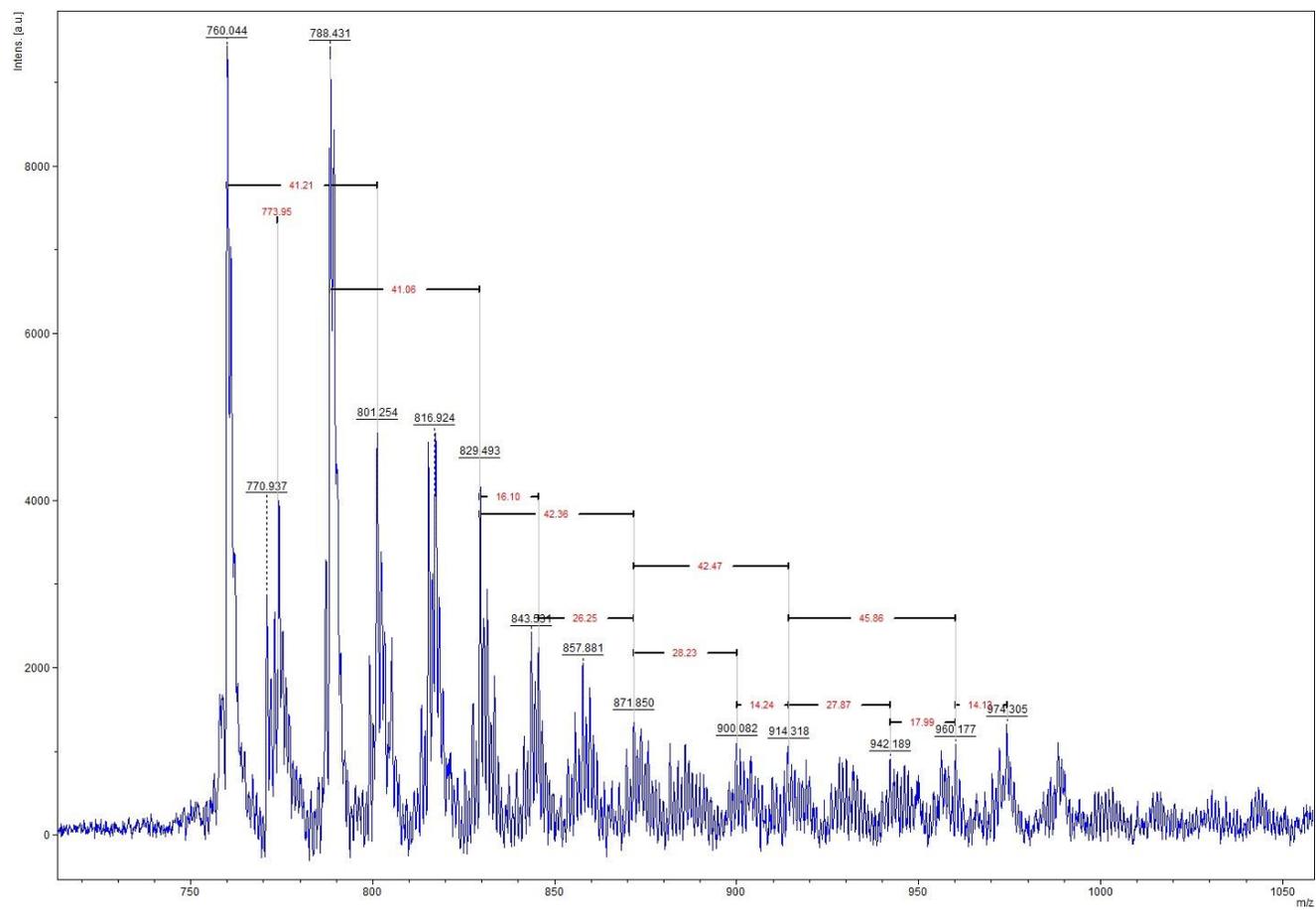


FIG. 3.30: Análise dos intervalos de picos do espectro de MALDI TOF MS do PBS

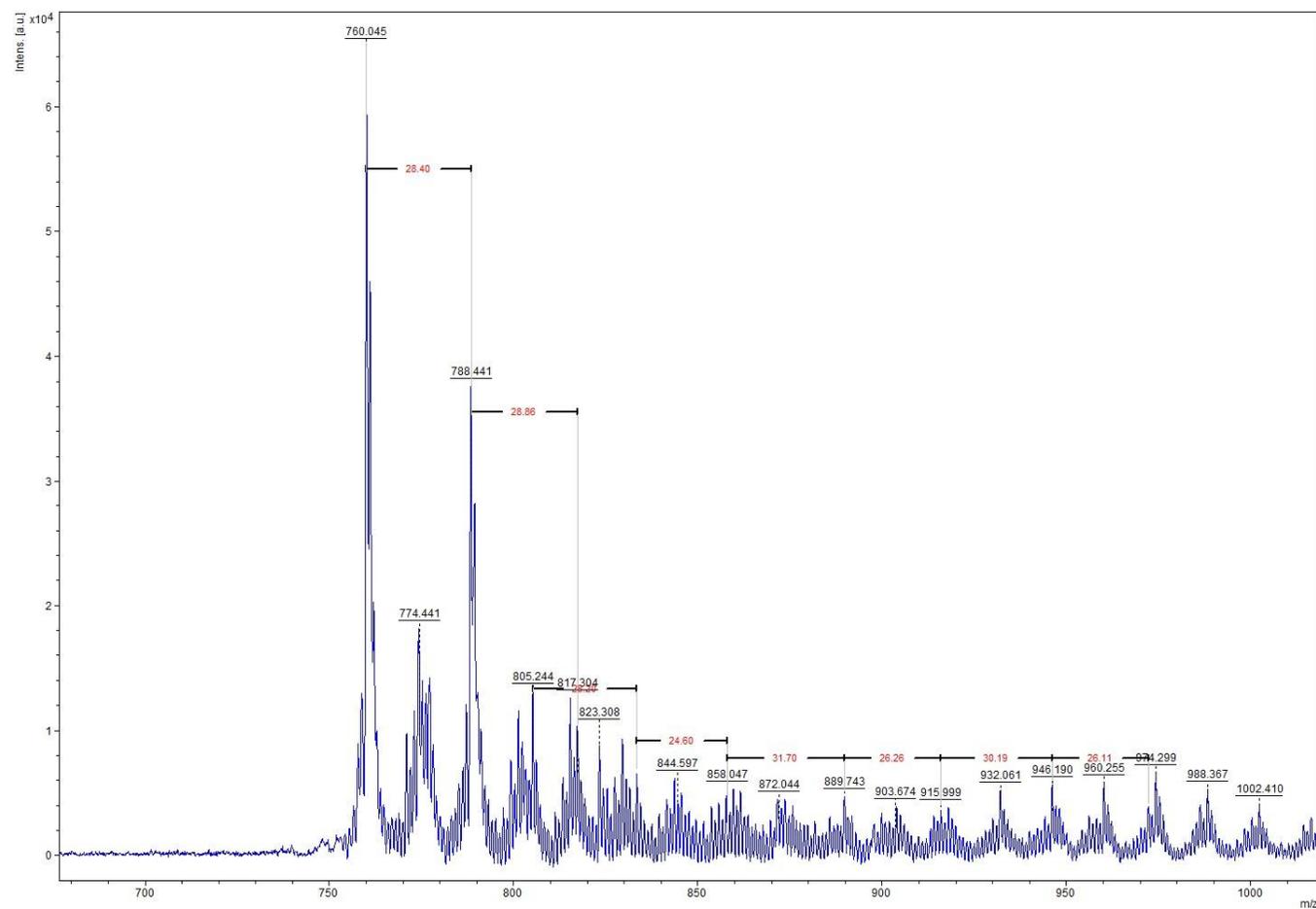


FIG. 3.31: Análise dos intervalos de picos do espectro de MALDI TOF MS do PBS modificado com glicerol

A TAB. 3.6 relata todos os intervalos quantitativamente encontrados para os polímeros analisados. Pode-se concluir das análises de MALDI TOF MS que os materiais produzidos têm a estrutura polimérica e que o glicerol torna a estrutura mais complexa, confirmando de forma indireta a ocorrência de reticulação.

TAB. 3.6: Intervalos quantitativos nos espectros de MALDI TOF MS para os polímeros analisados.

Polímeros	Intervalo (g/mol)
PES	757,368 - 2390,142
PES + Glicerol	760,011 - 1282,326
PBS	758,197 – 845,598
PBS + Glicerol	578,049 – 1002,410
13 PPS	758,471 – 2786,402
13 PPS + Glicerol	760,034 – 1002,402
12 PPS	646,509 – 2944,297
12 PPS + Glicerol	705,388 – 2070,349

3.7.5. Análise de GPC

A cromatografia de permeação em gel é um método relativo padrão para a caracterização de polímeros. Dados experimentais do cromatograma de eluição são convertidos em uma curva de distribuição de massas molares com auxílio de uma curva de calibração. O perfil da curva de eluição é determinado pela distribuição de massa molecular do polímero, (SCHRODER, MULLER & ARDNT, 1989), como ilustrado na FIG. 3.32.

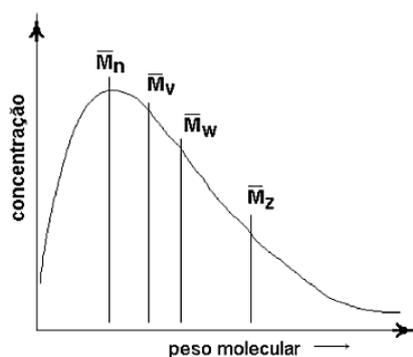


FIG. 3.32: Distribuição de massas molares de uma amostra polimérica e as principais médias (LUCAS, SOARES & MONTEIRO, 2001).

A partir da distribuição de massas molares é possível calcular as massas molares médias. A massa molar numérica média (M_n) é ponderada dividida pelo número total de cadeias. A massa molar ponderal média (M_w) é ponderada pela massa de cada fração da mistura. A massa molar viscosimétrica média (M_v) é ponderada pela viscosidade de soluções poliméricas diluídas da fração. A massa molar Z - média (M_z) é ponderada pelo segundo momento de distribuição (JUNIOR, 2006).

Foi necessário utilizar um polímero padrão para a obtenção das massas molares por meio das análises GPC. Essas massas molares foram utilizadas para montar uma curva de calibração. Durante a realização dos testes, o padrão disponível era o PMMA poli (metacrilato de metila), PALMAS (2015).

Visando a uma comparação mais objetiva e menos dependente da visualização das curvas, todos os resultados de GPC adquiridos foram normalizados, usando como referência (PALMA, 2015). Com base nas análises realizadas com o polímero PES, PES modificado com glicerol, PES modificado com adição de uretano e PES com adição de uretano e glicerol, foram possível avaliar as curvas normalizadas de massa molar de cada polímero, mostrado na FIG. 3.33.

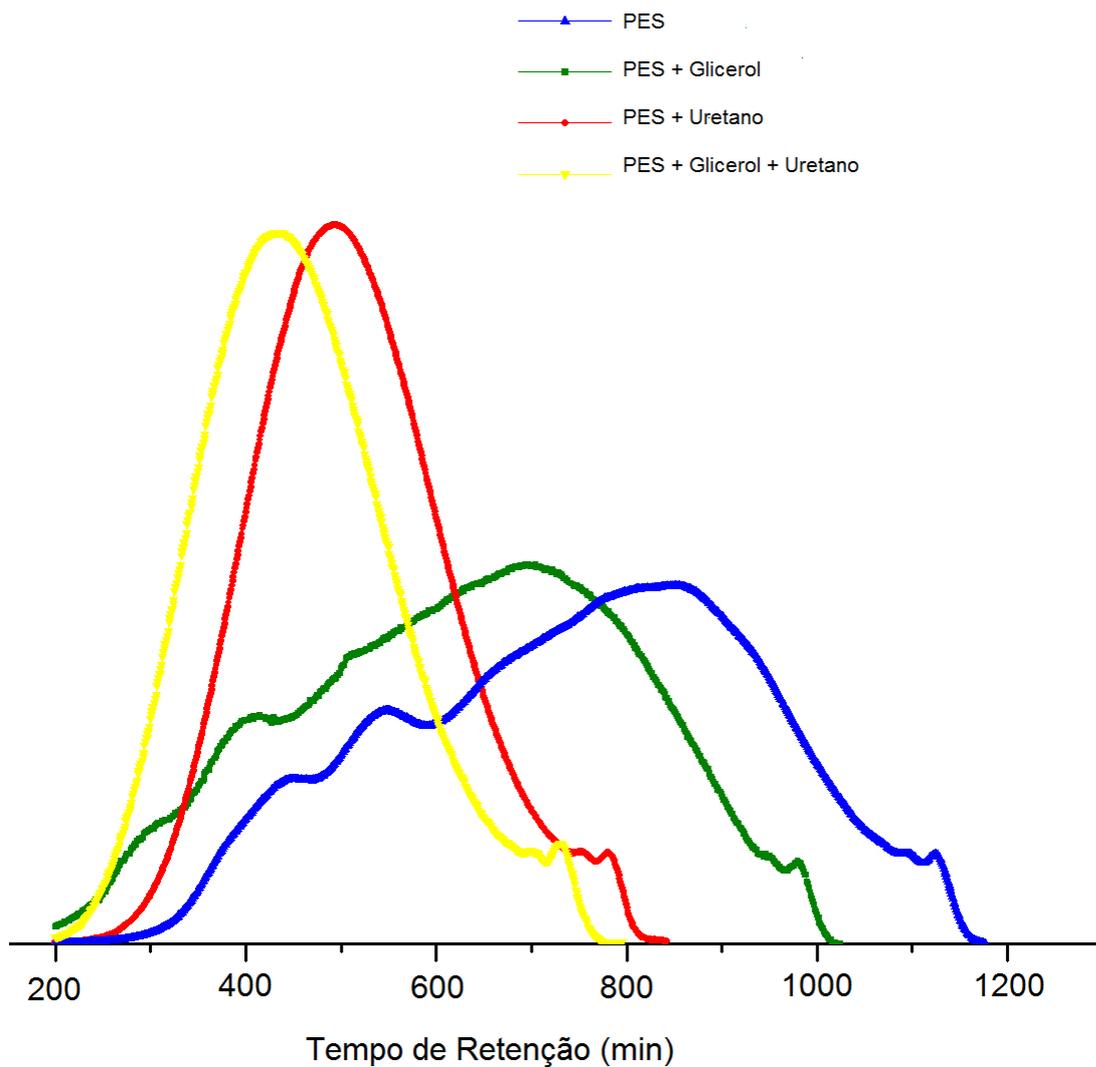


FIG. 3.33: Comparativo das curvas de GPC de amostras de PES sintetizadas.

Observando a FIG. 3.33, percebe-se que a adição de glicerol e uretano provoca acréscimo na média dos pesos moleculares, o que confirma o efeito de cadeia e de reticulação. Portanto, o aumento da viscosidade observado nesses sistemas pode ser atribuído ao aumento de massa molar.

A FIG. 3.34 apresenta um comparativo entre os cromatogramas de GPC dos polímeros de glicerol ou uretano preparados sem adições. PES, PBS, 13PPS e 12PPS.

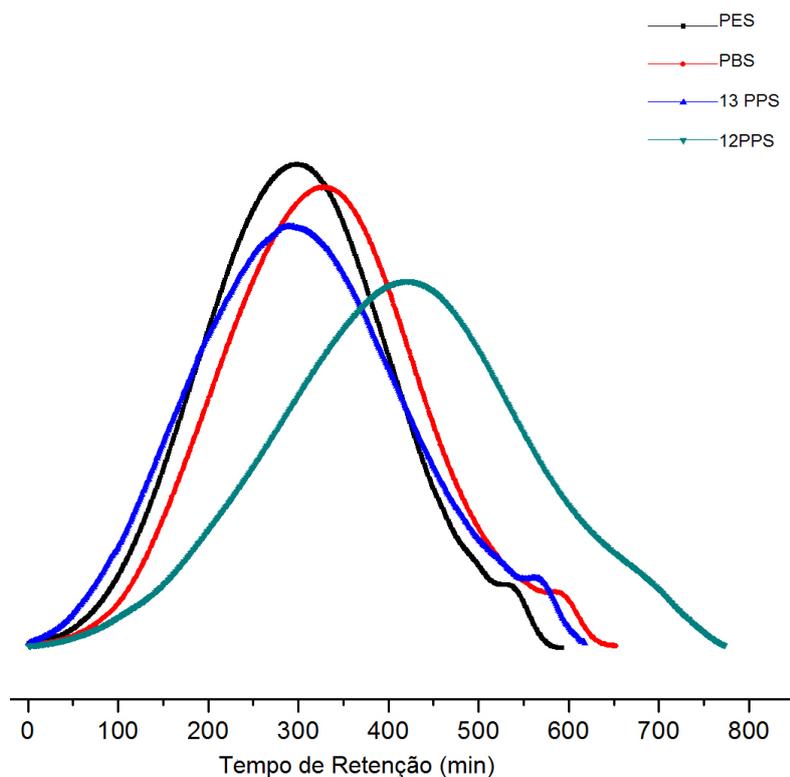


FIG. 3.34: Comparativo das curvas de GPC de amostras dos polímeros sintetizados.

A FIG. 3.35 apresenta curvas de GPC de amostras dos polímeros produzidos e modificados com glicerol. Vê-se que a adição de glicerol, causa em todos os casos um deslocamento das curvas para menores tempos de eluição, confirmando o aumento de massa molar e reticulação.

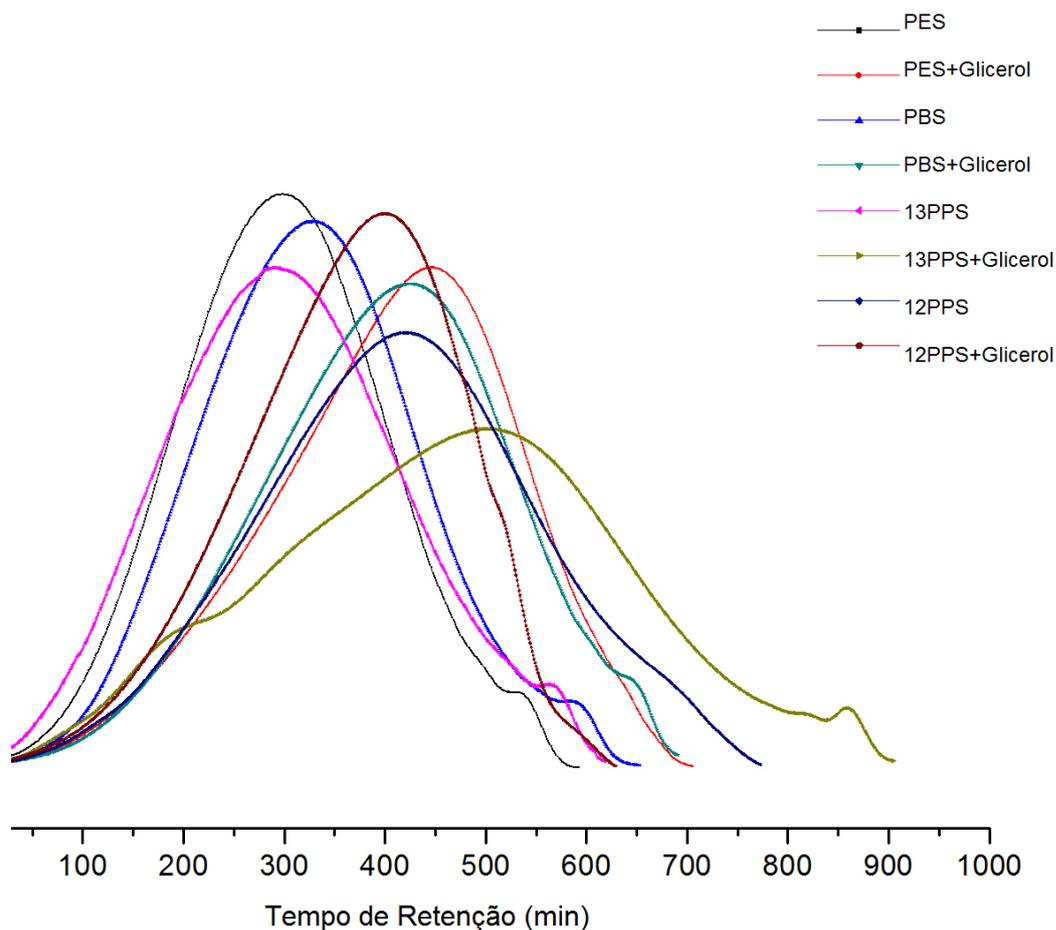


FIG. 3.35: Comparativo das curvas de GPC de amostras dos polímeros sintetizados e modificados com glicerol.

Foi feito um estudo cinético da reação para avaliar o acréscimo de massa molar com a adição de uretano na polimerização. Foi possível verificar o aumento da massa molar no polímero PES, como mostrado na ver FIG. 3.36. O último acréscimo de uretano é desnecessário, por não aumentar a massa no pequeno tempo de exposição ao aquecimento.

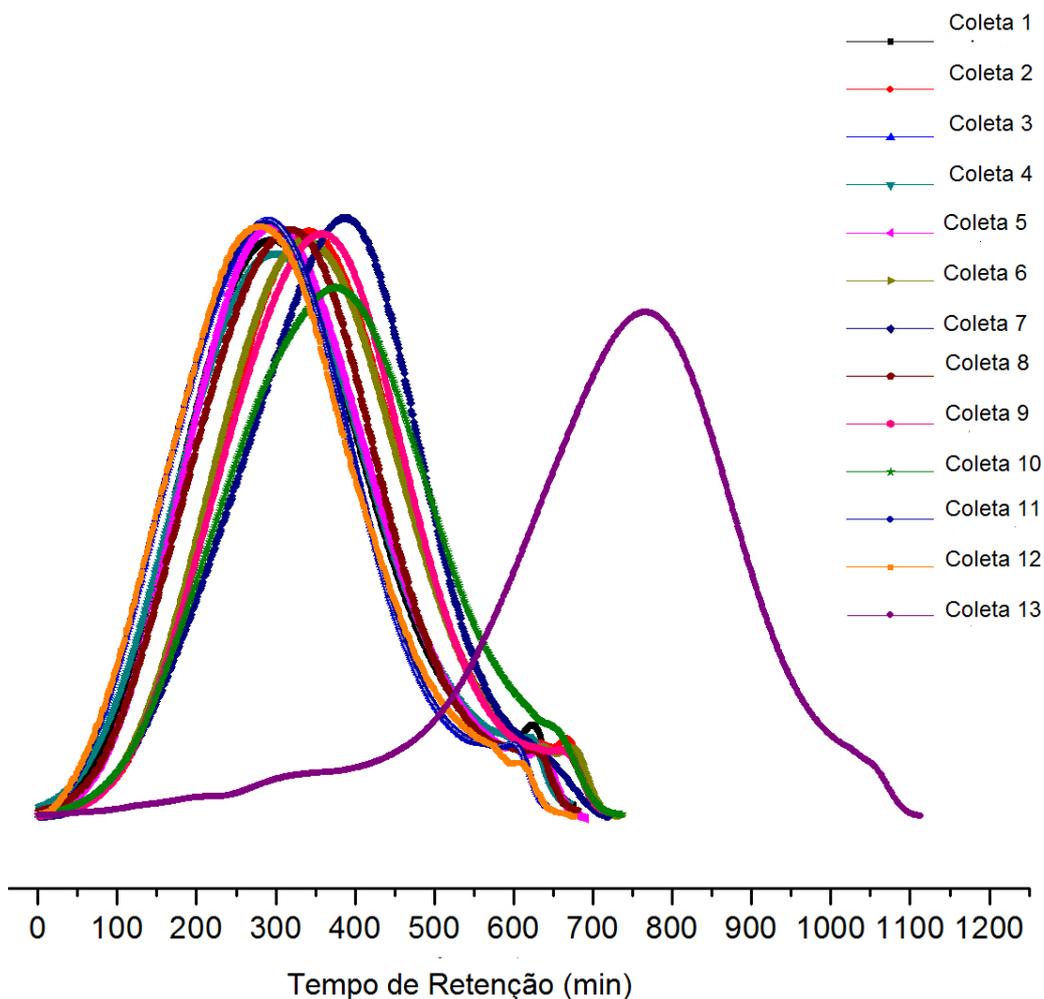


FIG. 3.36: Comparativo das curvas de GPC de amostras de PES modificados com uretano.

Assim como no caso anterior, foi também realizado um estudo cinético da reação de PES modificado com glicerol, como mostrado na FIG. 3.37. Vê-se uma vez mais o aumento continuado de massa molar com a adição de glicerol, confirmando o efeito de reticulação pretendido.

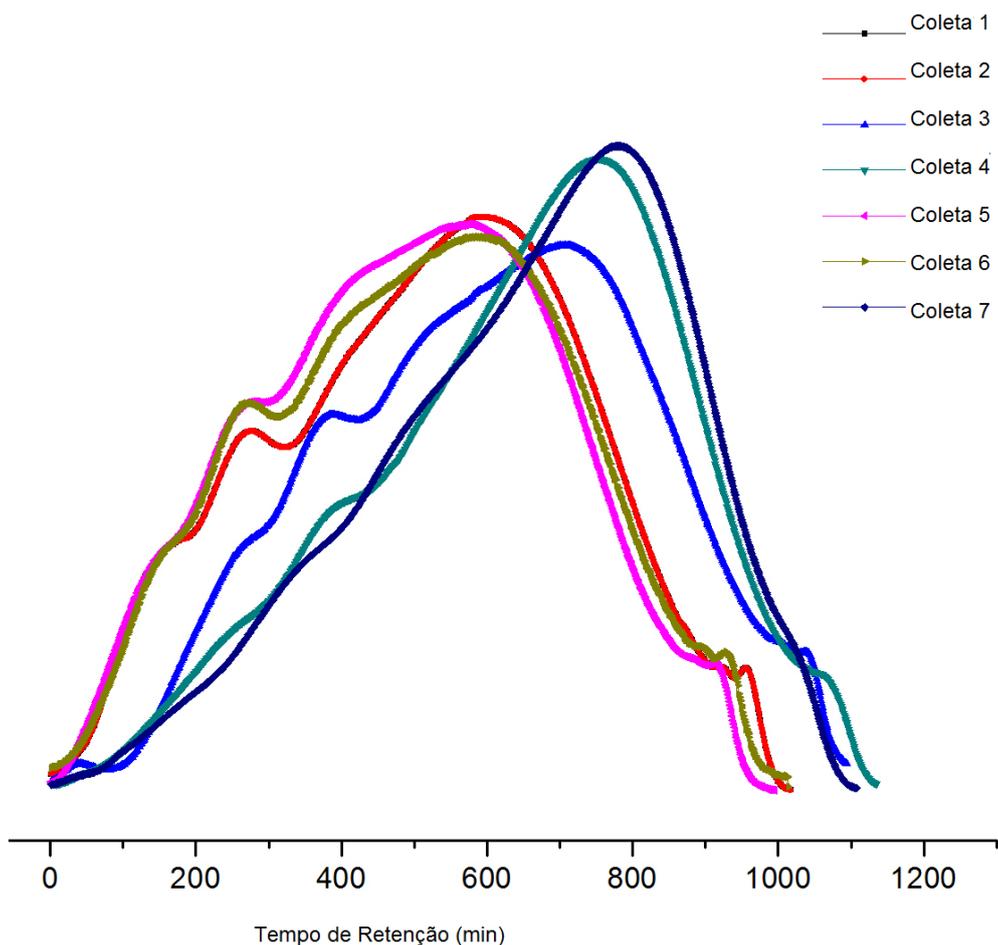


FIG. 3.37: Comparativo das curvas de GPC de amostras de PES modificados com glicerol.

3.7.6. GPC dos Polímeros Irradiados

De acordo com TAVARES (2007), a irradiação produz vários efeitos sobre amostras de polímero, como a cisão das cadeias poliméricas, a criação de radicais livres, a formação de gases e a geração de produtos de baixo peso molecular, com liberação de produtos gasosos e a reticulação da cadeia polimérica. A caracterização dos efeitos da irradiação gama nos polímeros pode ser realizada de várias maneiras, como por intermédio da determinação do peso molecular, pela análise do comportamento mecânico, espectroscopia no infravermelho e da análise microestrutural.

Analisando primeiramente os polímeros irradiados que apresentaram melhor poder de queima, verifica-se que o tempo de retenção foi maior após aplicação de radiação gama, como mostram as FIG 3.38 e FIG 3.39. Isso indica que as massas molares decresceram e que a irradiação provocou cisão parcial das cadeias. A princípio, esse é um efeito indesejado do processo, o que parece não recomendar a aplicação de irradiação na matriz polimérica.

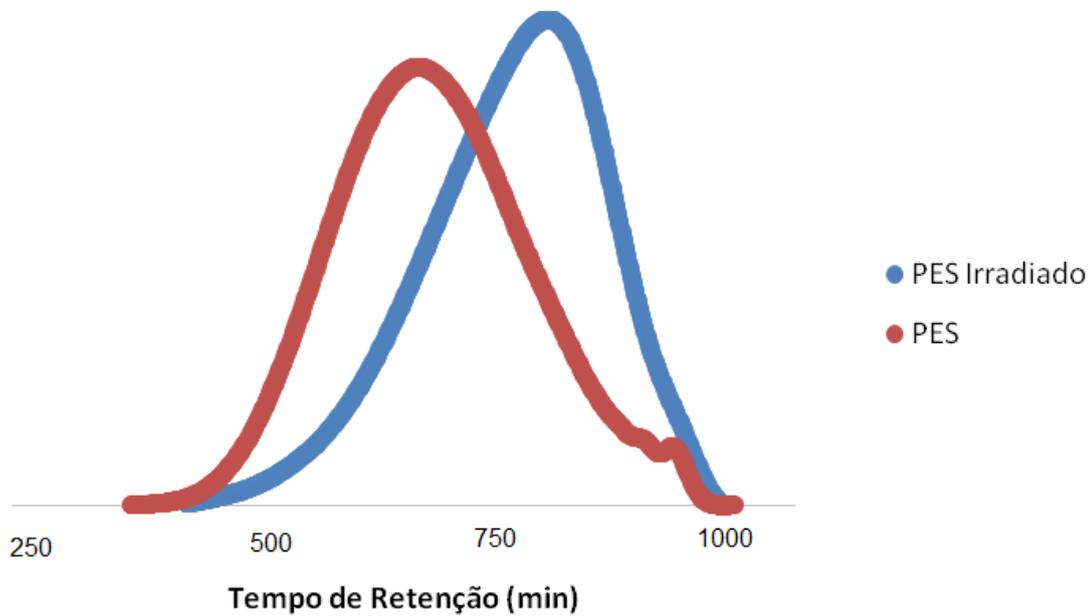


FIG 3.38: Curvas do GPC comparativas do PES antes e após a radiação.

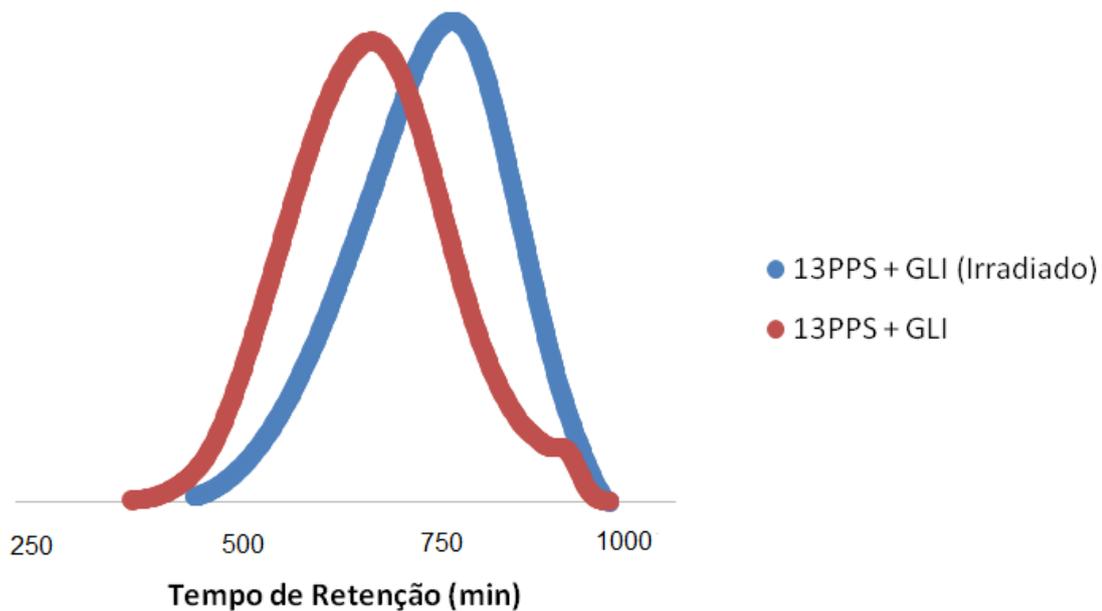


FIG 3.39: Curvas do GPC comparativas do PPS modificado com Glicerol antes e após a radiação.

Verificando o comportamento dos polímeros modificados com as adições de glicerol e uretano, como apresentado nas FIG 3.40 e FIG 3.41, observam-se comportamento similares, com redução das massas molares após a irradiação.

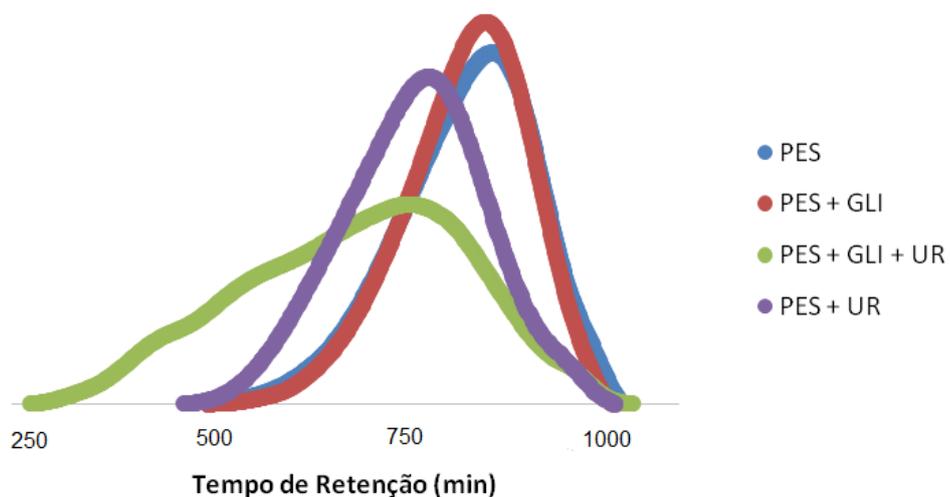


FIG 3.40: Curvas do GPC comparativas do PES com suas diferentes adições e com irradiação de 30 kGy.

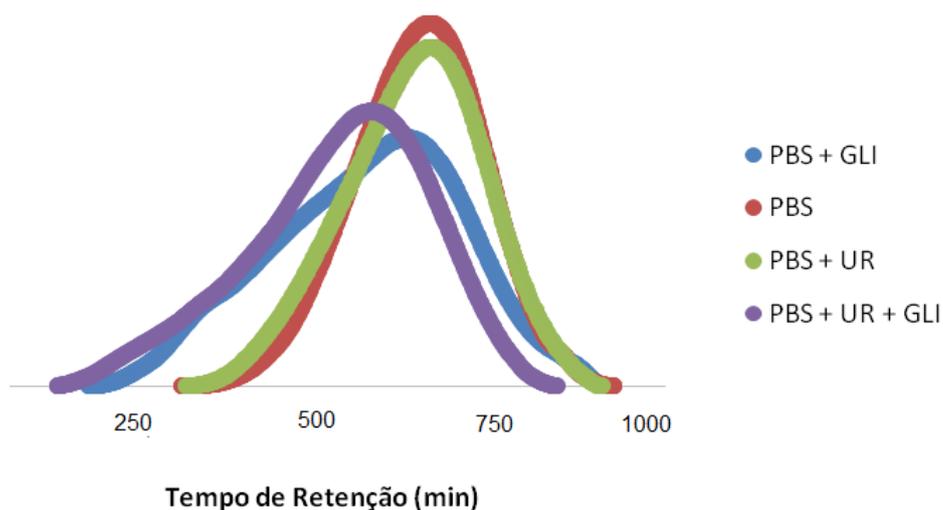


FIG 3.41: Curvas do GPC comparativas do PBS com suas diferentes adições e com irradiação de 10 kGy.

3.7.7. Análise dos materiais usados como polímeros propelentes

- Análises da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os polímeros sintetizados PPS, PBS e PDES apresentam a Tg muito próxima da Tg dos propelentes PoliGlyn e o PoliNIMMO, porém um pouco mais alta que a Tg do GAP, mostrando características próximas das dos polímeros em utilização. Já nos polímeros PES e 12PPS, foram encontrados valores de Tg mais altos que os das matrizes poliméricas usuais. De acordo com CLEMENTE *et al.* (2014), como o material utilizado no propelente sólido deve ser exposto a baixas temperaturas durante a trajetória de vôo do motor foguete, essas temperaturas não devem ser inferiores à Tg do polímero que constitui o binder (combustível ou propelente sólido), para que os esforços mecânicos não resultem em falha catastrófica do grão. Caso contrário, o polímero pode se tornar rígido e quebradiço, o que pode levar à explosão do motor. Assim, verifica-se que o PES e o 12PPS, pelo critério da análise de DSC, teriam uso inviável nas formulações de propelentes, devido à alta temperatura de transição vítrea apresentada.

- Análises da Termogravimetria (TG)

Com relação às informações apresentadas, os polímeros sintetizados apresentaram temperaturas de degradação superiores às das matrizes poliméricas usuais, maior estabilidade térmica na degradação, característica bastante importante para a utilização de um material como constituinte de propelentes.

Com base no conjunto de dados obtidos, há incentivos para uso dos materiais sintetizados como constituintes de propelentes.

3.8. Resultados dos Propelentes

3.8.1. Análise do Calorímetro

Com resultados obtidos nas mesmas condições de análises dos propelentes disponíveis no IPqM, foi possível realizar a comparação entre os propelentes produzidos. Na TAB. 3.7 a 3.14 pode-se acompanhar os resultados dos propelentes produzidos com auxílio da metodologia 3 de adição do oxidante; ou seja, na forma líquida, para uma melhor homogeneidade entre os constituintes. Observa-se em todos os casos o aumento do calor de combustão com a redução do teor de oxidante, o que já era esperado. Observa-se ainda a redução do calor de combustão com a reticulação. No entanto, a operação de secagem aumenta significativamente o calor de combustão e reduz as diferenças, indicando que o desempenho é fortemente influenciado pela absorção de água, que deve então ser removido do processo.

TAB. 3.7: Calor de combustão de propelentes fluidos (cal/g)

	PES (cal/g)	PES + Glicerol (cal/g)	PES + Uretano (cal/g)	PES + Glicerol + Uretano (cal/g)
80% AP	1736,10	1678,56	1575,07	1594,03
70% AP	2161,89	2036,64	1837,44	2018,85
60% AP	2675,63	2277,43	2217,71	2091,65
50% AP	2928,81	2600,24	2376,15	2363,63
40% AP	3201,95	3097,94	2966,61	2655,12
30% AP	3385,62	3289,30	3524,70	3339,53

TAB. 3.8: Calor de combustão de propelentes sem umidade (cal/g)

	PES (cal/g)	PES + Glicerol (cal/g)	PES + Uretano (cal/g)	PES + Glicerol + Uretano (cal/g)
80% AP	X	1764,03	1890,43	1693,09
70% AP	2075,51	2021,96	2060,91	2207,19
60% AP	2210,51	2349,19	2240,81	2384,76
50% AP	2633,51	2630,19	2637,34	2785,96
40% AP	3004,82	2877,34	2955,37	3103,50
30% AP	3540,08	2266,77	3281,62	3431,33

TAB. 3.9: Calor de combustão de propelentes brancos (cal/g)

AP (cal/g)	PES (cal/g)	PES + Glicerol (cal/g)	PES + Uretano (cal/g)	PES + Glicerol + Uretano (cal/g)
653,26	4394,31	4462,97	4402,77	4454,93
				(0,5/10)4282,8 9

Duas amostras dos polímeros irradiados com 10KGy apresentaram resultados de combustão satisfatórios, visto que resultaram em valores do calor de combustão próximos aos valores dos propelentes não irradiados, como pode ser visto na TAB. 3.10. No entanto, os valores foram menores que os dos respectivos polímeros não irradiados, confirmando o efeito da irradiação no desempenho do material.

TAB. 3.10: Calor de combustão de propelentes irradiados com 10 kGy (cal/g).

PES (cal/g)	13 PPS + Glicerol (cal/g)
3336,43	4712,22

Os resultados obtidos foram considerados satisfatórios, visto que o propelente formado com a da matriz polimérica com adição de cerca de 70% do AP resultada em calor de combustão de 2000 cal/g, sendo este o menor valor encontrado dentre os propelentes produzidos e analisados.

TAB. 3.11: Calor de combustão de propelentes fluidos (cal/g)

Polímeros	Calor de Combustão (cal/g)
13 PPS	5016,31
13PPS 80%AP	2249,03
13PPS 30%AP	3722,98
13PPS+GLI	4901,55
13PPS+GLI 80%AP	1846,71
13PPS+GLI 30%AP	Não queimou

O calor de explosão foi notável apenas no caso de propelente PES+Glicerol+Uretano com 80 e 70 % de AP, obtendo-se o valor de 1150,47 cal/g. A comparação do calor de explosão para os vários propelentes utilizados é mostrada na TAB. 3.12 e 3.18. É importante observar que o único propelente comercial que queimou na ausência do ar foi a formulação que continha alumínio, o que parece constituir grande vantagem para o produto gerado. A presença do metal justifica os calores de combustão e explosão mais altos para essa mistura.

TAB. 3.12: Composição de diferentes propelentes testados.

	AP	Al	Cr	Matriz Plástica (PBLH)
Propelente 1	68,0	12,0	2,0	18,0
Propelente 2	78,9	X	0,1	21,0
Propelente 3	77,9	X	0,1	22,0
Propelente 4	76,9	X	0,1	23,0

TAB.3.13: Calor de combustão e de explosão dos propelentes utilizados.

	Calor Combustão (cal/g)	Calor Explosão (cal/g)
68%AP/18% PBLH/12%Al/2%Cr	3013,94	1846,53
78,9%AP/21% PBLH/0,1%Cr	2740,37	Não queimou
77,9%AP/22% PBLH/0,1%Cr	2788,14	Não queimou
76,9%AP/23% PBLH/0,1%Cr	2737,91	Não queimou
76,9AP/23,0%PBLH	2632,70	Não queimou
70%AP/PES+gli+ur 30%	2207,19	1150,46
80%/PES+gli+ur 20%	1693,09	1148,71

De acordo com FIGUEIREDO (2012), os valores dos calores de explosão das Bases Simples variam aproximadamente na faixa entre 740 – 880 cal/g; das Bases Duplas na faixa entre 780 – 1240 cal/g; e das Bases Triplas entre 760 – 880 cal/g. Os valores encontrados para os propelentes em análise foram sempre maiores que esses, incentivando o uso desses materiais.

O calor de combustão dos explosivos químicos pode ser descrito como o calor total envolvido quando uma dada quantidade de substância é completamente oxidada numa quantidade excessiva de oxigênio, resultando na formação de dióxido de carbono e água. Os propelentes compósitos, baseados em perclorato de amônia (AP) e sem alumínio, geram pouco fumo, mas geram HCl (ácido clorídrico) e H₂O (vapor), que formam gotículas na nuvem de vapor a temperaturas baixas e em condições de umidade atmosféricas, como mostra a FIG. 3.42. Com alumínio, são largamente usados em mísseis e lançadores espaciais, podendo ser considerados no futuro como indesejáveis (juntamente com o HCl), por conta de problemas ambientais (FIGUEIREDO, 2012).



FIG. 3.42: Resíduo líquido das análises de calor de combustão e calor de explosão.

Na FIG. 3.43 podem ser observadas as pastilhas de amostra de propelentes utilizadas nas análises térmicas e resultado obtido quando a amostra não queima. A FIG. 3.44 apresenta o resultado similar, quando as amostras queimam. A queima completa dos materiais sintetizados constitui outra vantagem dos materiais produzidos.



FIG. 3.43: Amostra sem queima após a análise.



FIG. 3.44: Recipientes utilizados na análise sem resíduos de queima

3.8.2. Análise do MEV dos propelentes formados

A FIG. 3.45 apresenta a análise microscópica das pastilhas de propelentes, para acompanhamento da qualidade da homogeneização obtida após a mistura de matriz polimérica com o oxidante. Vê-se claramente que os grãos de AP não se misturam termodinamicamente ao meio, mas são dispersos de forma mais ou menos regular na matriz polimérica.

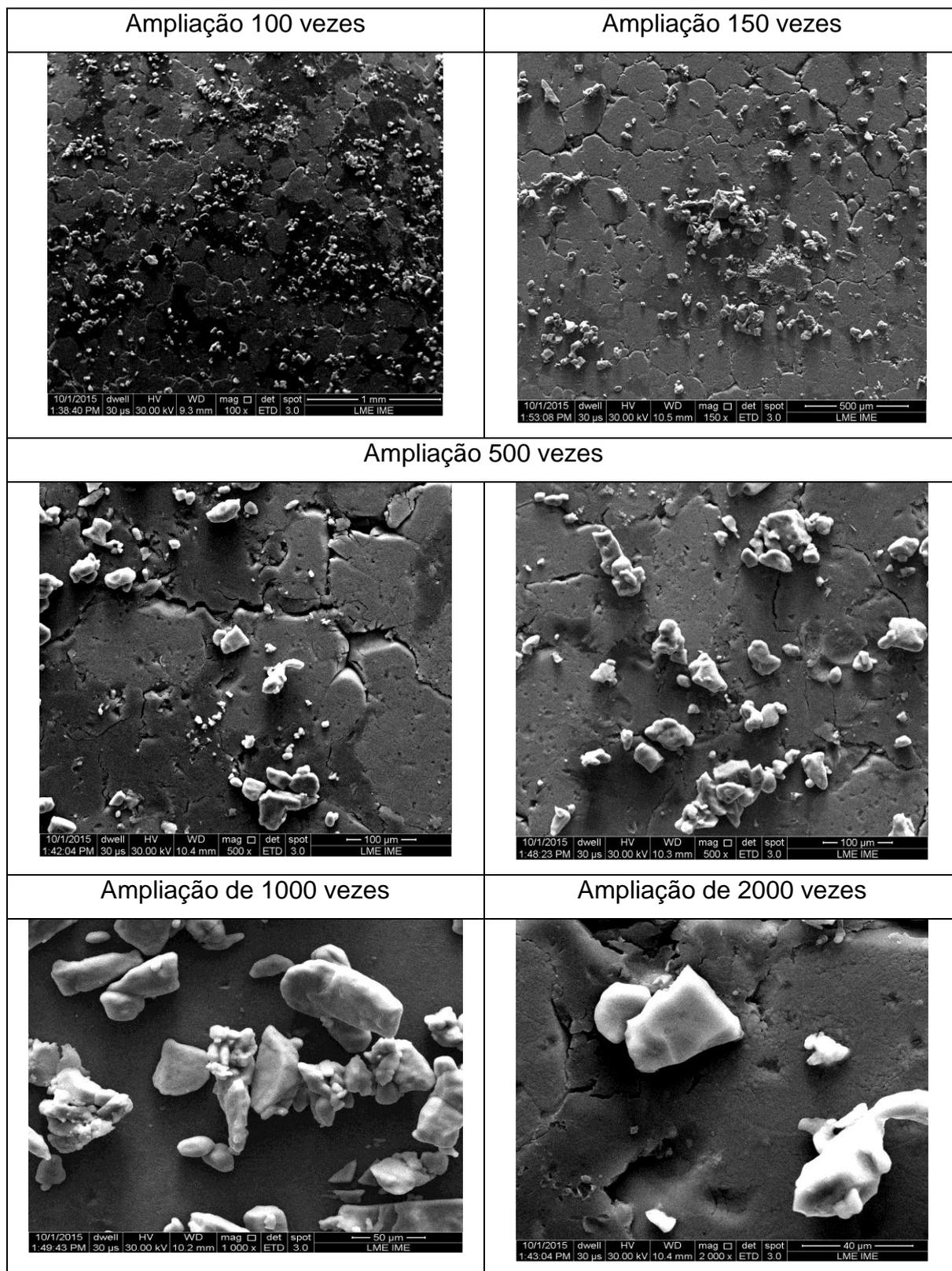


FIG. 3.45 : Análises de MEV de pastilhas do propelente PBS com AP.

Segundo MANEA *et al.* (2014), aglomerados metálicos são formados devido a deficiências no processo de mistura (maceração), tais como a falta de passivação do

alumínio antes do processo de mistura do compósito e a distribuição modal das partículas de AP, com prevalência de grandes diâmetros (200 a 400 μm), o que contribui para o surgimento dos aglomerados devido aos vazios existentes entre as partículas de AP durante o processamento. As amostras de propelente visualizadas no microscópio mostram uma distribuição de partículas de cristais com formatos variados. Pode-se observar na FIG. 3.46 (microscopia óptica) a distribuição modal das partículas de perclorato de amônio de uma determinada amostra de propelente. A imagem permite visualizar a quebra das partículas de AP que ocorre durante o processamento de obtenção do compósito, que é denominado maceração, gerando esta variedade de formatos.



FIG. 3.46: Imagem da amostra de propelente (Fonte: MANEA, *et al.*, 2014).

3.9. Comentários Finais

A partir dos resultados das análises de calor de combustão e calor de explosão, comparada com os resultados dos propelentes comerciais tornou possível verificar a aplicabilidade dos propelentes produzidos em virtude da queima, sendo que os propelentes modificados com glicerol e uretano se destacaram dentre os sintetizados pelos valores de combustão e de explosão encontrados similares aos comerciais.

4. DESENVOLVIMENTO DO VASO PROPULSOR

4.1. Metodologia Experimental

A FIG. 4.1 apresenta o fluxograma esquemático de etapa da síntese dos vasos propulsores. Os ensaios para a fabricação do vaso foram realizados no Laboratório de Fundição e Tratamentos Termomecânicos – SE/4 do Instituto Militar de Engenharia.

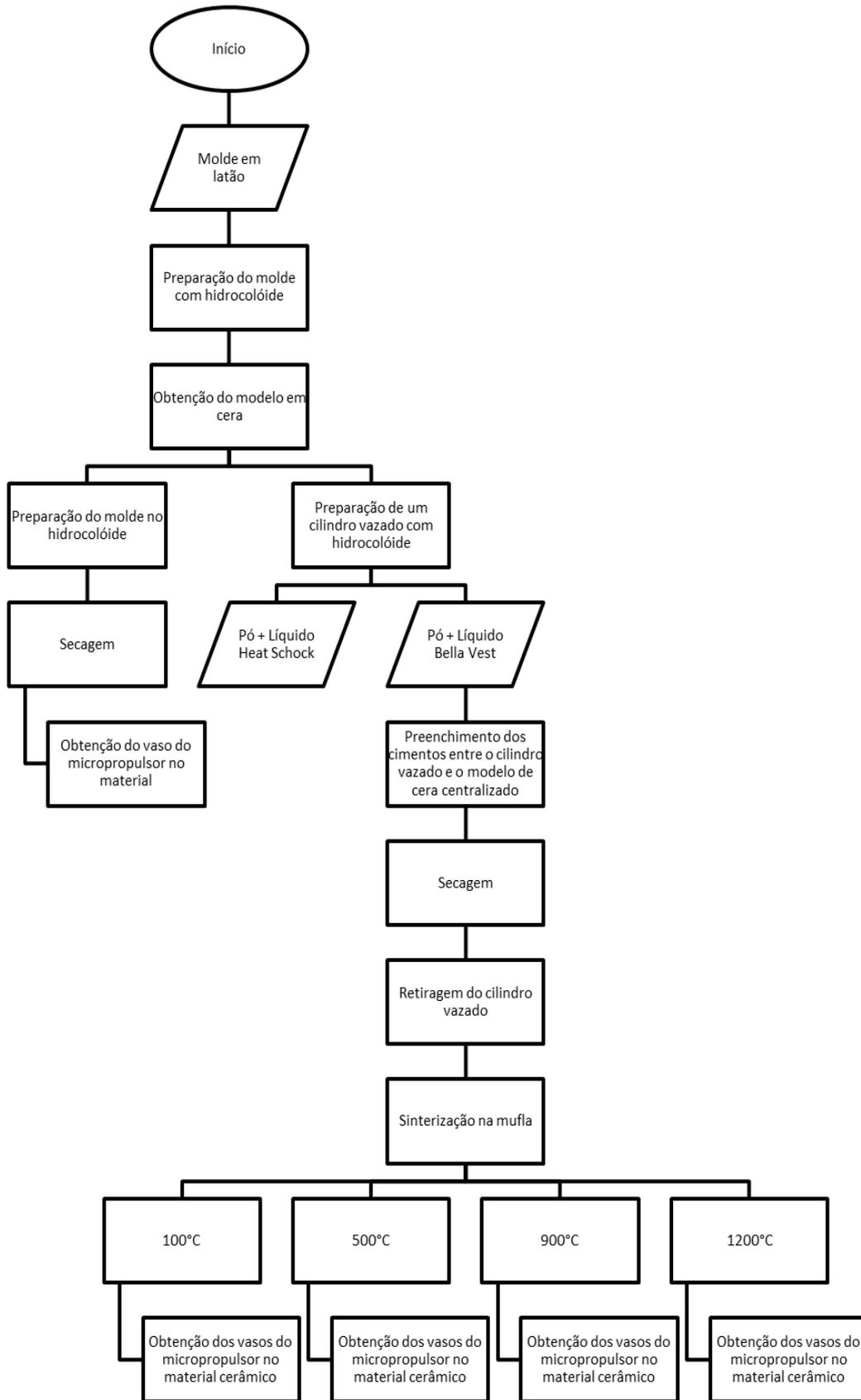


FIG.4.1: Fluxograma esquemático da fabricação do micropropulsor.

4.2. Materiais

Na fabricação do vaso micropropulsor foram utilizados os seguintes materiais:

- Cera para escultura - NewWax;
- Revestimento do tipo Fosfatado Polidental - Heat Shock;
- Revestimento do tipo Fosfatado – SH Bella Vest;
- Material de moldagem a base de Alginato – Jeltrate;
- Líquido especial - Heat Schock;
- Acetona 99,0% - Audrich/Vetec;
- Pólvora Negra;
- Filamento níquel/cromo.

4.2.1. Materiais para moldes

Para avaliação dos vasos utilizados no protótipo do micropropulsor foram realizados testes com materiais cerâmicos livres de grafite e ligados com fosfato, das marcas Bellavest SH e Heat Shock, de aquecimento rápido e convencional e de fácil manuseio, com os líquidos especiais de mistura BegoSol® HE e Heat Shock, respectivamente. Os vasos foram sinterizados sob diferentes temperaturas e em dois intervalos de tempo, obedecendo aos tempos limites mínimo e máximo indicados pelo fabricante. Foi utilizado também o alginato, que é um material com características de um hidrocoloide, inicialmente utilizado como molde para fabricação do vaso e posteriormente avaliado como possível material para a confecção do propulsor. Esses materiais foram escolhidos para produzir uma etapa de moldagem do micropropulsor precisa, com um tempo de presa pequeno, que não excedesse cinco minutos (SAVARIS, 2012).

4.2.2. Cimentos

Cimentos são compostos por ingredientes na forma de pó e líquido, em que reações de presa do tipo ácido – base ocorrem. O líquido aqui age como ácido, enquanto o pó age como base. O líquido é composto por uma solução aquosa de ácido fosfórico a 45 a 65%, enquanto o pó é uma mistura de óxido de zinco, óxido de magnésio e outros (bismuto e sílica).

Na presa do cimento de fosfato de zinco ocorre a formação de uma rede amorfa hidratada do fosfato de zinco, que circunda as partículas parcialmente dissolvidas de óxido de zinco. Esta fase amorfa é muito porosa, o que é importante para justificar alguns resultados obtidos nos testes conduzidos com este material.

4.2.3. Hidrocoloide à base de Alginato

Segundo o fabricante, o alginato classificado como Tipo II apresenta presa normal e consistência média, apresentando excelentes propriedades físicas, características tixotrópicas, boas propriedades de escoamento e elasticidade, fazendo com que seja capaz de reproduzir com perfeição detalhes de até 50 µm. O alginato Jeltrate Dustless possibilita um excelente tempo de trabalho, apresentando como contrapartida um baixíssimo escoamento. O produto é conhecido pela alta fidelidade de cópia, além de excelente compatibilidade com gessos odontológicos e baixa sinerese e dessecação, quando armazenado em umidificador.

Hidrocoloide à base de alginato envolvem a ocorrência de reações químicas que impedem que o material se ao estado original, antes da presa. Esses materiais são compostos por diatomita, alginato de potássio, sulfato de cálcio, pirofosfato, tetrasódico, óxido de magnésio, fluotitanato de potássio, propilenoglicol, óleo spearmint e óxido de ferro.

4.3. Processo de Fabricação

Os vasos foram fabricados com base no molde representado na FIG.4.1. O material usinado é à base de latão (70 Cu – 30 Zn). A partir de um desenho técnico com as dimensões reais do modelo, foi feita a operação de usinagem em uma

máquina de Comando Numérico Computacional (CNC) para a obtenção do modelo para fabricação do vaso propulsor, sendo colocada uma haste na base para facilitar o manuseio.

A fabricação do vaso consiste nas seguintes etapas:

- Preparação do Molde no Elastômero

Prepara-se o elastômero em forma de pó, material da marca Jeltrade® para Impressão Tipo II, formando uma pasta homogênea, utilizando cerca de 20% em peso de água, inserida num tubo de plástico que recobre todo o comprimento do corpo do molde. Em seguida, insere-se o molde em metal do micropropulsor no centro da massa de silicone tangenciando o tubo, aguardando a solidificação da pasta de silicone que dura cerca de 5 minutos (FIG.4.2). Depois disso, o silicone é retirado do tubo que o envolve, e é cortado cuidadosamente e lateralmente, sem alcançar o molde em latão. Então o silicone é removido. Assim, a cavidade resultante no silicone tem aproximadamente o perfil do micropropulsor, conforme pode ser visto na FIG.4.1.

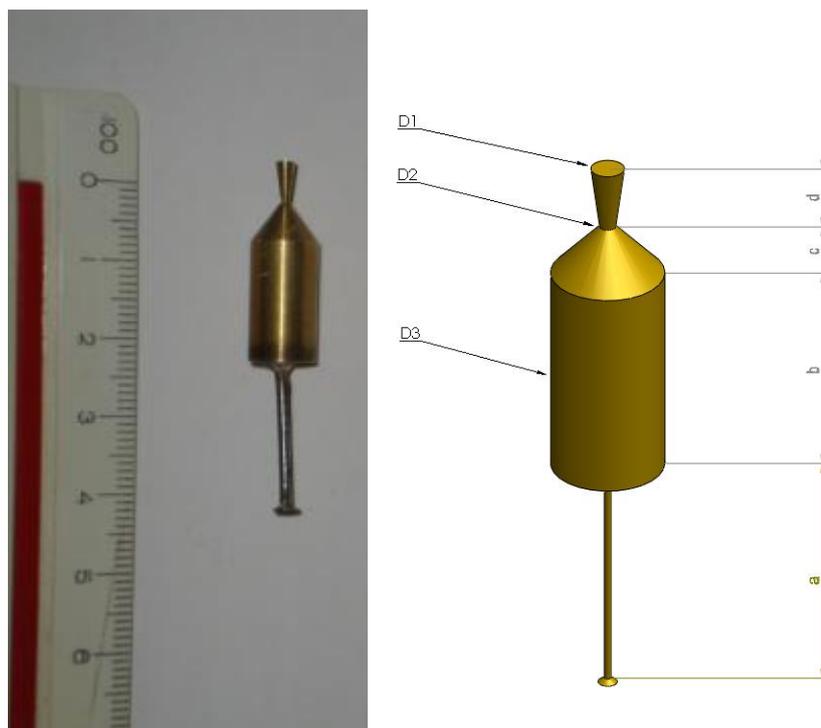


FIG.4.1: Modelo de latão para o vaso propulsor.

As medidas reais do molde estão expostas na TAB. 0.1.

TAB. 0.1: Medidas do molde micropropulsor em milímetros (mm)

A	B	C	D	D1	D2	D3
11	7,7	2,5	2,6	1,2	0,6	4,4

- Preparação do Modelo em Cera

Para a obtenção do modelo em cera, derrete-se a cera, utilizando um recipiente com haste em forma de “panela” para o manuseio. A cera é fundida a 100°C com auxílio de uma placa de aquecimento (FIG.4.3). A cera utilizada é do tipo cera para escultura da marca Newwax®. Enquanto ocorre o aquecimento da cera, o molde de silicone é colocado sobre uma placa de alumínio. A placa também é posicionada sobre a plataforma de aquecimento, com um pedaço de um fino arame de mesmo comprimento do molde posicionando em seu interior. Esse arame permite que a garganta do molde em cera não quebre, dado que a garganta é extremamente fina. O objetivo do aquecimento simultâneo do molde sobre a placa de alumínio é

que a cera não solidifique enquanto escorre, deixando o molde de cera sem a parte da garganta.

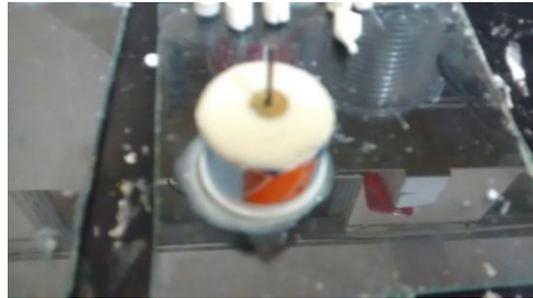


FIG.4.2: Preparação do Molde no Elastômero.

Coloca-se a cera na cavidade formada de silicone. Em seguida espera-se a solidificação da cera. Depois, remove-se o silicone elástico, permanecendo o micropropulsor em cera, como ilustrado na FIG.4.4. Verifica-se uma dificuldade para remover a cera no interior do silicone, por causa da pequena região na garganta da tubeira, que pode quebrar durante o procedimento.

As ceras foram utilizadas para os moldes porque são macias e frágeis, sendo que a principal propriedade da cera é a termoplasticidade (ou seja, a capacidade que ceras possuem de amolecer sob ação do calor). O intervalo de fusão das ceras usadas está entre 48°C e 90°C, justificando a operação a 100°C.



FIG.4.3: Molde de elastômero e cera sendo derretida.



FIG.4.4: Modelo do micropropulsor de cera.

- Preparação do vaso com material cerâmico

Nesta etapa, prepara-se a pasta com os materiais cerâmicos fosfatados e faz-se a inserção do micropropulsor de cera, mantendo a disposição externa e a saída livre da tubeira. Para tanto, aguarda-se a solidificação do material cerâmico por um período de 24 horas em dessecador para evitar umidade. Coloca-se o conjunto cerâmico no interior de uma mufla, as temperaturas variando de 100 a 1200°C, para avaliar a influência das temperaturas de sinterização, por intervalo de tempo de 20 e 30 minutos, obtendo-se um material com a configuração mostrada na FIG.4.5.

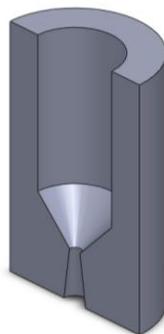


FIG.4.5: Esquema simplificado de um vaso motor-foguete .

4.4. Caracterização do Vaso

O material para elaboração do vaso propulsor foi caracterizado em termos de termogramas de TG (explicada anteriormente), Resistência Flexural, Densidade e de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV).

4.4.1. Confeção dos corpos de prova

Uma sequência de etapas foi desenvolvida para a confecção dos corpos de prova utilizados para os testes de resistência flexural e microdureza.

1. Confeção do Molde

O molde foi confeccionado no Laboratório de Robótica Industrial do IME, utilizando a Impressora 3D uPrint SE. Os corpos de prova foram mantidos no molde até a secagem completa.

2. Sinterização dos Corpos de Prova

Os corpos foram sinterizados em mufla sob diferentes temperaturas: 100°C, 500°C, 900°C e 1200°C por 30 minutos.

3. Limpeza

Os corpos foram limpos física e quimicamente em aparelho de ultrassom (QUIMIS ISO 2001) com detergente neutro, sendo lavados em água corrente, imersos em álcool etílico (99,7%) e secos com ar quente.

4. Regularização da Superfície

Os ensaios de acabamento superficial dos corpos foram realizados no Laboratório de Metalografia, do IME. O lixamento foi realizado com lixadeira elétrica circular ou politriz, com lixas de carbeto de silício 150 Mesh (3M do Brasil). A cada mudança de lixa, os corpos foram lavados em água corrente, embebidos em álcool etílico (99,7%) e secos sob ar quente. O nivelamento dos corpos foi avaliado com microscópio ótico. Para acabamento superficial fino, utilizaram-se lixas de 600 e 1200 Mesh.

4.4.2. Análise de Resistência Flexural

Os ensaios de resistência flexural foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos, do IME, de acordo com a norma ASTM C1161-08. Utilizou-se a máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL 10.000 Kgf, microprocessada, mostrada na FIG.4.6. Foi aplicado o teste de flexão de três pontos, utilizando um apoio duplo para os corpos de prova com distância de 14,4 mm de aresta a aresta. Estes apoios apresentavam um raio de 0,8 mm entre as extremidades. A aplicação da carga foi direcionada no ponto médio entre os apoios. A carga de deslocamento aplicada foi de 0,5 mm/min. Foram utilizados 9 corpos de prova para cada sistema de cerâmica.



FIG.4.6 : Máquina universal usada para o ensaio de flexão.

4.4.3. Análise de MEV

A morfologia dos materiais foi caracterizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Quanta 250, fabricado pela Fei Company e operando com tensão máxima de 30kV, em alto vácuo e em modo de detecção de elétrons secundários. As fotomicrografias foram processadas em um analisador de imagens do mesmo fabricante. As amostras, antes de serem analisadas no microscópio, sofreram um tratamento em um metalizador fabricado pela Jeo, modelo JFC 1500. Os tamanhos de “spot”, distância de trabalho (WD) e ampliações das

regiões podem ser observados nas legendas das micrografias que serão apresentadas na seção de resultados.

4.4.4. Análise de Densidade

A densidade dos materiais foi analisada no Laboratório de Cerâmica do IME, seguindo a norma ABNT NBR ISO 5017:2015 com base no método de Arquimedes, com auxílio de uma balança analítica, como mostra a FIG.4.7. Foram medidas as massas secas dos corpos de prova, as massas úmidas e as massas submersas de todos os corpos de prova.

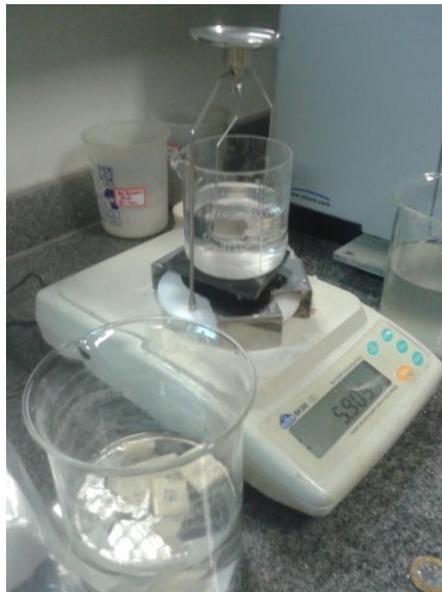


FIG.4.7: Balança analítica com arranjo para análise de densidade.

4.5. Resultados da Fabricação do Vaso Micropropulsor

Na etapa de fabricação do vaso micropropulsor, destaca-se o uso do material hidrocoloide à base de alginato, por apresentar uma contração significativa, como pode ser acompanhado nas imagens da FIG. 4.9. As imagens mostram o vaso propulsor produzido e avaliado durante a contração. A respeito disso, o vaso manteve a forma original internamente, sem deformações.

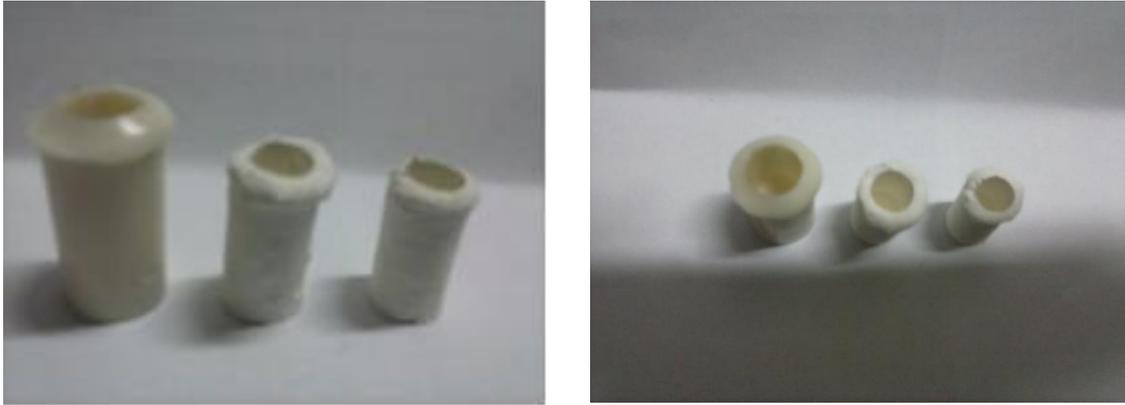


FIG.4.8: Imagens da contração do molde do vaso propulsor material em estudo.

Para o acompanhamento da contração do material, foram produzidos corpos de prova de forma retangular. Dessa forma, tornou-se mais fácil observar a redução de medidas no período de duas semanas. No período de 3 dias após a confecção dos corpos de prova, observou-se contração de 12 a 16%. No final de 2 semanas, pode-se comprovar a contração de 38 a 40% do volume inicial.

Essas alterações dimensionais dos hidrocoloides ocorrem possivelmente devido a:

- Evaporação: perda de água (vapor);
- Sinérese: perda de água (líquida) e exsudatos salinos;
- Embebição: absorção de água do meio para o interior.

4.5.1. Análise Termogravimétrica (TG)

Com base na análise termogravimétrica (TG) dos materiais cerâmicos estudados, exibida na FIG.4.9, pode-se verificar que até a temperatura de 700 °C só ocorrem perdas de massa nas faixas de 100 °C (caracterizada como perda de água) e na faixa de 200 °C (compostos voláteis da composição dos materiais). A partir dessas temperaturas, o material permanece sem perdas de massa significativas, o que confirma a sua adequação de utilização na fabricação do vaso propulsor sinterizado nas temperaturas de estudo.

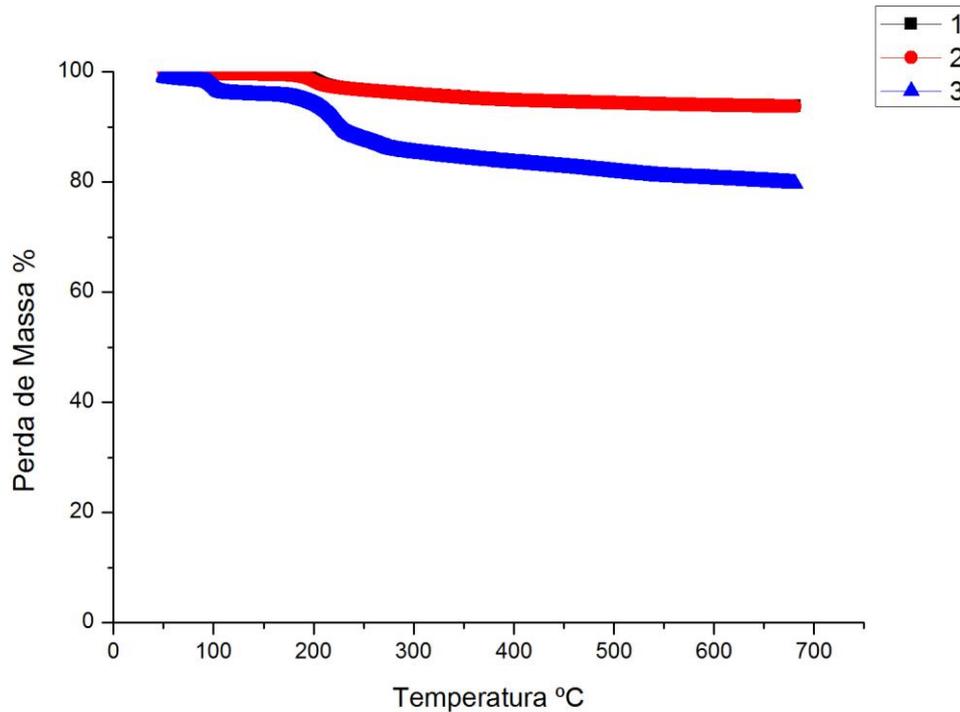


FIG.4.9: TG dos materiais cerâmicos estudados (1– Bella Vest, 2 – Heat Schock, 3 - Jeltrate).

4.5.2. Análise de Resistência Flexural

Com base na FIG.4.10, a deformação dos diferentes corpos de prova elaborados com os materiais estudados pode ser avaliada como função da tensão aplicada. O CP1 representa o corpo de prova elaborado com o hidrocoloide à base de alginato; CP2 representa o corpo de prova elaborado com o material Heat Shock sinterizado a 100°C; CP3 representa o corpo de prova elaborado com o material Bella Vest sinterizado a 500°C; CP4 representa o corpo de prova elaborado com o material Heat Shock sinterizado a 500°C; CP5 representa o corpo de prova elaborado com o material Bella Vest sinterizado a 900°C; CP6 representa o corpo de prova elaborado com o material Heat Shock sinterizado a 900°C; CP7 representa o corpo de prova elaborado com o material Bella Vest sinterizado a 1200°C; CP8 representa o corpo de prova elaborado com o material Heat Shock sinterizado a 1200°C. Os ensaios foram realizados com temperatura de 23,4 °C e umidade relativa de 80 %, sendo que o hidrocoloide à base de alginato apresentou a melhor resposta mecânica em relação aos outros materiais, como mostrado na TAB. 0.2. A

natureza plástica do alginato permite que o material resista a maiores tensões em romper. Para os materiais cerâmicos, observa-se maior fragilidade, que aumenta com a temperatura de sinterização.

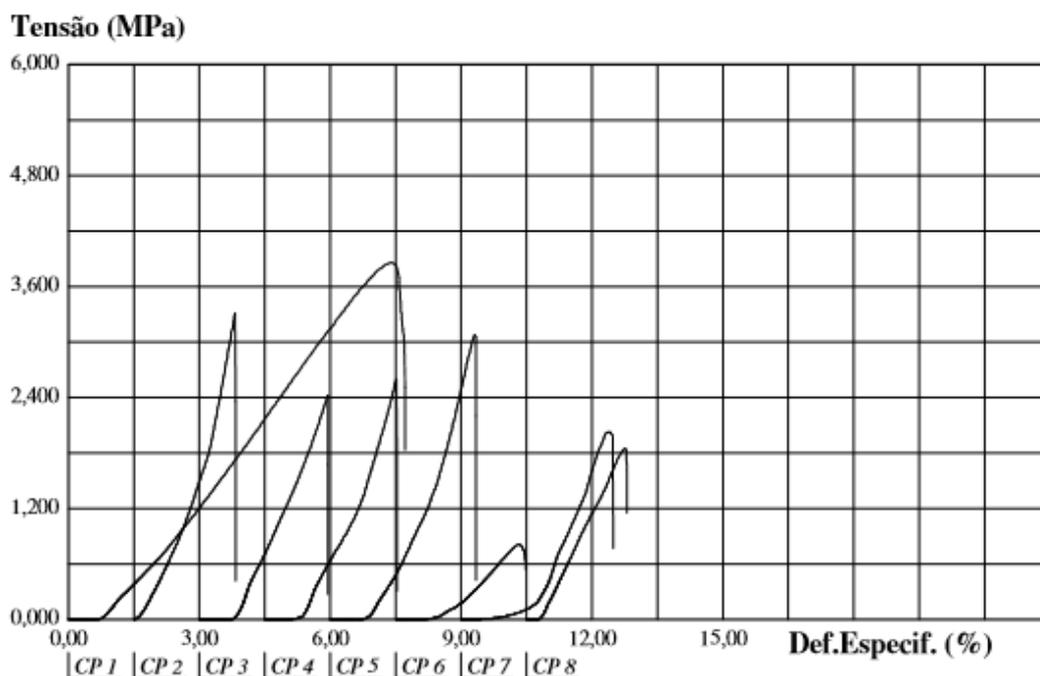


FIG.4.10: Análise flexural do ensaio realizado com 3 apoios.

TAB. 0.2: Dados da análise flexural

Corpo de Prova	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)
Alginato	152,02	3,86
Heat Shock (100 °C)	130,47	3,31
Bella Vest (500 °C)	95,71	2,43
Heat Shock (500 °C)	102,57	2,60
Bella Vest (900 °C)	121,56	3,09
Heat Shock (900 °C)	32,05	0,81
Bella Vest (1200 °C)	79,96	2,03
Heat Shock (1200 °C)	73,03	1,85

4.5.3. Análises de MEV

Pode-se observar que as amostras elaboradas com Bella Vest e sinterizadas a 100°C apresentam uma superfície rugosa, com elevada fração de poros e reduzida união entre as partículas, mostrando que essa temperatura foi suficiente apenas para que fossem atingidos os estágios iniciais da sinterização. A FIG.4.11 apresenta as micrografias das amostras sinterizadas por 20 e 30 minutos. A amostra sinterizada a 20 minutos apresenta elevada porosidade e grãos pequenos, enquanto a amostra sinterizada por 30 minutos exibe uma superfície composta por menos poros e grãos mais lisos e maiores. Nas temperaturas de 500 °C e 900°C, como mostrado nas FIG 3.13 e FIG.4.13, percebe-se o surgimento de partículas de tamanho e aspecto significativamente maiores que as partículas preparadas a 100 °C. A temperatura de sinterização mais alta fornece um nível mais elevado de energia térmica, o que permite aumentar a compactação do material.

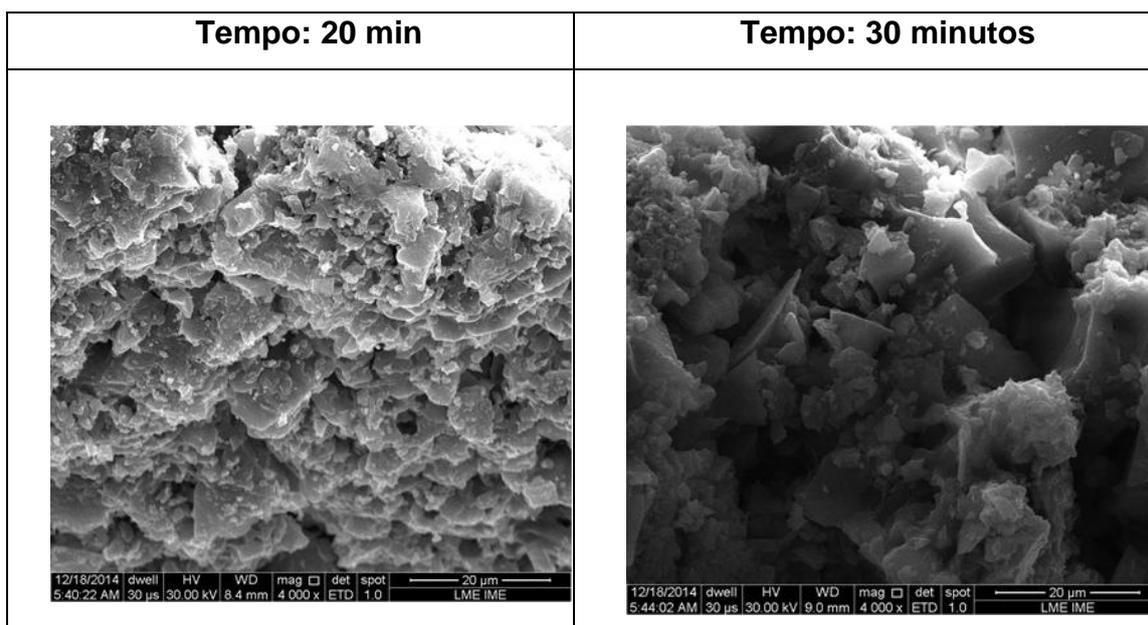


FIG.4.11: Micrografias de amostras preparadas com Bella Vest e sinterizadas a 100 °C.

Contudo, comparando-se as amostras nos dois tempos em estudo é possível afirmar que a o intervalo de temporal não influenciou significativamente na sinterização tanto a 100°C quanto a 500°C, FIG.4.12.

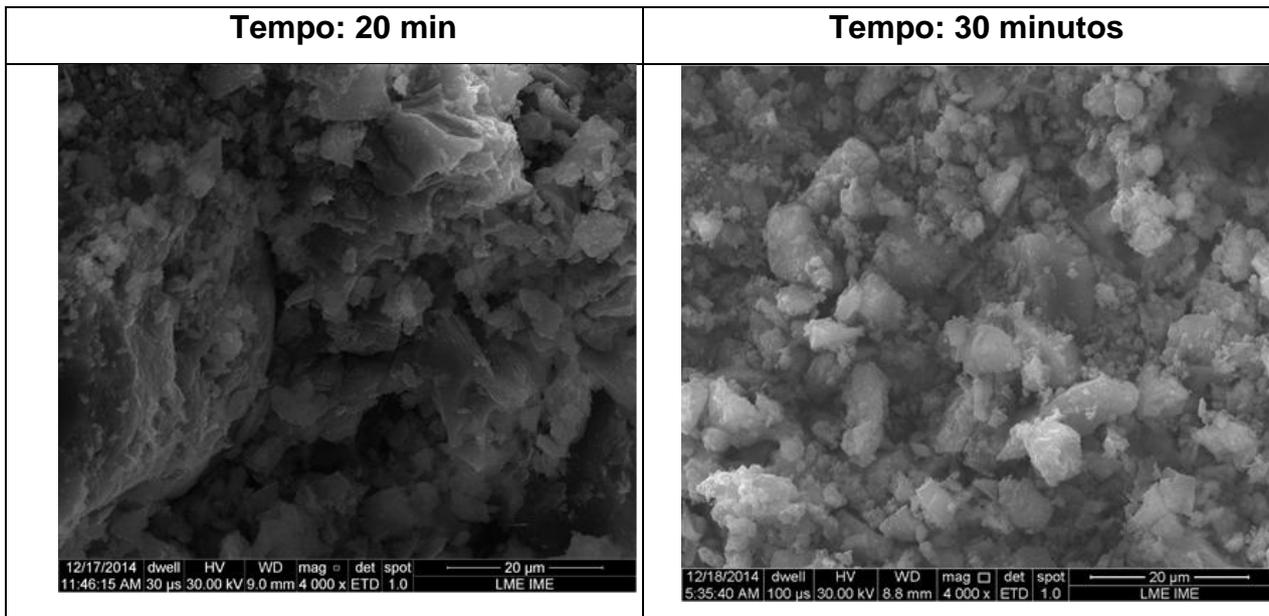


FIG.4.12: Micrografias de amostras preparadas com Bella Vest e sinterizadas a 500 °C.

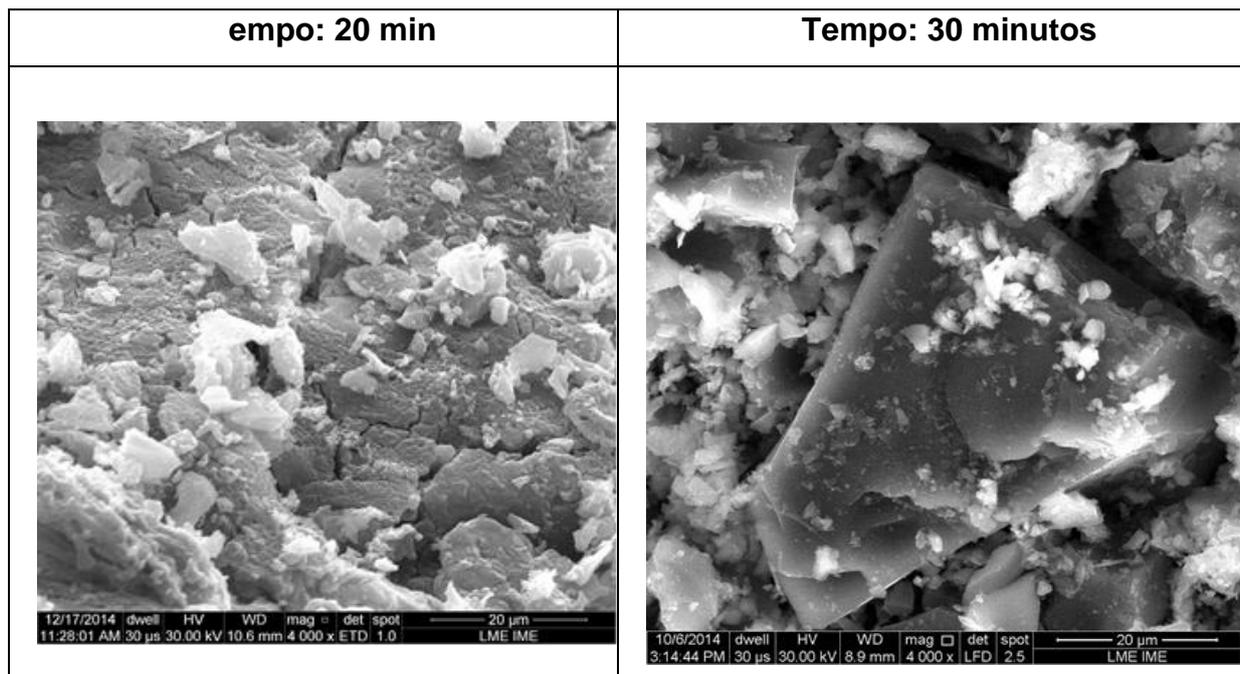


FIG.4.13: Micrografias de amostras preparadas com Bella Vest e sinterizadas a 900 °C.

Em 1200 °C, observa-se uma microestrutura que expõe um crescimento significativo dos grãos formados, com formação de poros isolados. Estas características mostram que o estágio final da sinterização a 1200 °C foi atingido (FIG.4.14). Nesse momento são comparados os dois materiais nas temperaturas finais de sinterização, sendo que ocorreu comportamento similar para os dois materiais com a modificação das temperaturas de sinterização.

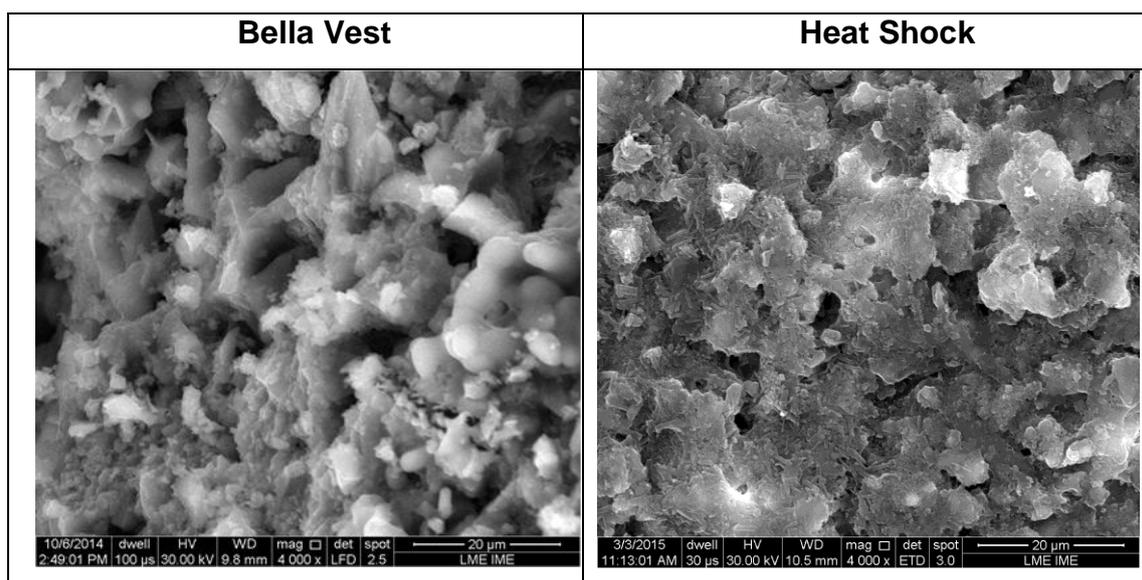


FIG.4.14: Micrografias de amostras preparadas com Bella Vest e Heat Shock e sinterizadas a 1200 °C por 30 minutos.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostram que os dois materiais em estudo apresentaram o mesmo comportamento de sinterização nas temperaturas analisadas: nas temperaturas iniciais não ocorreu uma sinterização eficaz; no entanto, na temperatura de 1200 °C ocorreu elevada compactação e crescimento de grão, validando a utilização de ambos os materiais para a fabricação de protótipos de vasos propulsores em teste, já que os dois materiais apresentam resistência à fratura e boa interação dos materiais na sinterização. Os tempos em teste de exposição ao aquecimento não mostraram grande influência nos resultados. Dessa forma, aconselha-se a utilização do maior tempo de análise.

Para a análise do MEV no material hidrocoloide, vista na FIG. 4.16 com duas ampliações, não é necessário o aquecimento, já que o material não requer a

sinterização. Observa-se nas imagens uma microestrutura que exibe tamanho significativo dos grãos aderidos, com formação de poros isolados, que indicam uma superfície bem compactada do material analisado.

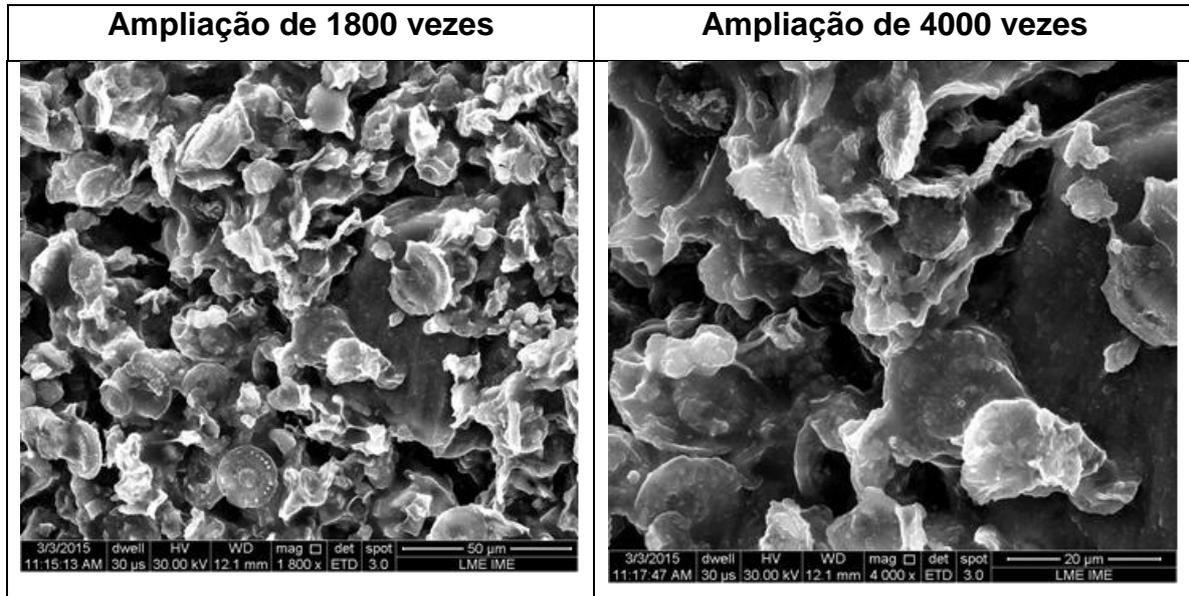


FIG.4.15: Micrografias das amostras preparadas com o alginato.

4.5.4. Densidade

Considerando os materiais cerâmicos, a densidade permite de forma indireta determinar a porosidade, dependendo do tamanho e do peso atômico dos elementos constituintes, assim como do percentual de porosidade da microestrutura. As medidas foram realizadas utilizando três corpos de prova para cada material; portanto, os dados apresentados são valores médios de todas as medidas. De acordo com a TAB. 0.3, torna-se evidente que o aumento da temperatura tende a diminuir a porosidade do material e a torná-lo mais denso e compacto, o que confirma o efeito da sinterização comentada nas análises do MEV.

TAB. 0.3: Dados médios da análise de densidades

Material	Densidade (g/cm³)
Hidrocoloide	1,42
Heat Shock (100°C)	2,08
Heat Shock (500°C)	2,13
Heat Shock (900°C)	2,20
Heat Shock (1200°C)	2,27
Bella Vest (100°C)	2,02
Bella Vest (500°C)	2,12
Bella Vest (900°C)	2,13
Bella Vest (1200°C)	2,22

Nota-se que nas temperaturas de 900 °C e 1200 °C, a porosidade diminuiu com o aumento da temperatura para os dois materiais no qual foram submetidos a aquecimento. Contudo, em 500 °C e 900 °C para o material Bella Vest não se pode confirmar as diferentes densidades. Apenas para fins de comparação, também é apresentada a densidade do hidrocoloide.

4.6. Comportamento do Vaso

O estudo do fator temperatura mostrou aumento da resistência à compressão na temperatura mais elevada (1200 °C), quando comparada com as outras temperaturas. A temperatura exerceu influência variável nos corpos de prova;

porém, com temperatura de 500 °C de sinterização, o resultado foi satisfatório para o propósito do trabalho.

Os revestimentos fosfatados apresentam baixo custo e a camada de reação pode ser mais bem controlada empregando-se baixas temperaturas de fundição (WANG *et al.*, 1998). O efeito da temperatura sobre a resistência do revestimento é discutível. Enquanto alguns autores afirmam que o revestimento perde resistência ao ser aquecido (TOGAYA *et al.*, 1982; TAKAHASHI *et al.*, 1990), outros acreditam que o processo de aquecimento propicia o aumento da resistência mecânica, como discutido por Chew *et al.* (1999). Assim, seria conveniente que o revestimento oferecesse maior expansão térmica em temperaturas inferiores a 500 °C, considerada limite máximo para controlar a camada de reação de contaminação.

A influência do tempo de sinterização não se mostrou relevante para o resultado após a sinterização. Porém, para baixas temperaturas, o tempo máximo de 30 minutos apresentou uma melhor consistência para os materiais cerâmicos Bella Vest e Heat Shock. O material hidrocoloide não foi levado a aquecimento e o resultado foi satisfatório em relação à contração do material, sendo possível obter medidas cada vez menores após o vaso ter sido moldado.

5. DESENVOLVIMENTO DO CONJUNTO MICROPROPULSOR

5.1. Carregamento do Propelente

Os propelentes em teste foram alojados na câmara de combustão do vaso micropropulsor, para avaliação do poder de queima, liberação de gases, resistência dos materiais em estudo e desempenho do conjunto. Para os testes iniciais dos vasos, foram realizados os carregamentos com pólvora negra (ver FIG. 5.1). Dessa forma, primeiramente molda-se a pólvora, utilizando acetona como solvente num filamento de Cr-Ni, como mostra a FIG. 5.2. Após a evaporação da acetona, coloca-se a pólvora envolta no filamento até a completa secagem e insere-se o conjunto na câmara do vaso. Em seguida, faz-se a vedação do vaso, utilizando o mesmo material utilizado na fabricação com bastante cuidado, para o material não derramar no interior e fechar a tubeira, como visto na FIG. 5.4 a seguir.



FIG. 5.1: Vaso com grão de pólvora.

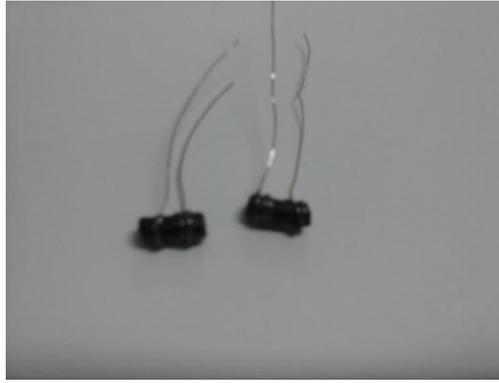


FIG. 5.2: Grão de pólvora envolto no filamento.

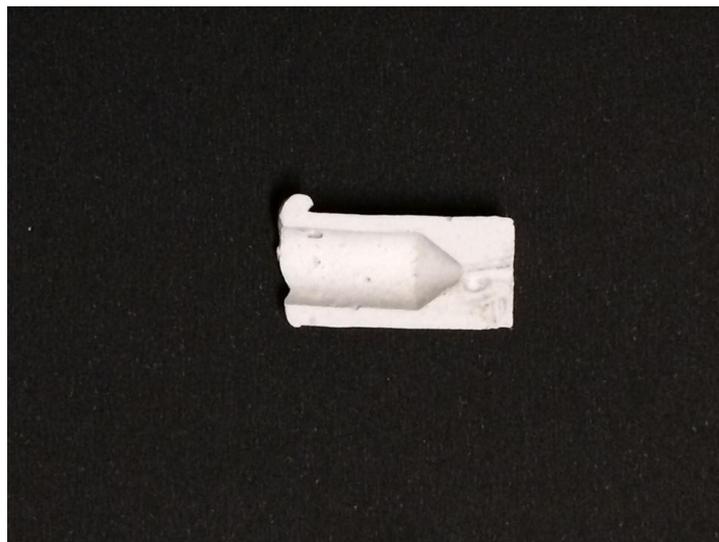


FIG. 5.3: Corte lateral do vaso do micropropulsor.

A função de uma tubeira é direcionar e acelerar os produtos da combustão, tanto de foguetes quanto de motores a jato, de forma a maximizar a velocidade no plano de saída, geralmente para valores hipersônicos. A tubeira torna isso possível por conta da geometria. A tubeira clássica convergente-divergente é conhecida também como bocal convergente/divergente. O objetivo é acelerar os gases de combustão para a mais alta velocidade de ejeção possível. Isso é alcançado projetando-se a geometria da tubeira para que seja idealmente isentrópica (PORTO, 2007).



FIG. 5.4: Vaso produzido.

5.2. Ignitor

Materiais propelentes são iniciados pela ação de um estímulo externo, que fornece efetivamente energia ao explosivo e aumenta a temperatura local. O estímulo externo pode ser fricção, impulso elétrico e calor. Uma vez estimulado, o aumento de temperatura no propelente gera uma sequência de pré-ignição, o que faz com que a reação se inicie. Este estímulo envolve a transmissão da estrutura cristalina para a fase líquida e depois para a fase gasosa, causando a decomposição térmica de um ou mais ingredientes (FIGUEIREDO, 2012).

Para ignição foi utilizado um filamento resistivo, através do qual passa uma corrente elétrica imposta pela variação de um reostato para transformação da energia elétrica em energia térmica através do Efeito Joule. O propelente pode ser queimado, gerando um fluxo de gás ejetado pela saída da tubeira; conseqüentemente, propulsando o conjunto, cujos protótipos podem ser visualizados na FIG. 5.5.



FIG. 5.5: Protótipo do micropropulsor.

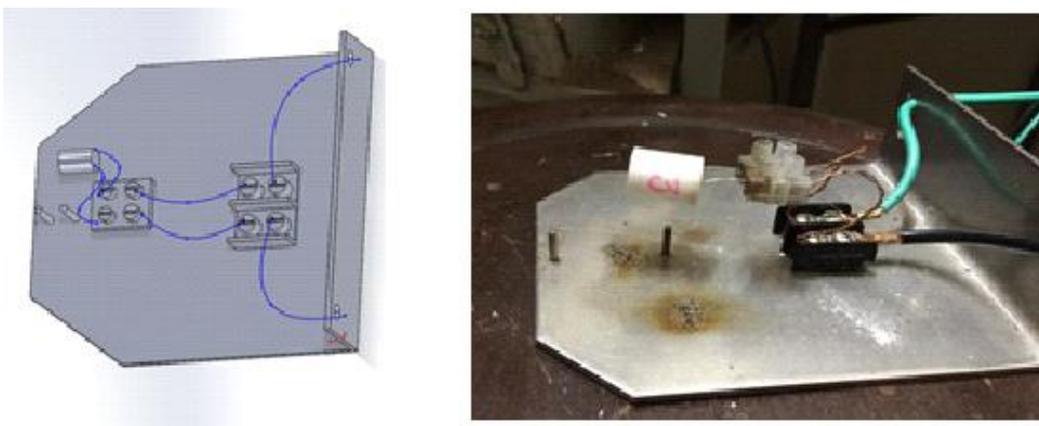


FIG. 5.6: Plataforma de testes (à esquerda, imagem esquemática; e à direita, imagem com o protótipo).

O processo de ignição sobre a superfície do grão propelente provoca a queima. O calor transferido para a superfície ocorre por convecção e radiação, a partir dos gases e do dispositivo de ignição. Se o ligante (combustível) não produzir gases voláteis prontamente sob as condições de ignição, torna-se difícil realizar a queima (AMCP 706 – 285, 1969).

5.3. Aparato de testes

A plataforma para ignição e testes dos vasos é composta pelos seguintes equipamentos:

- Variac: Altera a diferença de potencial, podendo ir de zero a 200 volts, visto FIG. 5.7.



FIG. 5.7: Equipamento Variac.

- Multímetro: Informa a diferença de potencial a que o vaso está submetido, visto na FIG. 5.8.



FIG. 5.8: Multímetro utilizado no experimento.

- Plataforma: Conecta o vaso com o grão para o teste, como descrito na FIG. 5.9;

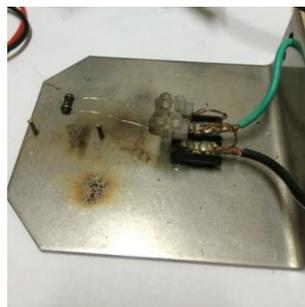


FIG. 5.9: Plataforma de testes.

A sequência dos testes se inicia quando se liga o Variac a uma rede de corrente alternada, que faz a diferença de potencial aumentar até 15 volts, marcados pelo multímetro. Esta corrente passa para o filamento envolto no grão por meio da plataforma e causa a deflagração dos propelentes produzidos. Com auxílio da FIG. 5.10 é possível visualizar o aparato experimental.

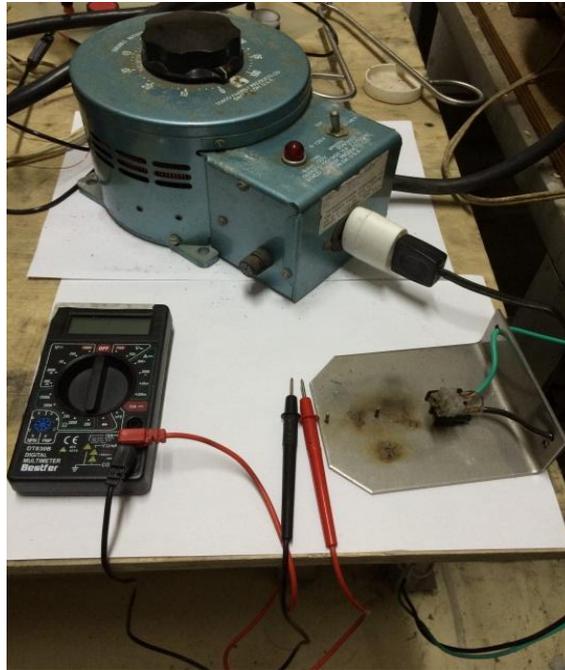


FIG. 5.10: Aparato experimental usado nos experimentos de propulsão.

5.4. Testes do Conjunto

5.4.1. Teste no fio fusível

O teste no fio fusível, como mostra a FIG. 5.11, e os testes de passagem de corrente foram realizados para verificação do aparato experimental, como passo inicial de cada teste com propelentes produzidos. Da mesma forma, testes foram realizados para avaliação dos materiais do vaso, testados com grãos de pólvora.

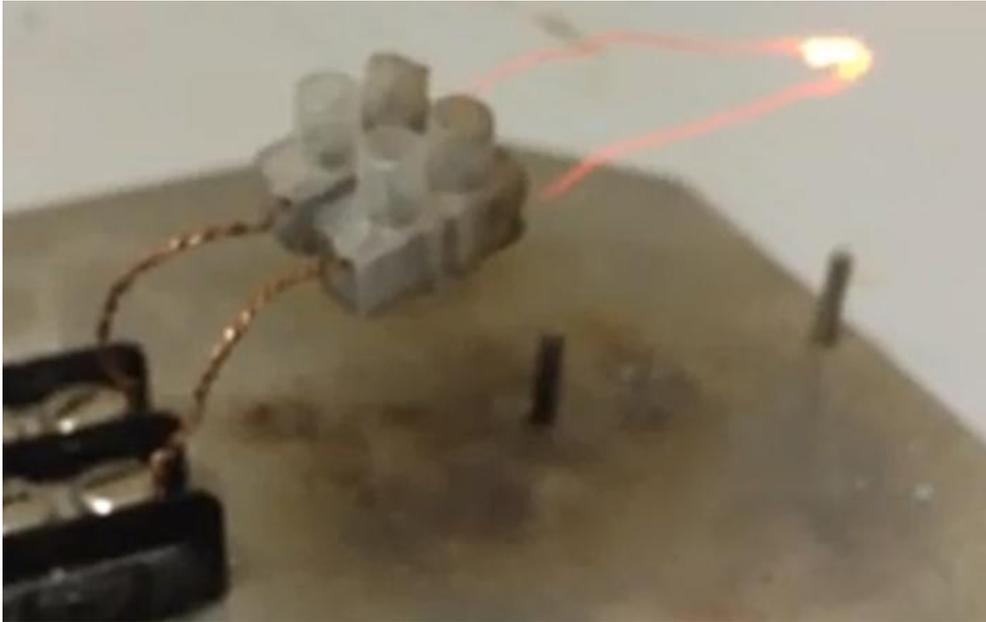


FIG. 5.11: Teste de acionamento do fio fusível.

5.4.2. Teste com o grão propelente

Os testes conduzidos somente com as pastilhas do propelente foram realizados apenas para conhecimento da queima do material, sendo possível observar que os propelentes sintetizados com composição abaixo de 60% de AP não provocaram queima nestas condições experimentais. Nas FIG. 5.12 e FIG. 5.13 pode-se verificar a queima de um propelente produzido sem a presença do vaso propulsor.

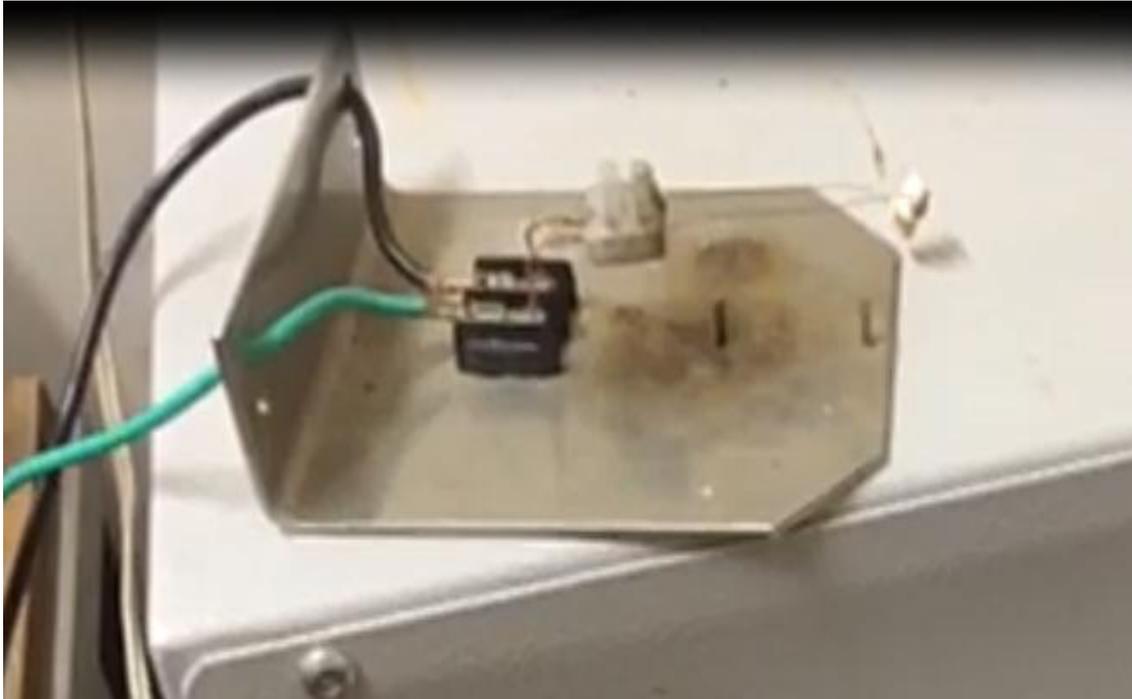


FIG. 5.12: Preparação para queima do grão do propelente produzido.

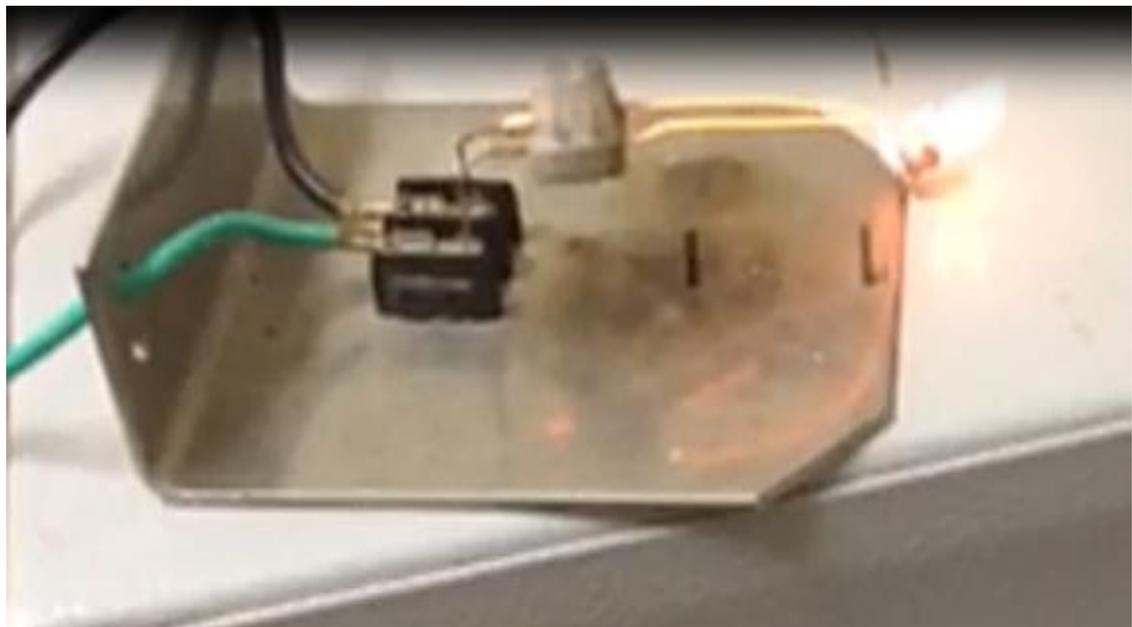


FIG. 5.13: Grão do propelente em queima.

5.4.3. Teste no Conjunto micropropulsor

Os testes conduzidos no conjunto micropropulsor, FIG. 5.14, foram realizados em duas situações: (1) com vaso propulsor apresentando falha no fechamento da tubeira e (2) com o vaso propulsor com bom funcionamento.

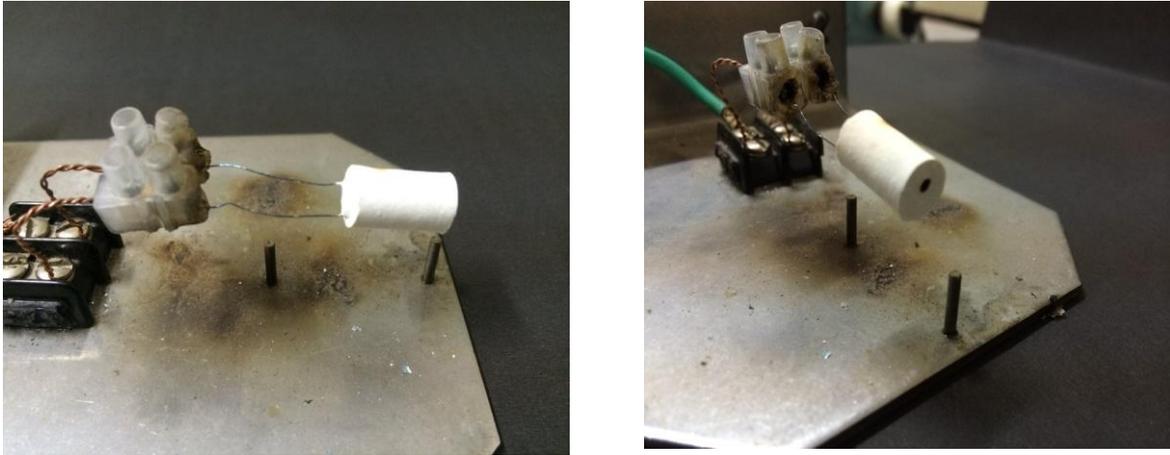


FIG. 5.14: Preparação para queima do conjunto micropropulsor (vista lateral à esquerda e vista da saída dos gases à direita).

- Situação (1)

Com o aparato experimental elaborado e validado no Capítulo 4, foi possível realizar o teste de queima dos propelentes produzidos, com a ignição iniciada com acréscimos intermitentes de voltagem, aplicada sob o fio fusível, para aquecimento do material envolvido pelo vaso propulsor, como mostrado nas FIG. 5.15, FIG. 5.16, FIG. 5.17 e FIG. 5.18.

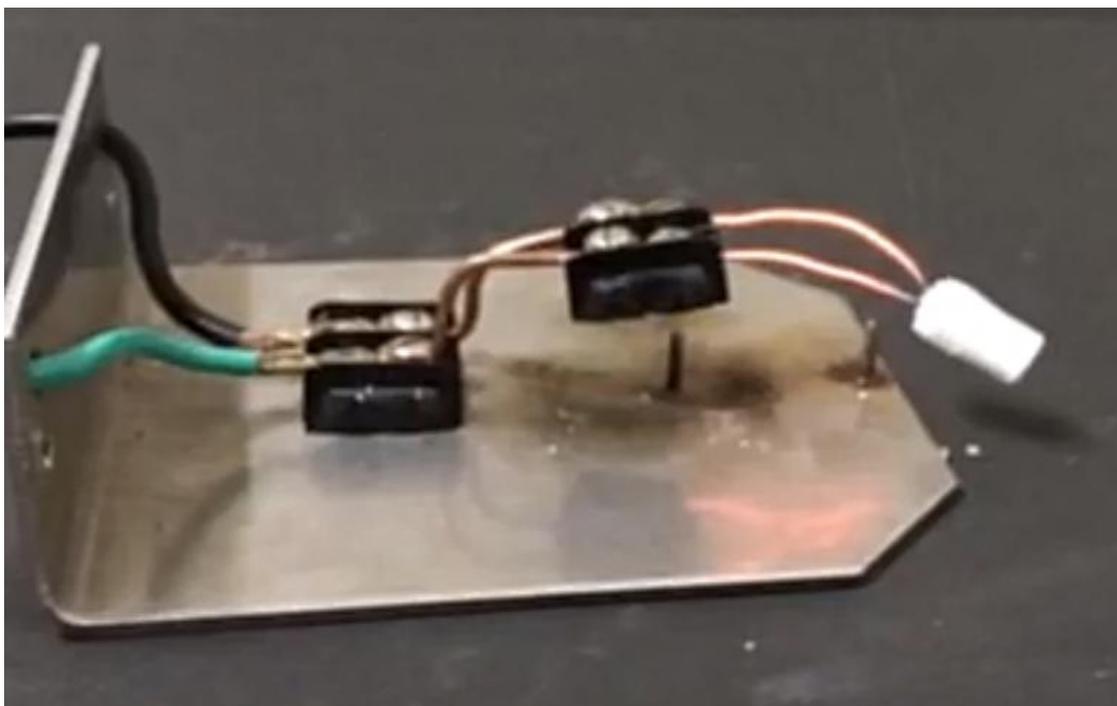


FIG. 5.15: Início do aquecimento do conjunto micropropulsor.

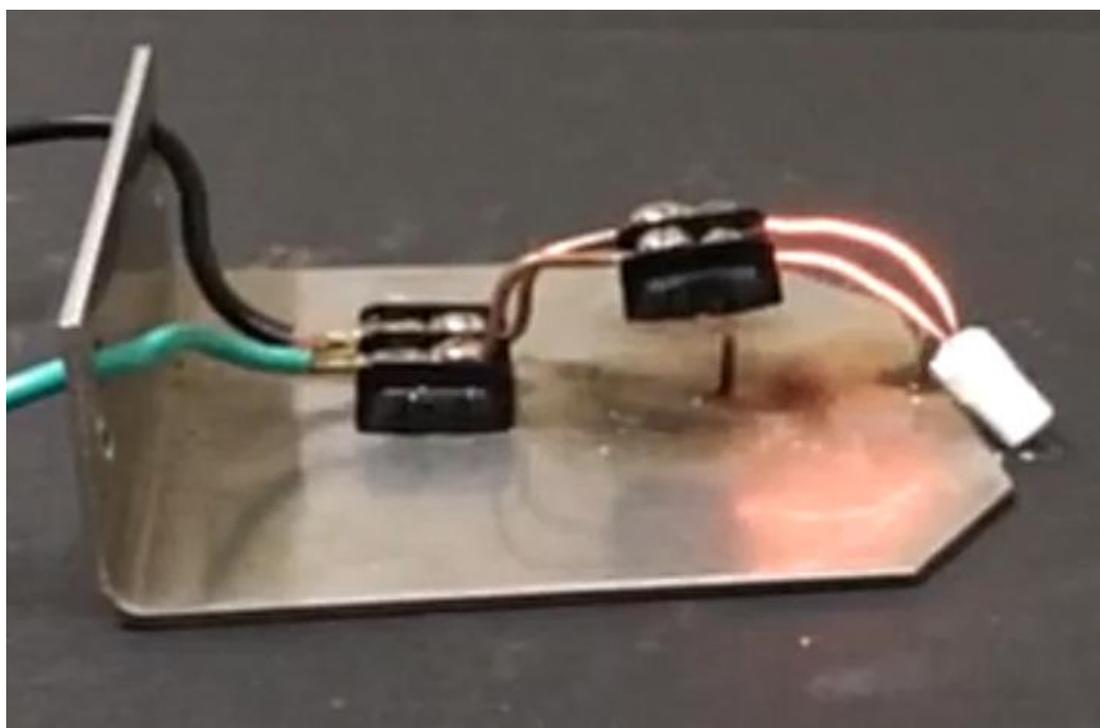


FIG. 5.16: Aquecimento com maior intensidade no conjunto micropropulsor.

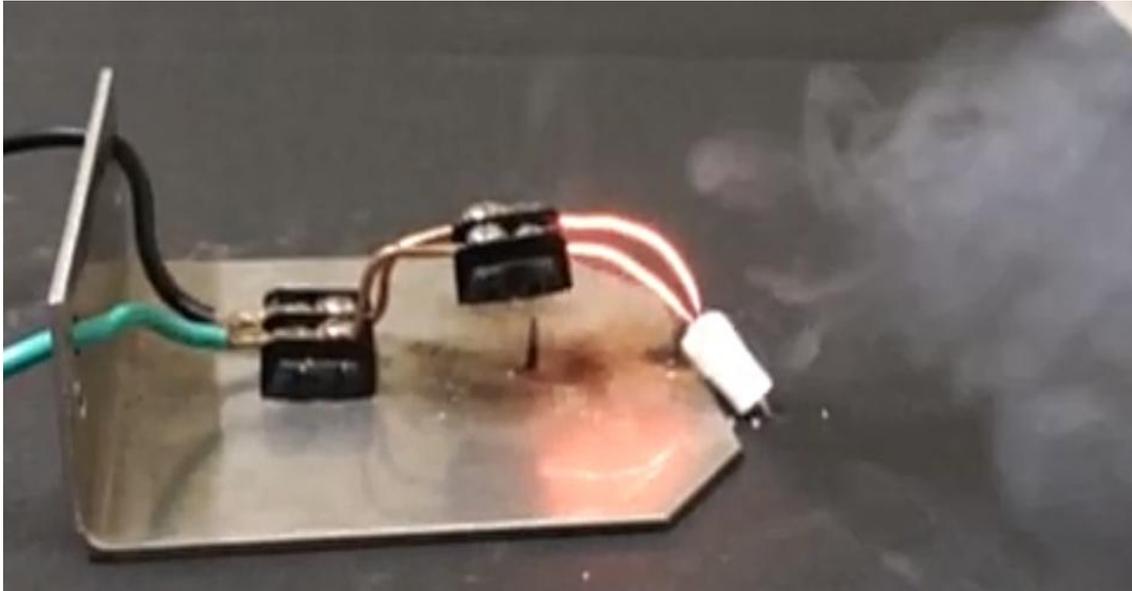


FIG. 5.17: Vazamento na saída de gases pela parte superior do vaso.



FIG. 5.18: Queima constante do propelente com liberação de gases.

- Situação (2)

Com base nos testes em que foram observados vazamentos de gases na parte superior do vaso propulsor, foram realizadas correções para o fechamento do vaso, acrescentando-se material para selagem por duas vezes e com maior tempo de secagem.

Como pode ser visto na sequência de fotos da FIG. 5.19, FIG. 5.20 e FIG. 5.21, nota-se a liberação de gases e queima constante, controlada e rápida, devido à pequena quantidade de massa exposta ao acréscimo de temperatura. Observa-se

também a resistência do material utilizado para a fabricação do vaso propulsor, com o devido tamponamento.

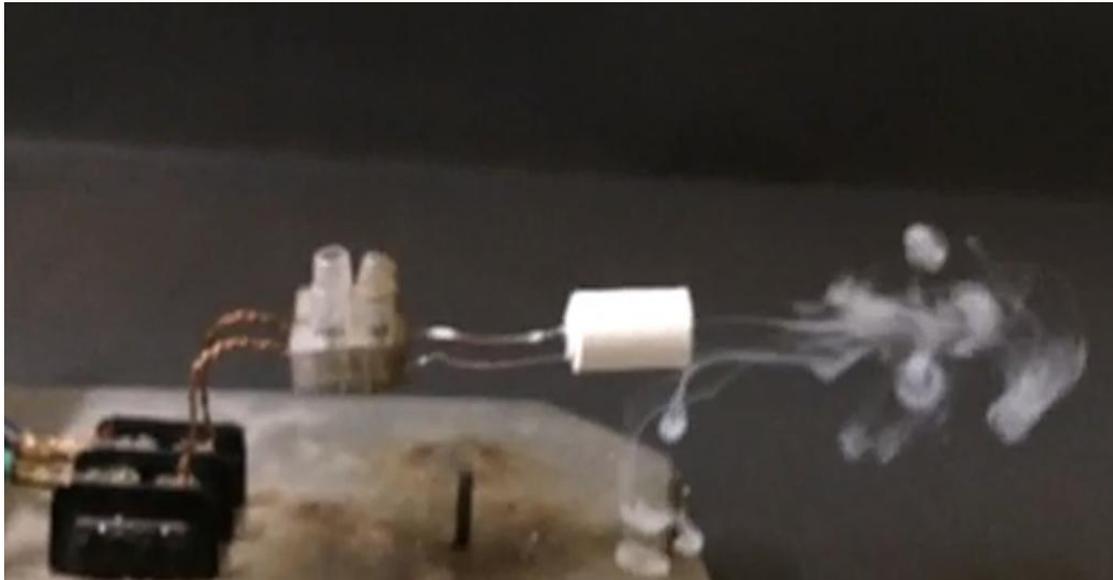


FIG. 5.19: Início da saída de gases liberados pela queima.



FIG. 5.20: Queima constante e saída de gases liberados.

O grão propelente geralmente queima de uma forma pulsante, até que seja totalmente consumido ou que a queima cesse. Em alguns casos, o grão propelente pode ser fraturado por pulsações, especialmente se a temperatura do propulsor for muito baixa (AMCP 706 – 285, 1969). Nos ensaios foram observadas pulsações com os propelentes que resultaram em queima; porém, não foram observados resíduos pós a queima, sendo que todo o material alojado na câmara foi consumido.

Como resultado da queima do conjunto micropropulsor, pode-se observar a sinterização interna do vaso propulsor, o enrolamento do fio fusível que envolvia a pastilha do propelente e existência de resíduo mínimo do propelente, como mostra a FIG.5.21.



FIG. 5.21: Conjunto micropropulsor após a queima.

Usando um vaso rompido após a queima, fez-se a análise de MEV para caracterizar o comportamento da parte interna do material. De acordo com a FIG. 5.22, nota-se que o material foi sinterizado com a queima, em virtude da redução dos poros e maior homogeneidade da superfície, quando comparado com a FIG. 5.23.

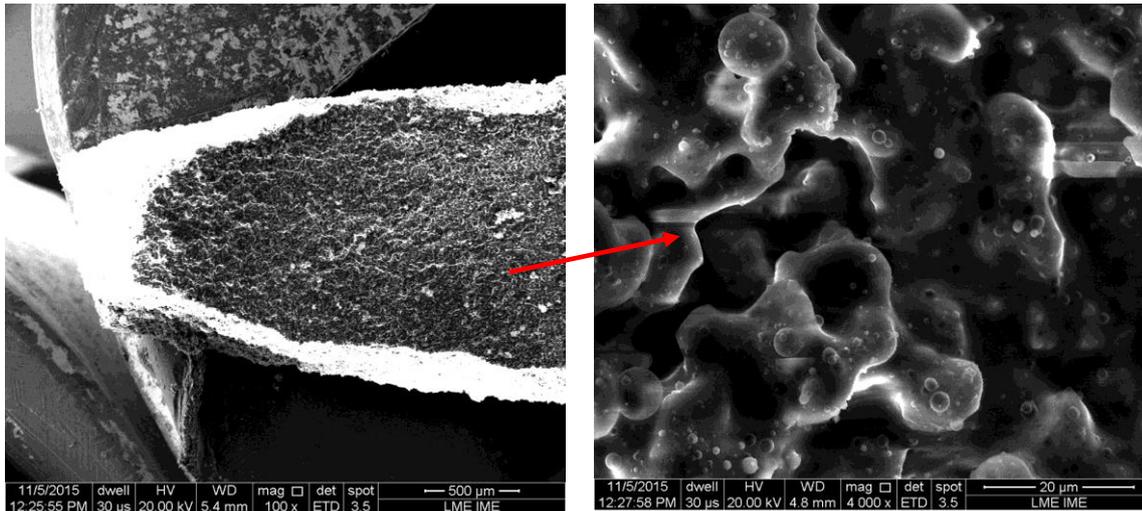


FIG. 5.22 : Micrografias da parte interna do vaso após a queima do propelente.

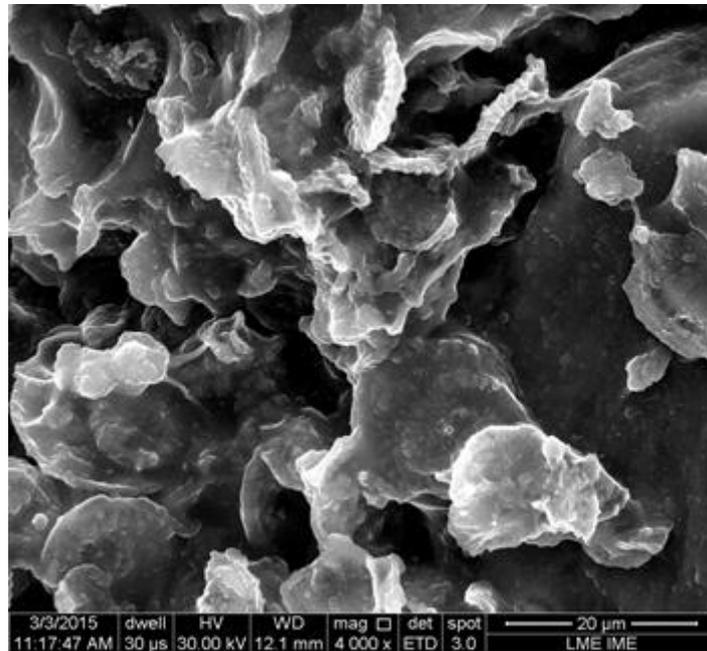


FIG. 5.23: Micrografia do vaso antes da queima.

5.5. Simulações para o Desenvolvimento de Propelentes

Como ferramenta para o cálculo de eficiência e proporção entre componentes, foi usado o software freeware ProPEP[®] (*Propellant Performance Evaluation Program*). Este programa desenvolvido em linguagem FORTRAN foi

Na TAB. 5.1 são mostrados os resultados encontrados para um polímero com características similares às do polímero utilizado para produção dos propelentes em estudo, como definido no banco de dados do simulador. Essas simulações são importantes para determinação do possível desempenho dos propelentes.

TAB. 5.1: Simulações dos propelentes combinados

Propelente	Impulso Específico	Velocidade Crítica	Temperatura da Câmara
Polímero+ 30%AP	131,86	3481,36	1149
Polímero+ 40%AP	138,03	3649,35	1195
Polímero+ 50%AP	144,03	3804,70	1245
Polímero+ 60%AP	155,44	4086,78	1490
Polímero+ 70%AP	175,62	4527,38	2189
Polímero+ 80%AP	189,44	4930,96	2872

5.6. Vantagens e desvantagens da metodologia para preparo dos propelentes

Com base nos testes de queima e nos valores obtidos nas análises do calor de combustão e do calor de explosão, pode-se afirmar que foram produzidos propelentes, em alguns casos com alta porcentagem de oxidante, como já reportado na literatura.

Considera-se como vantagem da metodologia aplicada para a produção desses propelentes que o perclorato de amônio pode ser adicionado no final da reação de síntese dos polímeros ou logo após o preparo do mesmo. Isso pode ser feito em qualquer das duas etapas, embora na síntese polimérica a etapa da transesterificação é feita para garantir a existência mínima dos coprodutos da reação; ou seja, água e monômeros não reagidos. Conseqüentemente, evita-se assim a adsorção de água pelo oxidante utilizado, que é altamente higroscópico. Outra justificativa para a adição do oxidante no final da reação ou após a síntese do polímero é que aquecimentos suaves resultam em cloro, nitrogênio, oxigênio e água, enquanto fortes aquecimentos podem resultar em explosão.

Outra vantagem observada é que os propelentes foram produzidos utilizando somente os alcoóis, ácido succínico e perclorato de amônio, com o glicerol e o

uretano sendo adicionado em alguns tipos de materiais, sem a necessidade primordial de aditivos balísticos, agentes de cura, plastificantes, quaisquer outros reagentes ou etapas adicionais. Além disso, apresenta-se como vantagem a não utilização de qualquer tipo de solvente para remoção dos polímeros no reator, como é geralmente realizado. A retirada do material foi feita com a adição de nitrogênio líquido, tornando-os mais rígidos e quebradiços, facilitando a remoção.

A viabilidade de uso está baseada na simplicidade da unidade experimental, assim como no fácil manuseio, sustentabilidade da maioria dos reagentes e no baixo custo.

Dentre as desvantagens, pode ser citada a dificuldade para o acesso ao oxidante ADN, com o objetivo de tornar os propelentes produzidos não tóxicos, as dificuldades para conduzir alguns ensaios mecânicos, como o teste de empuxo e dificuldades para homogeneização do oxidante com a matriz polimérica e as complicações para remoção de umidade do perclorato de amônio.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. Conclusões

A respeito da síntese dos novos polímeros, torna-se imprescindível enfatizar que neste estudo foram produzidas resinas poliméricas de poliésteres derivadas da reação de diálcoois com o ácido succínico, para serem possivelmente empregadas como constituintes em formulações de materiais energéticos. As amostras foram caracterizadas por técnicas de análises térmicas e de infravermelho. Como emprego de análises de DSC, foi possível observar que os polímeros PPS e PDES apresentaram valores de Tg próximos aos das matrizes poliméricas verdes PoliGlyn e PoliNIMMO, que foram usadas com base de comparação. Também é importante citar que a resina também PBS apresenta um valor de Tg próximo às dos demais polímeros usados como comparação.

Por meio do emprego de análises de TG, foi possível acompanhar o processo de degradação térmica dos polímeros produzidos. Com base nesses resultados, observou-se que os polímeros sintetizados apresentam resultados promissores, considerando testes em que se precise de um material com queima duradoura, além de boa estabilidade térmica. A estabilidade térmica é uma característica importante em um material propulsor. Outras características encontradas nos polímeros sintetizados são também importantes, a possível reprodutibilidade de suas características, facilidade de processamento e adequada temperatura de transição vítrea detectada em alguns dos polímeros sintetizados (PPS, PDES e PBS).

Em relação à massa molar, a análise do GPC indicou, como esperado, que a adição do glicerol e de uretano provoca um acréscimo da massa molar, quando comparada à dos polímeros em que adições não foram feitas. A análise do MALDI TOF MS tornou possível comprovação dos grupos funcionais presentes nas macromoléculas e confirmou a ocorrência de polimerização.

A análise do Infravermelho foi usada para coletar os espectros de cada polímero produzido, confirmando a ocorrência da reação, assim como permitindo identificar os grupos funcionais presentes em cada combinação de polímeros produzidos, como os grupamentos carbonila, hidroxila e outros que caracterizam a existência dos polímeros e dos monômeros não reagidos.

Considerando a formação dos propelentes um fator promissor identificado foi que a adição somente do oxidante parece ser suficiente para a queima, não sendo fundamental a presença de outros aditivos. Isso permite afirmar que a matriz plástica aderiu de forma satisfatória ao oxidante, como observado nas análises de microscopia eletrônica de varredura realizadas, o que justifica a boa queima e a liberação dos gases satisfatória.

O poder de queima pode ser conferido por conta dos excelentes resultados obtidos, quando comparados aos de propelentes comerciais, resultando em propelentes com valores similares de calor de combustão. Em relação ao calor de explosão, os propelentes que continham mais de 60% de oxidante apresentaram poder de queima elevados em comparação com os dados de outros propelentes, mostrando resultados promissores.

Com os polímeros somente irradiados, os resultados pareceram ser bastante favoráveis e significativos, pois resultaram em calor de combustão e calor de explosão comparáveis aos de outros propelentes, sendo também vantajosos por não requererem a adição de outros componentes para a obtenção desses resultados.

Os propelentes formados com os polímeros que utilizaram como monômeros o álcool, o glicerol e o uretano apresentaram valores de calor de combustão e de calor de explosão superiores aos dos demais, mostrando que os monômeros adicionados contribuíram para enriquecer mais as cadeias poliméricas com oxigênio.

. A respeito do vaso do micropropulsor pode-se afirmar que a metodologia aplicada, os materiais e o tempo foram adequados para que cada etapa fosse concluída a contento e mostraram que os procedimentos são de baixo custo e simples, com fabricação viável para os testes em estudo. Além disso, o uso do hidrocolóide é viável e muito promissor, uma vez que simplifica a fabricação, sendo necessárias apenas duas etapas de fabricação, o que também a torna mais econômica. Em função da dimensão reduzida da peça e da possibilidade de diminuir ainda mais a escala de utilização, a técnica pode ser particularmente útil.

Em relação à utilização dos materiais cerâmicos, os resultados foram também satisfatórios, porém não tão econômicos, com muitas etapas de fabricação, quando comparados ao processo que usa o hidrocoloide, tanto para a fabricação quanto para a caracterização.

As análises de TG mostraram que todos os materiais apresentam estabilidade térmica para altas faixas de temperatura, com características similares a de outros materiais que já são utilizados para essa finalidade. Nas análises de MEV, as estruturas visualizadas nos cimentos mostram que a altas temperaturas ocorre a sinterização, como relata a literatura. No material hidrocolóide, o efeito de aquecimento, foi pouco importante, pois o material já apresenta uma estrutura compactada para utilização.

Na análise de flexão, pode-se afirmar que a resistência mecânica dos materiais é adequada para a utilização. Com a análise da densidade, foi possível determinar o efeito sobre a pretendida porosidade do material causado pelo aumento de temperatura, assim como verificar os dados da densidade de cada material.

O uso conjunto do micropropulsor e dos propelentes sólidos produzidos apresentam vantagens significativas, como o baixo custo de fabricação, a metodologia simples do preparo do vaso micropropulsor e dos propelentes, podendo-se afirmar que os desenvolvimentos das novas tecnologias nessa área são bastante promissores. Os testes dos conjuntos mostraram que a queima e a liberação de gases ocorrem com êxito, não restando resíduos significativos dos propelentes ao final. Além disso, a resistência mecânica dos vasos foi avaliada e adequada em todos os testes dos conjuntos.

As simulações feitas com o programa Propep permitem realizar o acompanhamento dos parâmetros de queima e desempenho dos propelentes como os polímeros produzidos são novos, não foi possível adquirir informações independentes no banco de dados do programa. Dessa forma, as simulações foram realizadas com polímeros que apresentam estrutura química próxima e nas mesmas combinações com o oxidante, mostrando com resultados de impulso específico e velocidade característica, que o uso desses propelentes é viável.

6.2. Sugestões

Diante do exposto sobre os novos polímeros sintetizados, análises mais detalhadas das distribuições de massas molares para os polímeros irradiados

devem ser realizadas, visando a uma melhor compreensão da síntese e das estruturas finais das cadeias poliméricas.

Para os propelentes produzidos, novas combinação com outros oxidantes podem ser feitas, para verificar a compatibilidade com as matrizes poliméricas sintetizadas neste trabalho.

Na fabricação do micropropulsor, devem ser realizados testes com o material hidrocolóide, para melhor conhecimento das propriedades. Em particular, deve-se realizar análise de microdureza com todos os materiais estudados, para mais ampla caracterização da aplicabilidade do uso.

Para o conjunto formado pelo micropropulsor e os propelentes estudados, devem ser realizados ensaios para medir o empuxo e a velocidade de queima, o que não foi possível realizar neste trabalho. Deve-se também fazer a avaliação dos parâmetros de queima.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMCP 706-285, Engineering Design Handbook, Elements Of Aircraft And Missile Propulsion, Explosives Series, 1969.

ALBUQUERQUE JUNIOR, J. Desenvolvimento de um propulsor eletrotérmico catalítico para satélites usando óxido nítrico como propelente (INPE-15749-TDI/1494). Dissertação (Mestrado em Propulsão e Combustão) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos. 168 p. 2009.

ALCÂNTARA, A.S./ Agência Fapesp, Ambiente Brasil by Clipping. ECOMAPA. Disponível em: <<http://www.ecomapa.com.br/blog/default.asp?qualpagina=14&qual=0>> .Acesso em : 18 abril 2015.

ALKAABI, K. The synthesis, chemical and physical characterisation of selected energetic inder systems. Dissertation presented in partial fulfillment of requirements for the degree PhD (Polymer Science). Stellenbosch University. 2009.

ALTA SPACE. Disponível em:<<http://www.alta-space.com/index.php?page=green-propellant-rockets>>,Acesso em 19 abril 2015.

ANDRADE, F. D; GONZALES, T; ALEGRE, R.M; DUARTE, E. R. Redes neurais artificiais aplicadas para o estudo da produção de ácido succínico via processo fermentativo. Evidência, v. 10, n. 1-2, p. 27-42, 2010.

AKHAVAN, J. Introduction to explosives. 2. ed. Londres: Royal Society of Chemistry, 168 p. 2004.

APATI, G. P. Síntese, Caracterização e Degradação de P(3HB) por *Cupriavidus necator*, Utilizando Glicerol como Substrato, Tese de doutorado. Florianópolis – Santa Catarina. 2012.

ARAUJO, E. P.; BARBOSA, A. C. P.; JUNIOR, A. S. V. Aplicação da Termogravimetria ao Estudo da Estabilidade Química de Propelentes do tipo Base Simples – uma Abordagem Cinética. XI ENCONTRO DA SBQ-RIO DE JANEIRO, 2007.

ARENDALE, W.F., Chemistry of Propellants Based on Chemically Crosslinked Binders, University of Alabama in Huntsville, P. O. Box 1247, Huntsville, Ala. 35807. Propellants Manufacture, Hazards, and Testing Chapter 4, pp 67–83. *Advances in Chemistry*, Vol. 88. 1969.

ARRUDA, P.V.; RODRIGUES, R.C.L.B.; FELIPE, M.G.A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analítica*. n. 26, p.56-62.2006.

ARKHIPOV, V., GORBENKO, M., GORBENKO, T., SAVEL'EVA, L., "Effects of Ultrafine Aluminium on the Combustion of Composite Solid Propellants at Subatmosfetic Pressures, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol. 45, No. 1, pp. 40, 47.2009.

BABUK, V., DOLOTKAZIN, I., GAMSOV, A., GLEBOV, A., DELUCA, L., GALFETTI, L., "Nanoaluminium as Solid Propellant Fuel", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 25, No. 2, pp. 482.2009. .

BARRÈRE, M., *Rocket Propulsion*, Elsevier, 1960.

BAILEY, A; MURRAY, S.G. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. Londres: Brassey's , p. 109-114, 1989.

BECKSTEAD, M., PUDUPPAKKAM, K., THAKRE, P., YANG, V., "Modeling of Combustion and Ignition of Solid Propellant Ingredients", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 33, pp. 497, 551.2007.

- BECKSTREAD, M., "Solid Propellant Combustion Mechanisms and Flame Structure", Pure Applied Chemistry, Vol. 5, No. 2, pp. 297, 307.1994.
- BENTON, W. Encyclopedia Britannica, v. 18, p. 583, 1964.
- BENJAMIN,R.,JUN, H. Druckfilterkerze, Pat. DE1277204B. 1968.
- BOARDMAN, T.A., Hybrid propellant rockets, in: G.P. Sutton, O. Biblarz (Eds.), Rocket Propulsion Elements, 7th Edition, Wiley, New York, pp. 579 – 607 (Chapter 15).2001.
- BOYARS C., KLAGER K., Propellants Manufacture, Hazards, and Testing. Advances in Chemistry series 88, American Chemical Society 1969.
- BORGES, E.R. Desenvolvimento de um processo biotecnológico para a produção de ácido succínico por Actinobacillus Succinogenes. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 204p, 2011.
- CAO, X.Q., VASSEN, R., STOEVEER, D. Ceramic materials for thermal barrier coating, Journal of the European Ceramic Society 24, pp. 1-10. 2004.
- CAI, W., THAKRE, P., YANG, V., "A Model of AP/HTPB Composite Propellant Combustion in Rocket Motor Environments", Combustion Science and Technology, Vol.,180, pp. 2143, 2169. 2008.
- CALDERÓN, V.R., GOMERO, J.C.M.,CENTENO, J.R., ESPINOZA, A.G. Revista Sociedade Química. Volume. 69, numero 4, paginas (202- 210). Peru. 2013.
- CALVERAS,J. Methodos of identifying crosslinking molecules for polymers, US. Pat. WO2015073847A1, 2015.

- CEN, J.W., XU, J. L. A new prototype of self-pressurizing fuel tank for micro and nano-satellites. *Acta Astronautica*, Volume 64, Issue 4, Pages 410–415. 2009.
- CHEW, C. L.; LAND, M. F.; THOMAS, C. C. Norman RD. Investment strength as a function of time and temperature. *J Dent.* 27, p.297-302, 1999. CHEN, J.; WU, J. Method for Preparing Polyethylene Terephthalate Succinic Acid Ester Copolymers, Patente CN101125915 (A), 2008.
- CHOUDHARY G, IANSEN H, DONKIN S, KIRMAN C. Toxicological Profile for Hydrazines. US Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Atlanta GA, pp. 1-224, 1997.
- CLEMENTE, M., ROCHA, R.J., IHA, K., ROCCO, J.A.F.F. Desenvolvimento de Tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. *Química Nova*, vol.37, numero 6, pg 982 – 988, 2014.
- CHMIELEWSKI, A.G., CHMIELEWSKI, D.K., MLCHALIK, J., SAMPA, M.H. Núcleo de métodos instrumentais, 265, 339-346. 2007.
- DESAI H. J., CUNLIFFE A. V., HAMID J., HONEY P. J., STEWART M. J., AMASS A. J., Synthesis and Characterisation of α,ω -Hydroxy and Nitrate Telechelic Oligomers of 3,3-(Nitratomethyl) Methyl Oxetane (NIMMO) and Glycidyl Nitrate (GLYN), *Polymer*, v. 37, n.15, p. 3461-3469, 1996.
- EERHART, A. J. J. E.; FAAIJ, A. P. C.; PATEL, M. K. Replacing fossil based PET with biobased PEF: process analysis, energy and GHG balance, *Energy & Environmental Science*, v. 5, p. 6407–6422. 2012.
- EDLUND, U.; ALBERTSSON, A. C. Polyesters based on diacid monomers. *Advanced Drug Delivery Reviews* 55 (4), 585-609. 2003.

- EISELE, S., MENKE, K., SCHUBERT, H. Solid rocket fuels, Pat. US 4938813. 1990.
- EXXON RESEARCH ENGINEERING CO., Solid polymers containing inorganic materials. US. Pat. GB860316 1961.
- FERREIRA, L. P. Estudo da influência de parâmetros reacionais na síntese do poli (succinato de butileno) (PBS) por métodos estatísticos e preparo de nanocompósitos PBS/argila organofílica via polimerização in situ. (2013).
- FIGUEIREDO, P.A.R.V. Análise Teórica de propelente compósito de base de perclorato de amônio com RDX contendo pequenas partículas de boro. Tese de Mestrado. Covilhã – Portugal, 2012.
- GALLIER, S., GODFROY, F., “Aluminium Combustion Driven Instabilities in Solid Rocket Motors”, Journal of Propulsion and Power, Vol. 25, No. 2, pp. 509, 521.2009.
- GANDINI, A.; COELHO, D.; GOMES, M.; REIS, B.; SILVESTRE, A., Materials from Renewable Resources Based on Furan Monomers and Furan Chemistry: Work in Progress, Journal of Materials Chemistry, v. 19, p. 8656–8664, 2009.
- GAUR B., LOCHAB B., CHOUDHARY V., VARMA I. K., J. Macromol. Scient., Polym. Rev 2003, C43(4), 505.
- GECE – Grupo de Estudos em Ciências Espaciais. Disponível em: <<http://gecebr.tripod.com/main.html> > Acesso em: 14 abril 2015. 2000.
- GERMAN, B.J., BRANSCOME, E.C., FRITS, A.P., YIAKAS, N.C., MAVRIS, D.N. An Evaluation Of Green Propellants For An Icbm Post-Boost Propulsion System. Aerospace Systems Design Laboratory. School of Aerospace Engineering. Georgia Institute of Technology. 2000.

- GIACOBONE, A. Low thrust propulsion system research. (MSc thesis), DelftUniversity of Technology, 2003.
- GOUVÊA, L. H.; COSTA, F. S. Caracterização experimental da taxa de regressão de combustíveis sólidos usando peróxido de hidrogênio como oxidante. Workshop on Space Engineering and Technology. 2012.
- GOMES, F.W. Estudo da Polimerização do Poli (2,5-furanodicarboxilato de etileno)/Frederico Wegenast Gomes. –Tese de Mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.
- GOMES, M. D. Síntese de Poliésteres a Partir do Ácido 2,5-Furanodicarboxílico. Dissertação (Mestrado) Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal. 2009.
- GORDON, S.; MCBRIDE, B.J. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications. s.l. : NASA, 1994. RP-1311.
- GOWARIKER, V.; VISWANATHAN, N.; SREEDHAR, J. Polymer Science. 1ª ed., India, New Age International (P) Limited, Publishers. 1986.
- GUANAES, D.; BITTENCOURT, E. Propelentes sólidos: uma história ligada à evolução dos polímeros. Revista Militar de Ciência e Tecnologia, 2008.
- HAACK, M. de S. Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR/IEC 17025. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2010.
- HANTAN, S. D. Chem. Rev. v.101, p. 527-569, 2001.
- HO, K. C., PLITT, T., PARKER, J.C., JR., J. W. T., Elemento de sincronismo linear energetic, US, Pat. 0409817-0, 2005.

HUMBLE, R. Space Propulsion Analysis and Design, McGraw-Hill, 1995.

IDA, K.; TOGAYA, T.; TSUTSUMI, S.; TAKEUCHI, M. Effect of magnesia investment in the dental casting of pure titanium or titanium alloys. Dent Mater J. v.1, p.8-21, 1982.

JU, Y.; MARUTA, K. Microscale combustion: technology development and fundamental research, Progress in Energy and Combustion Science, v.37, p. 669-715, 2011.

JUSZCZYK, A.S., RADFORD, D.R. and CURTIS, R.V. Deformation of phosphate-bonded investment materials at elevated temperatures. 23:579-585. Dent Mater, 2007.

KRICHELDORF, H. R. What Does Polycondensation Mean In Polycondensation: Progress in Step-Growth Polymerization and Structure-Property Relationships of Polycondensates, Macromol. Symp. 199 ed.; Kricheldorf, H. R., Ed. Wiley: Hamburg, 2002.

KUAN, C. K.; CHEN, G. B.; CHAO, Y. C. Development and ground tests of a 100 milinewton hydrogen. Journal of Propulsion and Power, v. 23, n. 6, 2007.

KUBOTA, N. In Progress in Astronautics and Aeronautics $\frac{3}{4}$ Fundamentals of Solid-Propellant Combustion; Kuo, K. K.; Summerfield, M. Ed.; AIAA, New York, 90, p. 1, 1984.

KUBOTA, N. Propellants and Explosives, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 59-60, 2002.

LAGES, F.; SILVA - GRAÇA, M.; LUCAS, C. Active glycerol uptake is a mechanism underlying halotolerance in yeasts: a study of 42 species. Microbiology, v.45, p.2577 -2585, 1999.

- LANDSEM, E.; JENSEN, T. L.; HANSEN, F. K.; UNNEBERG, E.; KRISTENSEN, T. E. Propellants Explos. Pyrotech. v. 35, p.1, 2010.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros. 1ª ed. Rio de Janeiro, Brasil, E-Papers. 2001.
- LEEMING, W.B.H., MARSHALL, E.J., BULL, H., RODGERS, M.J., An Investigation into PolyGLYN Cure Stability, 27th Int. Ann. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany, Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, 99-1. 1996.
- LEU, A., SHEN, S., WU, B. Thermal Characteristics of GAP/BDNPA/BDNPF and The Energetic Composites, 21st Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany, Fraunhofer Institute für Chemische Technologie, 6-1. 1990.
- LI, M., LI, F., SHEN, R., GUO, X., “Molecular Dynamics Study of the Structures and Properties of RDX/GAP Propellant”, Journal of Hazardous Material, Vol. 186, pp. 2031, 2036. 2011.
- LIU, Z. R.; YIN, C. M.; WU, C. H. Y.; CHANG, M. N. Propellants, Explos., Pyrotech. v.11, p. 10, 2004.
- LIU, T.L.; HSIUE, G.G.; CHIU, Y.S. Thermal characteristics of energetic polymers based on tetrahydrofuran and oxetane derivatives. Journal of Applied Polymer Science, v. 58, n. 3, p. 579-586, 1995.
- MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial. In: CANEVAROLO, S. V. (ed), Técnicas de Caracterização de Polímeros, 2ª ed., São Paulo, Brasil, Artliber. 2007.
- MCALLISTER, S.; FERNANDEZ-PELLO, C.; URBAN, D.; RUFF, G. Combust. Flame, v. 157, p. 1753–1759, 2010.

- MATTOS, C. E.; MOREIRA, E. D.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; RIBEIRO, A. P.; IHA, K.; Determination of the HMX and RDX content in synthesized energetic material by HPLC, FT-MIR, and FT-NIR spectroscopies. *Quim. Nova* v.27, p.540, 2004.
- MANEA, S., MANEA, G.K.B., IHA, K., ROCCO, J.A.F.F. Acúmulo de cargas elétricas em propelente sólido compósito com matriz de polibutadieno líquido hidroxilado. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422014000100006> >. *Quím. Nova* vol.37 no.1 São Paulo, 2014.
- MANNING, T., PREZELSKI, J., MOY, S., STRAUSS, B., HARTWELL, J., JUHASZ, A., LIEB, R., High energy thermoplastic elastomer propellant. Pat. WO 1998021168 A1. 1996.
- MONTE, S.J., SUGERMAN, G., DIXON, S.J. Solid propellant with titanate bonding agent. US. Pat. 5753853. 1998.
- MARICOCCHI, A., BARTZ, A., WORTMAN, D., 1995. Thermal Barrier Coating Workshop, NASA Conference Publication 3312, 79.
- MARION, F. A., Composição para uso como propelente, US, Pat. 8404538-8, 1984.
- MARSH, H.E. Formulations and quality control in polyurethane propellants. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 52, n. 9, p. 768-771, 1960.
- MEYER, R. Explosives. Verlag Chemie, 1977.
- MELO, N.S., Comportamento mecânico do policarbonato exposto a radiação gama. Instituto Militar de Engenharia. Tese de Mestrado. 2004.
- MILADINOVIC, S. M.; ROBOTHAM, S. A; WILKINS, C. L. Wide mass range trapping using a 7-T internal source matrix-assisted laser desorption/ionization Fourier

- transform mass spectrometer. Original Paper. Anal Bioanal Chem, v. 392, p.585–594. 2008.
- NAGAMACHI, M.Y., OLIVEIRA, I.S., KAWAMOTO, A.M., DUTRA, A.M.K. ADN – The new oxidizer around the corner for an environmentally friendly smokeless propellant. Journal aerospace technology and management, 2009.
- NAIR, U.R., ASTHANA, S.N., RAO, A. S. and GANDHEET, B.R. Advances in high energy materials, Defense Science Journal, Vol. 60, N. 2, pp. 137-151, 2010.
- NAKASHITA, G.; KUBOTA, N. Energetic of nitro/azide propellants. Propellants, Explosives Pyrotechnics, v. 16, p. 177-181, 1991.
- NASA. Disponível em: <http://history.nasa.gov/conghand/propelnt.htm>. Acesso em: 17 fevereiro 2014.
- NASA. Green propellant infusion mission. Disponível em : www.nasa.gov/missionpages/tm/green/gpimoverview.html. Atualizada em 16 janeiro 2015. Acesso em: 21 abril 2015.
- NETTO, D.B., SALLES, C.E.R., REVISTA ESPAÇO BRASILEIRO - Num. 01 - págs. 16 e 17, 2007. Disponível em: http://www.aeb.gov.br/wp-content/uploads/2012/09/RevistaAEB_n1.pdf, Acesso em: 18 abril 2015.
- ODIAN, G. Principles of Polymerization. 4^a ed. New Jersey, USA, John Wiley & Sons, 2004.
- OKADA, M.; TACHIKAWA, K.; AOI, K.; Biodegradable polymers based on renewable resources .2. Synthesis and Biodegradability of Polyesters Containing Furan Rings, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v.35, p. 2729-2737, 2007.

- OLIVEIRA, S. D.;SCHLITTLER,L.A.F.S.;ANTUNES, A.M.S.; JUNIOR, N.P. Mapeamento tecnológico da produção do bio-ácido succínico no cenário brasileiro, ProspeCT&I (Congresso Brasileiro de Prospecção Tecnológica), v. 6, pp. 162-173.2013.
- ORIEUX, S.; ROSSI, C.; ESTÈVE, D. Compact model based on a lumped parameter approach for the prediction of solid propellant micro-rocket performance, Sensors and Actuators A, v.101, p.383-391, 2002.
- PANZARINI, L.C.G.A.,Efeito da radiação ionizante no poli (cloreto de vinila) nacional. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares. São Paulo. 1996.
- PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G. M.; KRLZ, G.S; VYVYAN, J. R. Introduction t Sprecctroscopy. Quarta Edição. 2008.
- PATERLINI, W. C.; BOTELHO, E.C.; REZENDE, L. C.; LOURENÇO, V. L.; REZENDE, C. Efeito da concentração do catalisador acetilacetato férrico na cura de poliuretano à base de polibutadieno líquido hidroxilado (pblh) e diisocianato de isoforona (ipdi). Quimica Nova, v. 25, n. 2, p.221-225, 2002.
- PEARCE,A., CRAWFORD,J., KIKABHAL,T.,MCLERY,D.B. Composição de combustível para uso em motores de combustão interna. Reino Unido. Pat. PI8801951-9 A2. 1989.
- PEARSON, W. K. J., Vorrichtung zum Regeln der Querschnittsflaeche oder Form von Walzgut. DE, Pat. 1172221B, 1964.
- PENG, D.; CHANG, C. M.; CHIU, M.; J. HAZARD. Mater. A114, 1; Zinn, J.; Rogers, R. N.; J. Phys. Thermal reactive hazards of HMX with contaminants.Chem. 1962, 66, 2646. 4. 2004.

- PORTO, B.F. Teoria, Metodologia de Projeto e Desenvolvimento de motores foguete a propelente sólido e foguetes experimentais. Trabalho de Conclusão de Curso. Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Curitiba – PR.2007.
- PRADO, A., G., S., 2003, “Química verde, os desafios da química do novo milênio”, Química Nova, v. 26, pp. 738-744.
- PRICE, E. W. In Progress in Astronautics and Aeronautics $\frac{3}{4}$ Fundamentals of Solid-Propellant Combustion; Kuo, K.K.; Summerfield, M., Ed.; AIAA, New York, v.90, p. 479. 1984.
- PROVATAS, A. DSTO-TR-0966. Energetic Polymers for explosives formulations – a review of recent advances, 2000.
- PROTZ, C. S. System analysis of a microfabricated storable bipropellant rocket engine. Master of Science in aeronautics and astronautics, Massachusetts institute of technology, 2000.
- PHUA, Y. J; CHOW, W. S; MOHD ISHAK, Z. A. The hydrolytic effect of moisture and hygrothermal aging on poly (butylene succinate)/organo-montmorillonite nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, v. 96, p. 1194-1203, 2011.
- RAGHAVAN, R.; JACOB, S. Propellants Explosives Pyrotech., v.38, p.273, 2013.
- RAHM, M.; BRINCK, T., Kinetic Stability and Propellant Performance of Green Energetic Materials. Chem. Eur. J., 16: 6590–6600.2010.
- RAVVE, A. Principles of Polymers Chemistry. 2^a ed. New York, USA, Kluwer Academic/ Plenum Publishers. 2000.
- REVISTA ABRIL. Disponível em: <<http://super.abril.com.br/tecnologia/combustivel-foguete-pode-ser-liquido-ou-solido436433.shtml>>. Acesso em: 02 dezembro 2014.

RESENDE, L.C. Envelhecimento de propelente compósito á base de polibutadieno hidroxilado. Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. Tese de Mestrado. 2001.

ROCKET SPACE AND TECHNOLOGY. Disponível em:<
<http://www.braeunig.us/space/index.htm>>. Acesso em: 20 abril 2015.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI M. A. Poli (Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n 2, p. 121-132, 2009.

ROSSI, C.; ORIEUX, S.; LARANGOT, B.; CONTO, T.; ESTÈVE, D. Design, fabrication and modeling of solid propellant microrocket-application to micropropulsion, *Sensors and Actuators A*, v.99, p.125-133, 2002.

SBC - Sustainable Biomaterials Collaborative. *Innovations in Materials*. 2013. Disponível em: <http://www.sustainablebiomaterials.org/emerging.materials.php>

SAKAI, P.R. Análise da deformação de envelopes motores foguete devido à ação do tratamento térmico. 109f. Dissertação de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2005.

SANCHES, R. A. K. Previsão do Empuxo do Motor-Foguete a Propelente Sólido. Trabalho de Graduação do Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná. 2005.

SAVARIS, R., Materiais de moldagem elastomericos como, quando e onde aplicar. Monografia de Especialização. Universidade do Oeste de Santa Catarina. Joaçaba, 2012.

SEBASTIÃO, I. B., SANTOS, W. F. N. Análise do desempenho de micropropulsores para controle de atitude de satélites. I Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, 2010

- SMITH, T.L. Elastomeric binder and mechanical property requirements. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 52, n. 9, p. 776-780, 1960.
- STANKOVIC, M.; FILIPOVIC, M.; KAPOR, V.; *J. Therm. Anal. Calorim.* v.52, p.439, 1998.
- STEPHENS, M., PETERSEN, E., CARRO, R., REID, D., SEAL, S., "Multi-parameter Study of Nanoscale TiO₂ and CeO₂ Additives in Composite AP/HTPB Solid Propellants", *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, Vol. 35, pp. 143, 152.2010.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 7ª ed. New York, USA, LTC. 2006.
- SILVA, G. da, RUFFINO, S.C., IHA, K. Green Propellants: Oxidizers. *J. Aerosp. Technol. Manag.*, São José dos Campos, Vol.5, No 2, pp.139-144, Apr.-Jun., 2013.
- SINGH, H. High energy material research and development in India. *Journal of Propulsion and Power*, v. 11, n. 4, p. 848-855, 1995.
- SCIAMARELI, J.; COSTA, J. R. da; TAKAHASHI, M. F.K.; DINIZ, M.F.; LOURENÇO, V.L.; DAVID, L.H.; IHA, K.; MIYANO, M.H.; FERREIRA, C., Síntese e caracterização do polímero energético Metil Azoteto de Glicidila (GAP) via análises instrumentais. *Polímeros*, v.19 n.2, 2009.
- SCHLOESSER, J., FEDOROVA, T., BÄKER, M. AND RÖSLER, J., 2010. Thermal Barrier Coatings on Copper Substrates for Rocket Applications, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol.4, N° 2, pp.189-195.
- SCHRÖDER, E., MÜLLER, G., ARDNT, K.. *Polymer Characterization*. Hanser Publishers, Munique, 1989.

- SILVA, P., ALBANO, C., PERERA, R., Use Of Electron Paramagnetic Resonance To Evaluate The Behavior Of Free Radicals In Irradiated Polyolefins. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Pg. 79-90, 0255-6952. Universidad Simón Bolívar (Venezuela) . 2008
- SUTTAN, G. P.; BIBLARZ, O. Rocket Propulsion Elements. 7ed. Nova Iorque, NY, EUA. Jhon Wiley Son, v.69, p.1800, 2001.
- SU-LIM, L.; CHOONG-WON, L. Performance characteristic of silver catalyst bed for hydrogen peroxide. Aerospace Science and Technology, v. 13, p. 12 -17, 2009.
- SWAMI, R.D., GANY, A. Analysis and testing of similarity and scale effects in hybridrocket Motors. Acta Astronautica 52 (PP 619 – 628). 2003.
- TAN, L; CHEN, Y; ZHOU, W; NIE, H; LI, F; HE, X. Novel poly(butylene succinate-co-lactic acid) copolyesters: Synthesis, crystallization, and enzymatic degradation. Polymer Degradation and Stability, v. 95, p. 1920-1927, 2010.
- TAHSINI, A., FARSHCHI, M., “Thrust Termination Dynamics of Solid Propellant Rocket Motors”, Journal of Propulsion and Power, Vol. 23, No. 5, pp. 1141, 1142. 2007.
- TAKAHASHI, J.; KIMURA, H.; LAUTENSCHLAGER, E. P.; Cherner Lin JH, Moser JB, Greener EH. Casting pure titanium into commercial phosphate bonded SiO₂ investment molds. J Dent Res. 1990.
- TAKASHI, M.; AKIO, M.; HIROSHI, S.; TAKEO, H., Biodegradable Polyester, Patente JP2001098061 (A). 2001a.
- TAKASHI, M.; AKIO, M.; HIROSHI, S.; TAKEO, H. Method for Producing Biodegradable Polyester, Patente JP2001081165 (A). 2001b.

TSAI, Y.; TAI, C.H.; TSAI, S. J.; TSAI, F.J. , Shape Memory Effects of Poly (ethylene terephthalate-co-ethylene succinate) Random Copolymers, European Polymer Journal, v. 44, p. 550-554. 2008.

TAVARES, F. F. da C., Influência da radiação gama no comportamento mecânico e estrutural da chapa de polyester. Dissertação de mestrado. Instituto Militar de Engenharia. 2007.

TEWARSON, A. J. Fire Sci., v.18, p. 183–214, 2000.

THÉPÉNIER, J. Advanced technologies available for future solid propellant grains. Acta Astronautica, v. 48, n. 5-12, p. 245-255, 2001.

TITOW, W.V., PVC Technology, 4th edition, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., England, v. 4-7, 1984.

ULAS, A., LU, Y., KUO, K., “Ignition and Combustion Characteristics of RDX-Based Pseudopropellants”, Science and Technology, Vol. 175, pp, 695, 720. 2003.

URBANSKI, T. Chemistry and Techonology of Explosives, vol. IV, Pergamon press, Nova York. 1984.

VASUDEVAN, V.; G. SUNDARARAJAN, Synthesis of triblock copolymers (polyA-polybutadiene-polyA) and applications as additives in composite propellants. (1999). Applied Catalysis A: General, v. 182, p. 97-106, 1999.

VALENTINOVNA, L. T., Валентиновна, Л. Т., Aleksandrovich, L. V., Александрович, Л . В., Ivanovna, S.N., Ивановна, С.Н. POLYMERIC COMPOSITION. Pat. ru02295550. 2007.

VOLK, F.; BATHELT, H. Influence of energetic materials on the energy-output of gun propellants. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, v. 22, n. 3, p. 120-124, 1997.

WANG, R. R.; WELSCH, G. E.; CASTRO-CEDENO, M. Interfacial reactions of cast titanium with mold materials. *Int J Prosthodont*, v. 11, p.33-43, 1998.

WERPY, T.; PETERSEN, G. Top Value Added Chemicals from Biomass, US Department of Energy (USDOE). 2004. Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>. Acesso em: 12 de Setembro. 2011.

ZARZECKI, M.; QUINTIERE, J. G.; LYON, R. E.; ROSSMANN, T.; DIEZ, F. J. The effect of pressure and oxygen concentration on the combustion of PMMA. *Flame*, v. 160, 2013.

ZHOU, T., HUANG, F., "Effects of Defects on Thermal decomposition of HMX via ReaxFF molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem. B*, 115, 278-287.2011.

8. APÊNDICES

8.1. APÊNDICE A: RESULTADOS INDIVIDUAIS DA ANÁLISE DE MALDI TOF MS

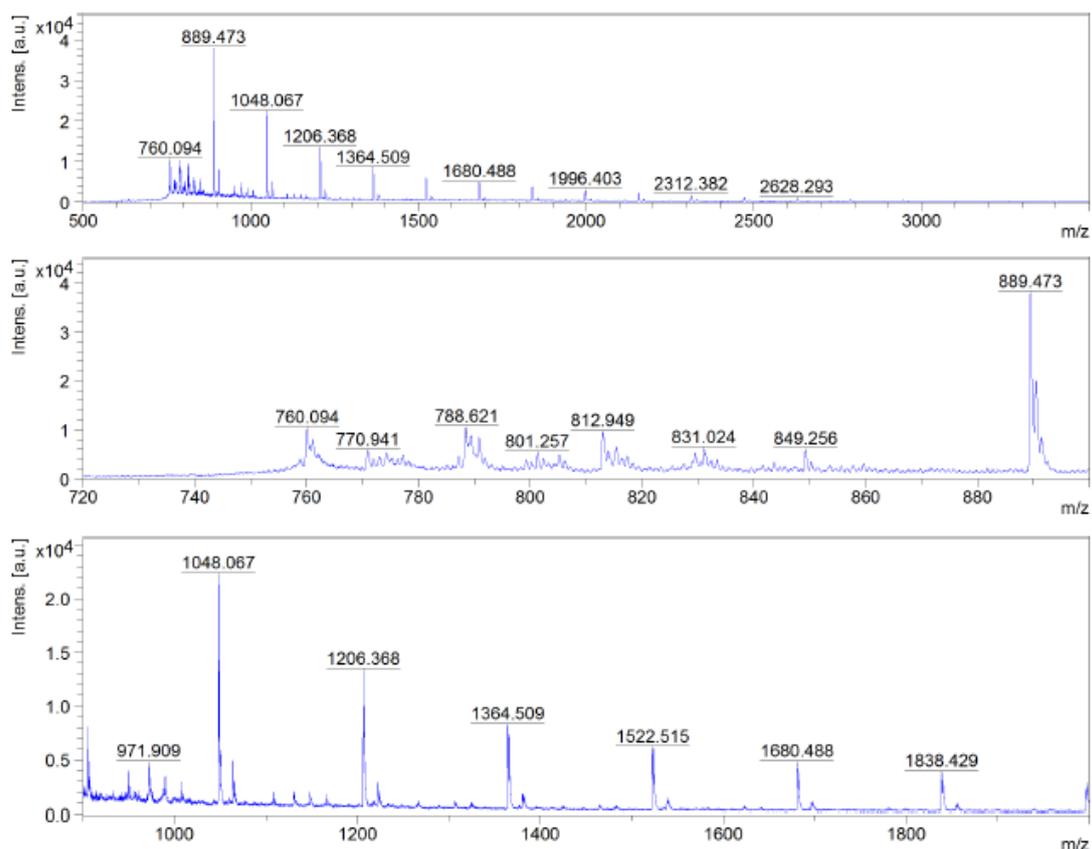


FIG. 8.1: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero 13 PPS.

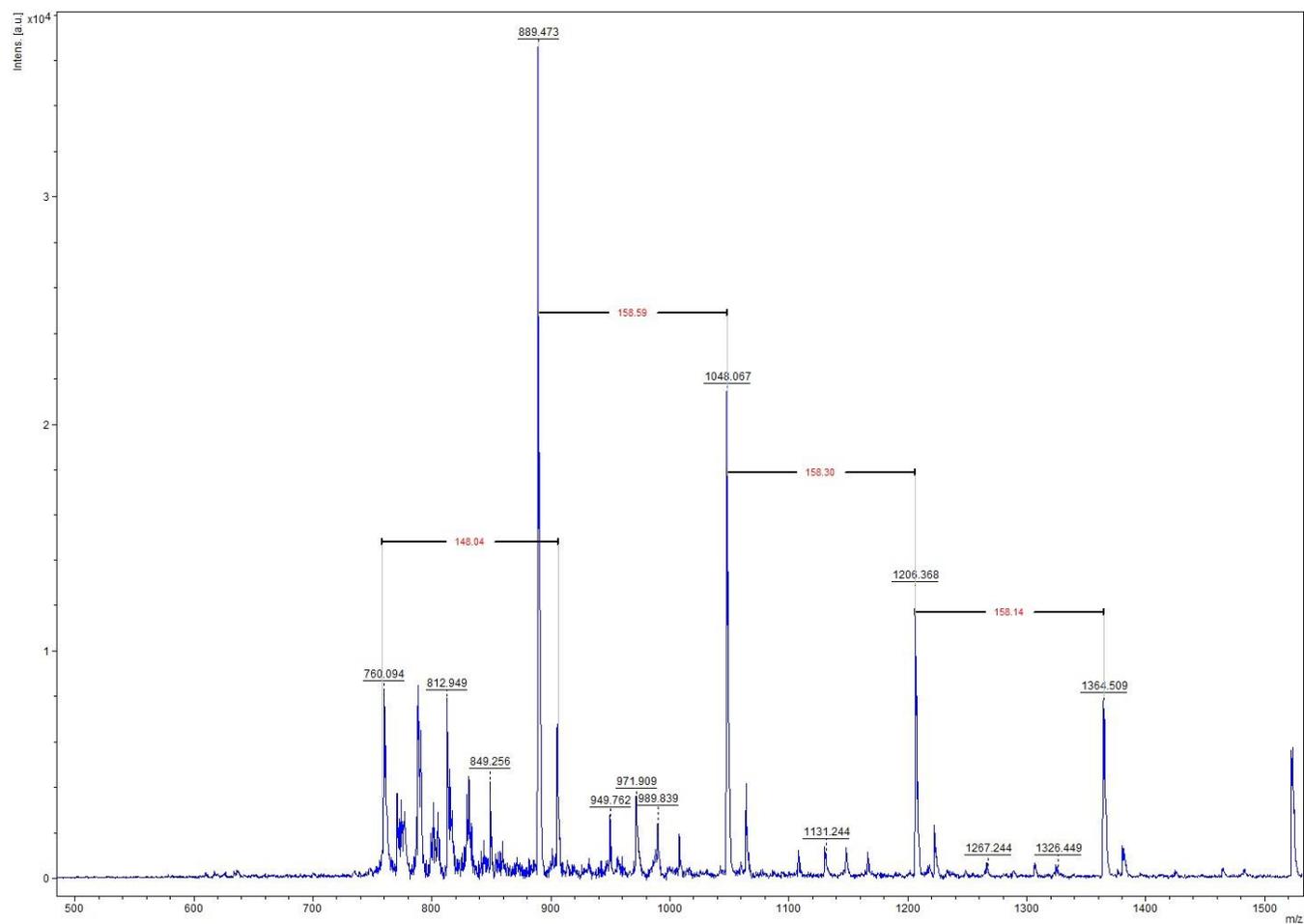


FIG. 8.2: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre os picos da amostra do polímero 13 PPS.

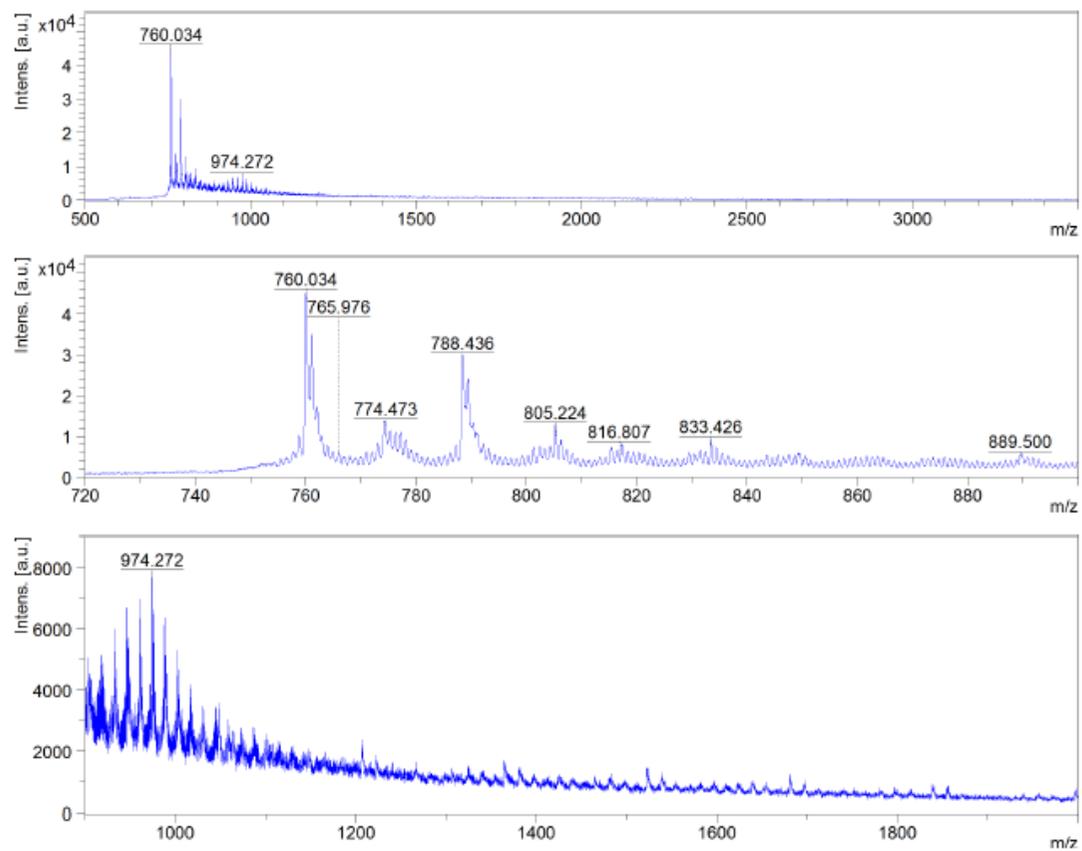


FIG. 8.3: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero 13 PPS modificado com glicerol.

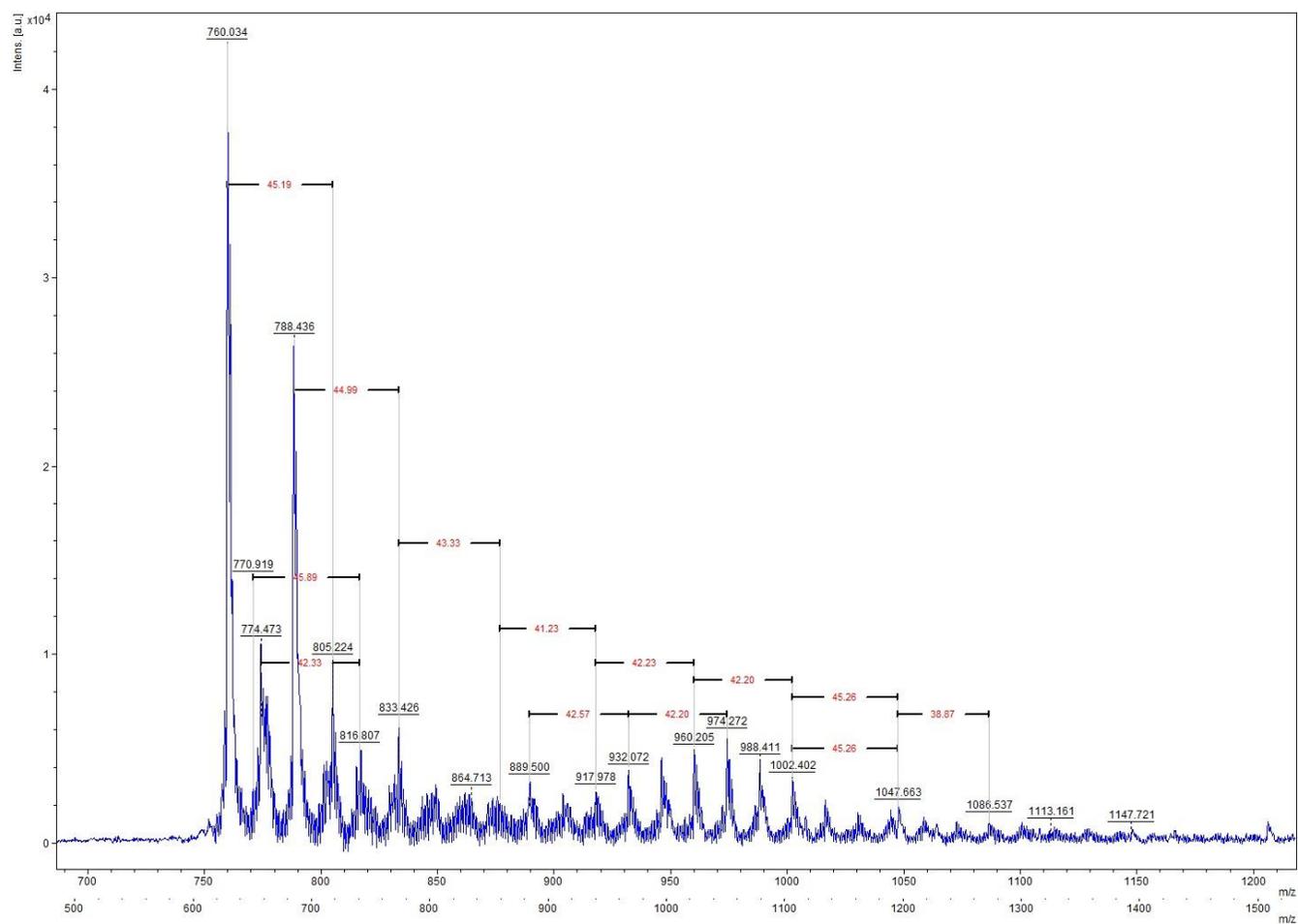


FIG. 8.4: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre os picos da amostra do polímero 13 PPS modificado com glicerol.

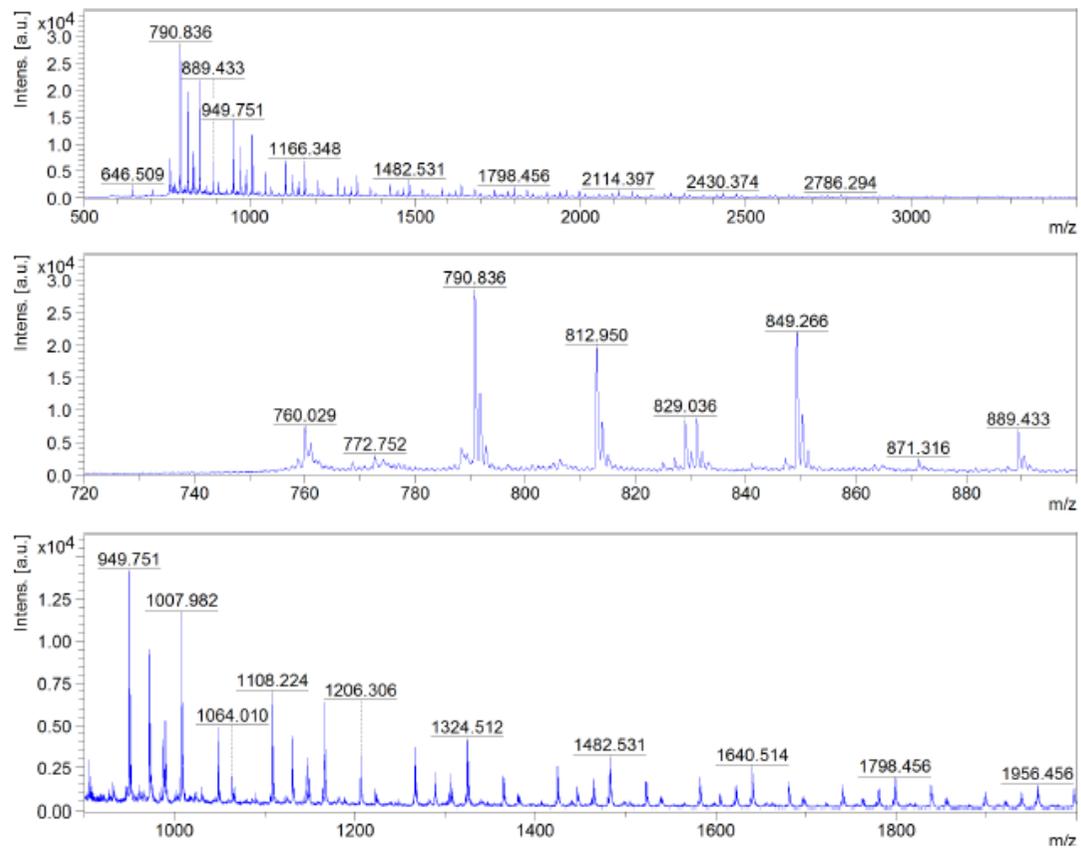


FIG. 8.5: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero 12 PPS.

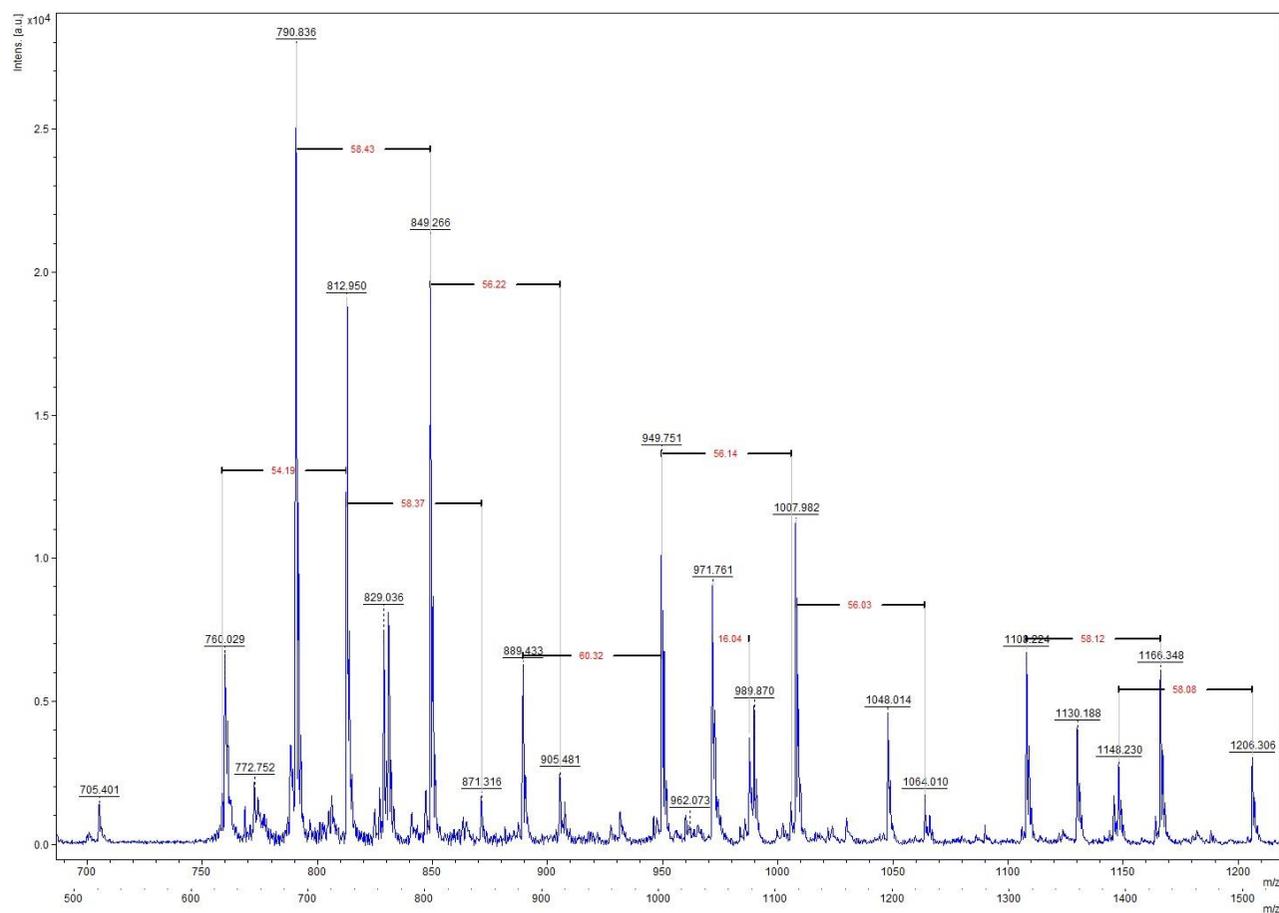


FIG. 8.6: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre picos da amostra do polímero 12 PPS.

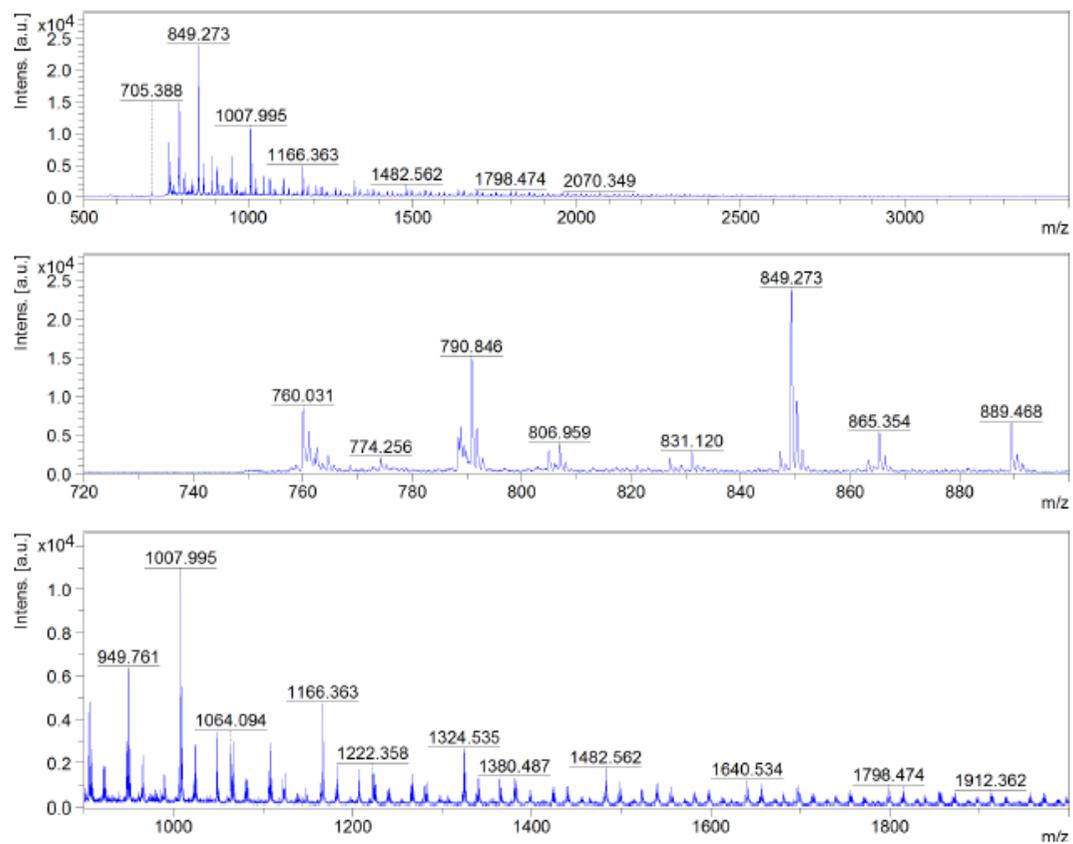


FIG. 8.7: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero 12 PPS modificado com glicerol.

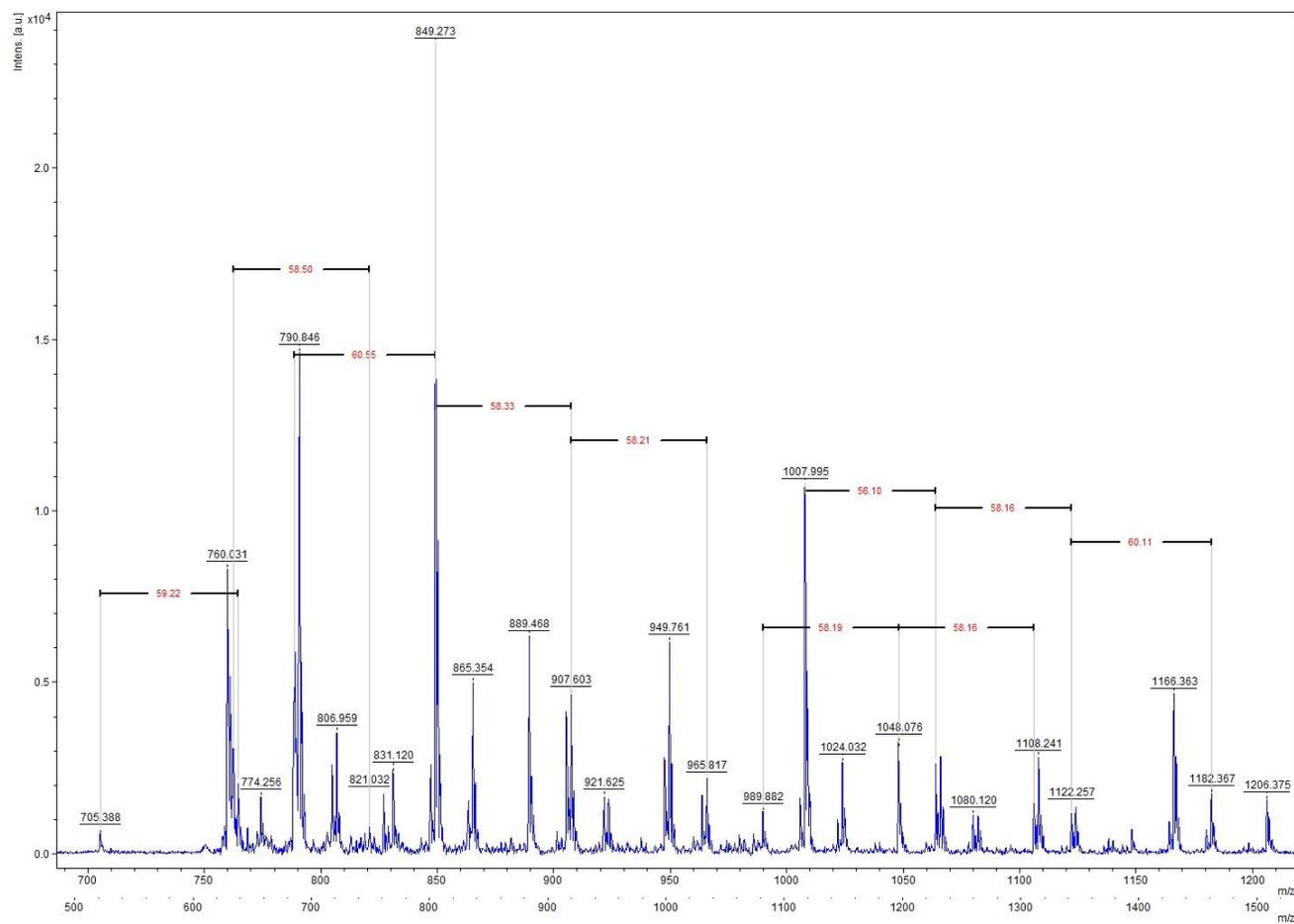


FIG. 8.8: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre picos da amostra do polímero 12 PPS modificado com glicerol.

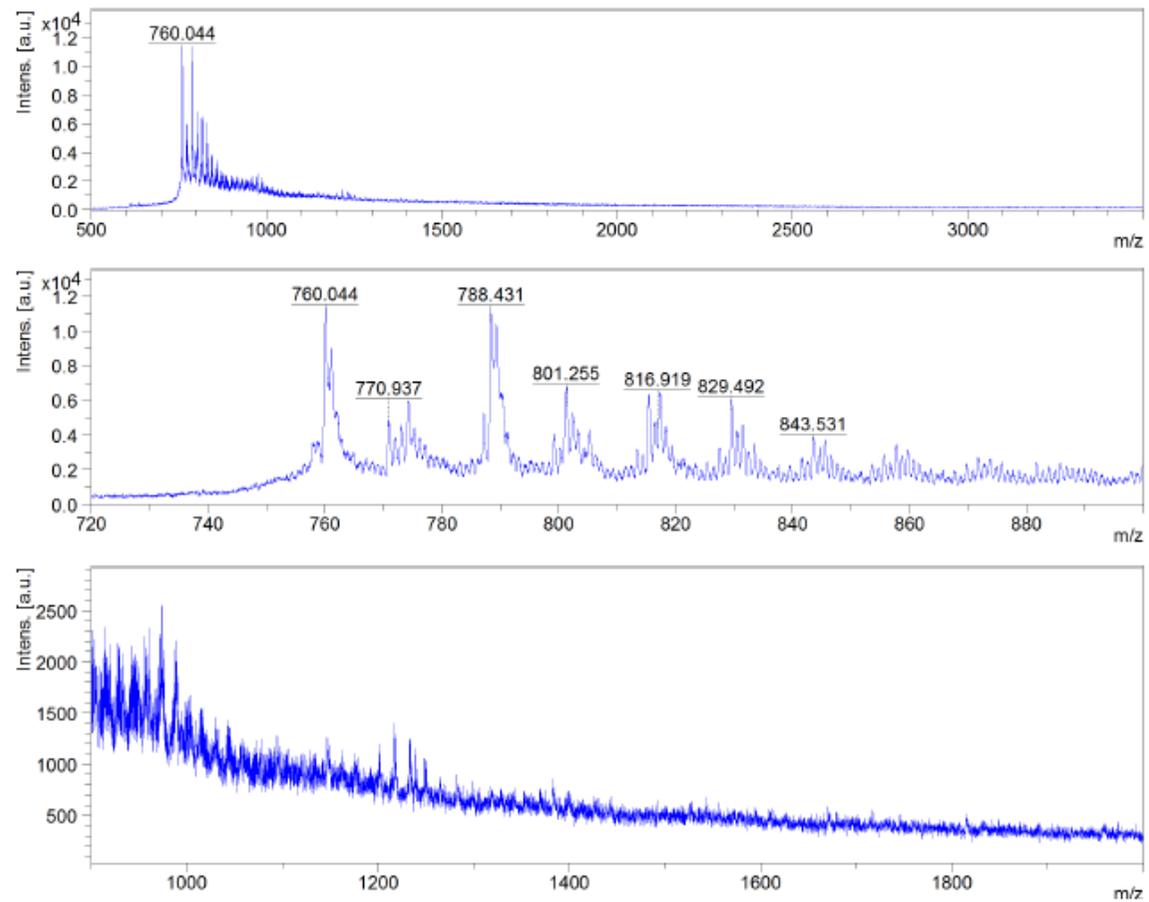


FIG. 8.9: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero PBS.

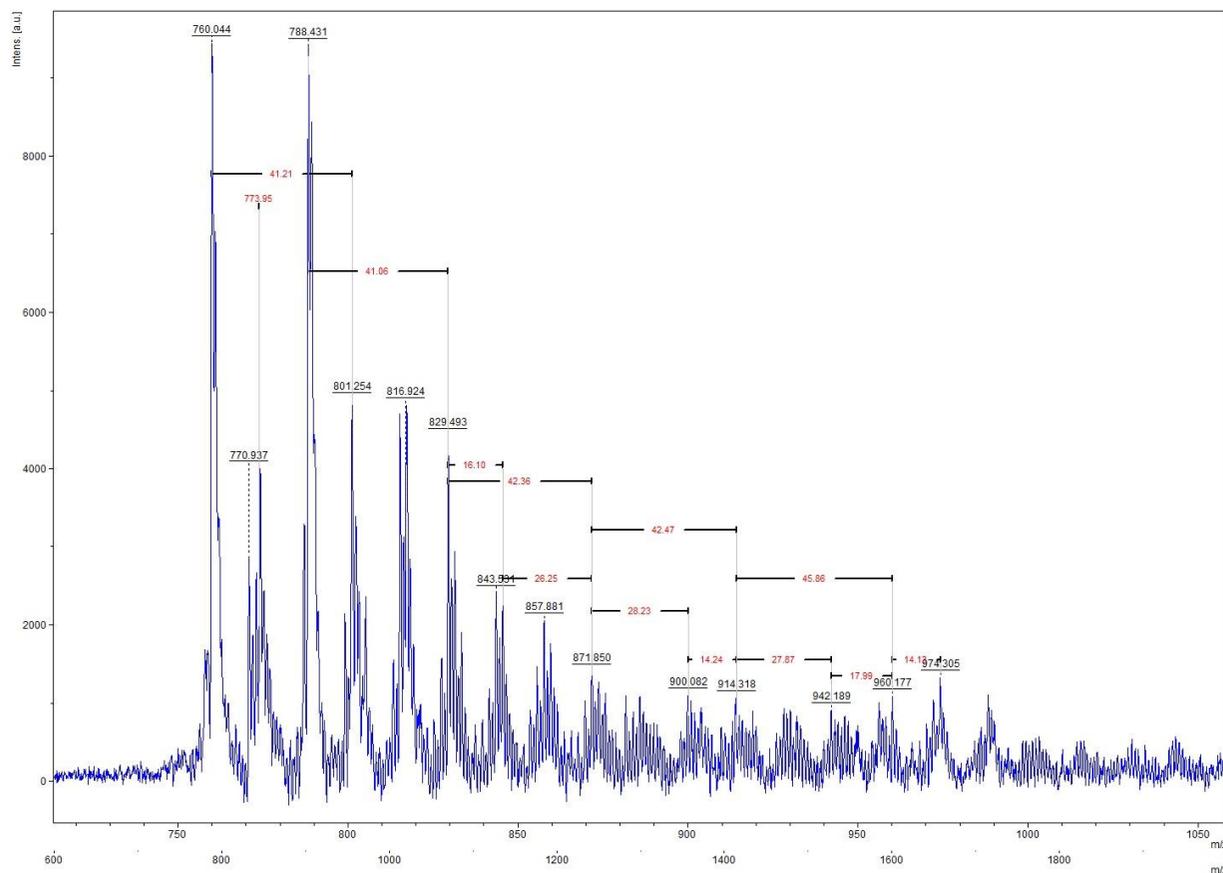


FIG. 8.10: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre picos da amostra do polímero PBS.

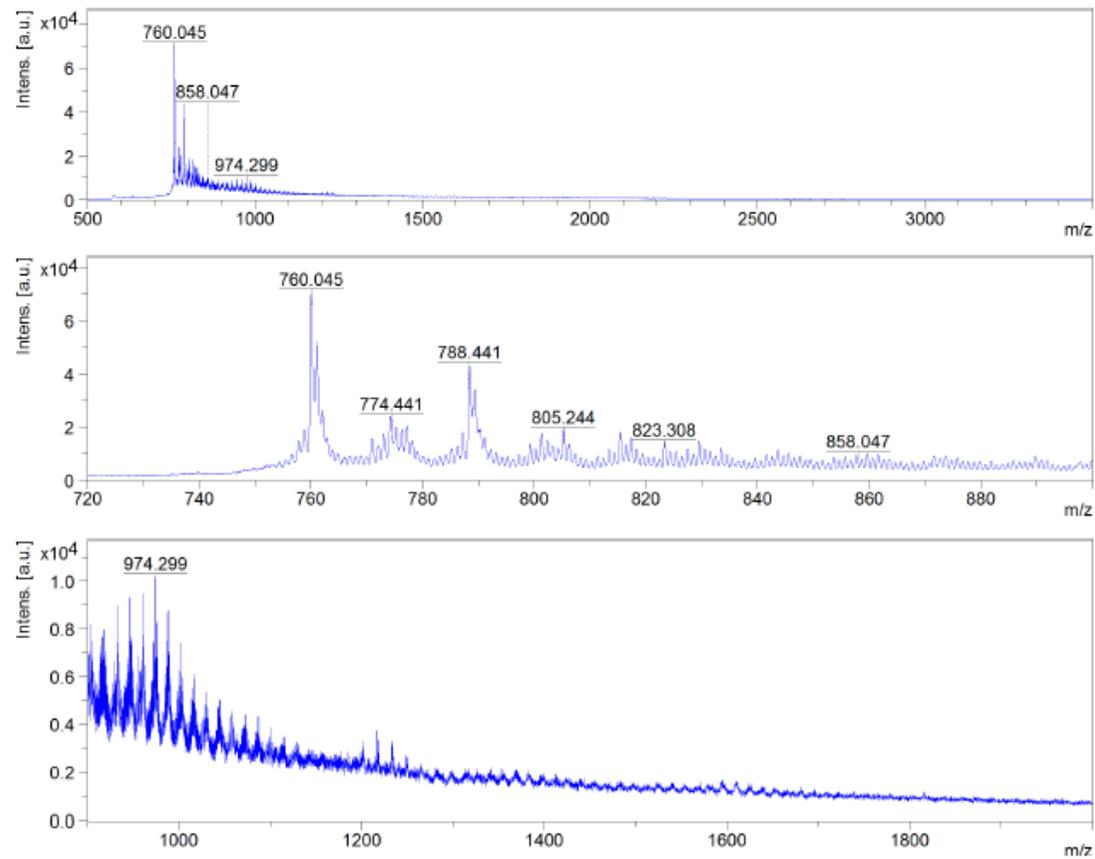


FIG. 8.11: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero PBS modificado com glicerol.

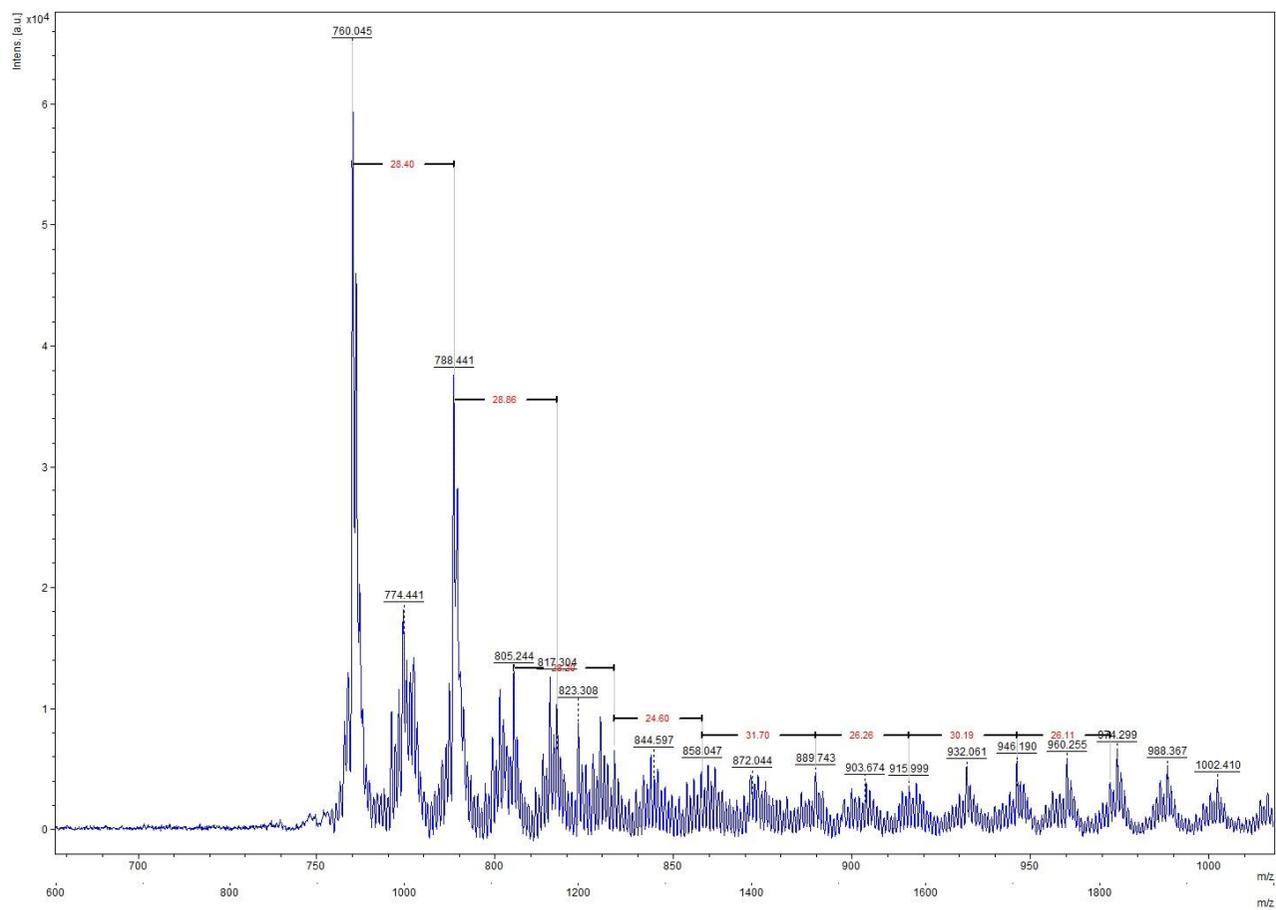


FIG. 8.12: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre picos da amostra do polímero PBS modificado com glicerol.

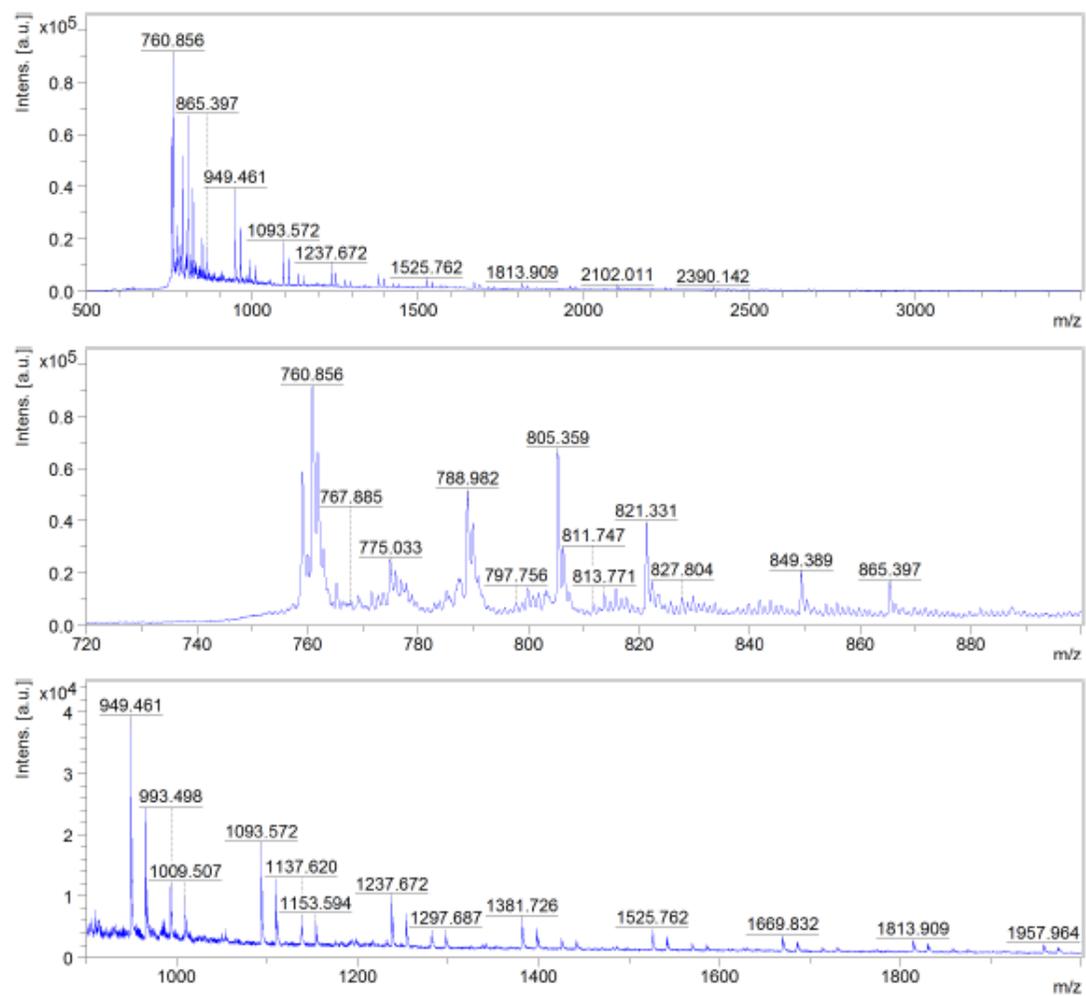


FIG. 8.13: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero PES.

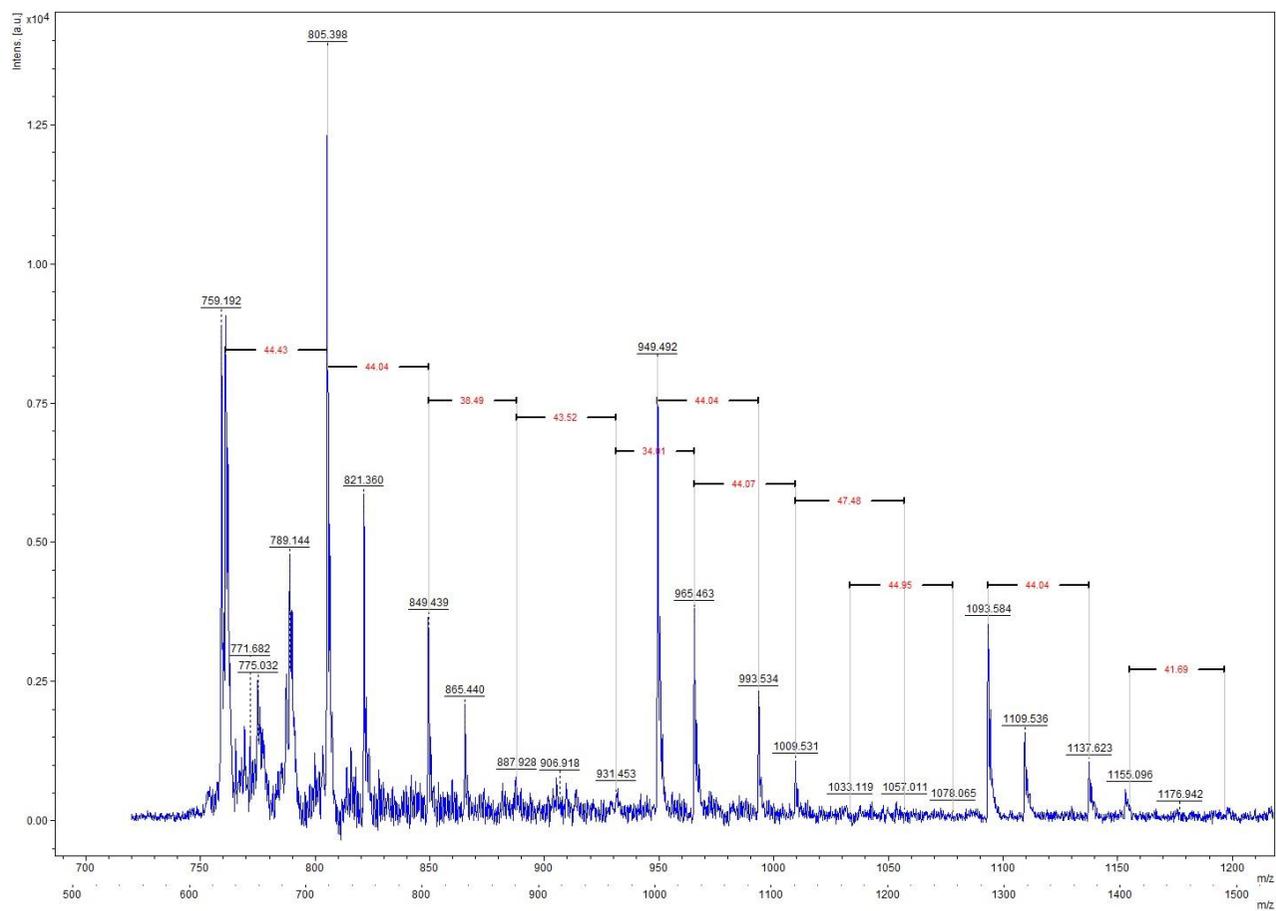


FIG. 8.14: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre picos da amostra do polímero PES.

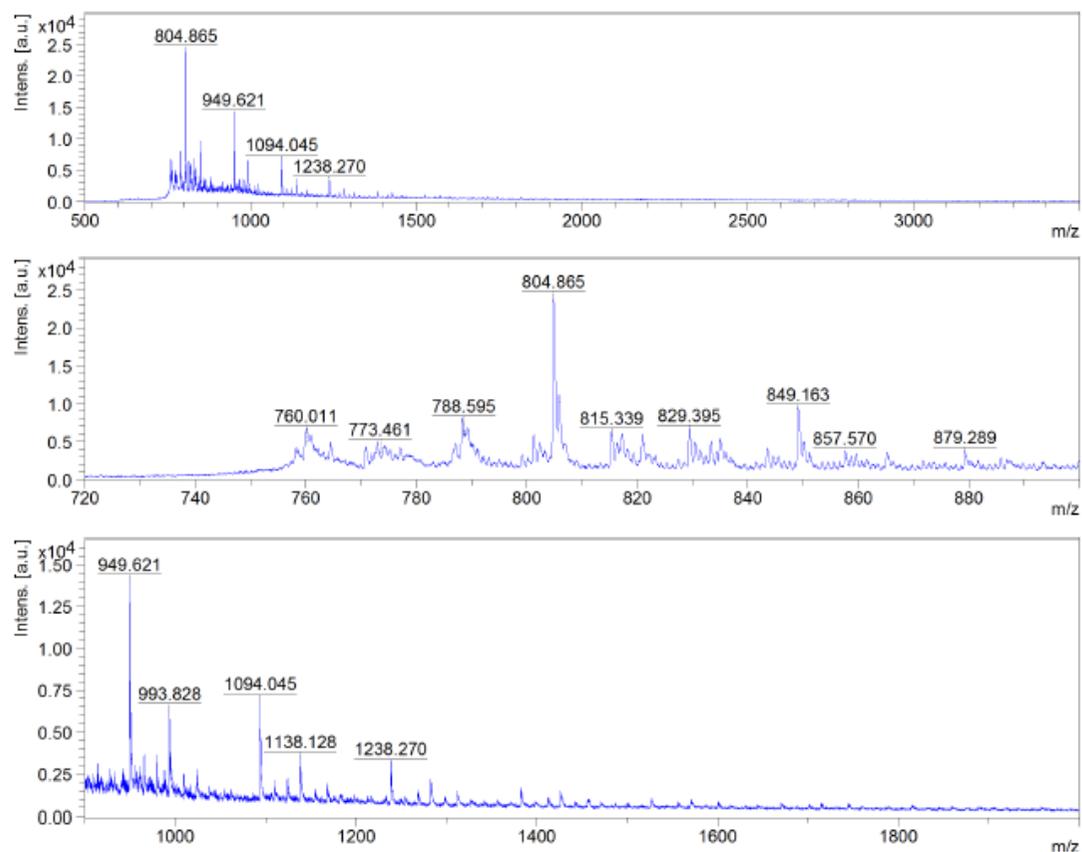


FIG. 8.15: Análise de MALDI TOF MS da amostra do polímero PES modificado com glicerol.

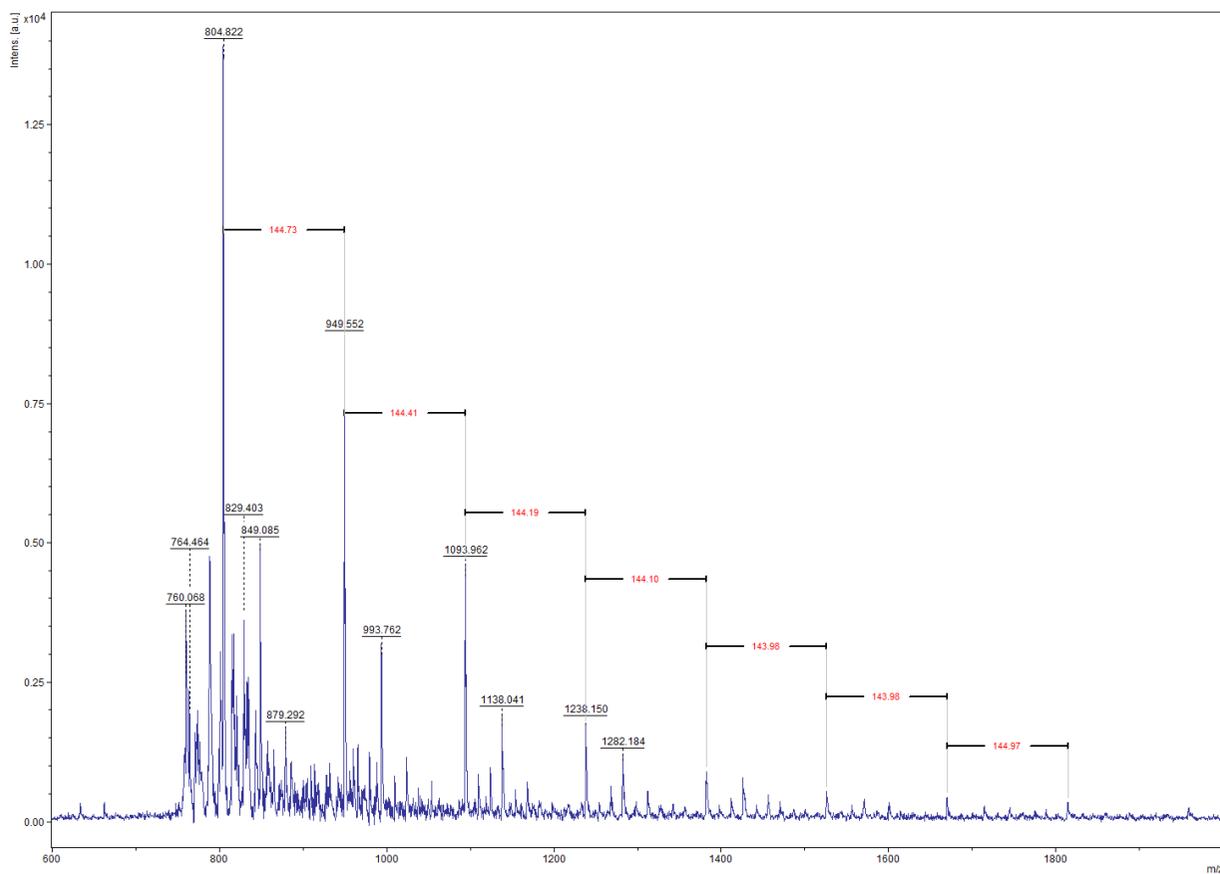


FIG. 8.16: Análise de MALDI TOF MS com os intervalos entre picos da amostra do polímero PES modificado com glicerol.

8.2. APÊNDICE B: RESULTADOS INDIVIDUAIS DA ANÁLISE DE TG

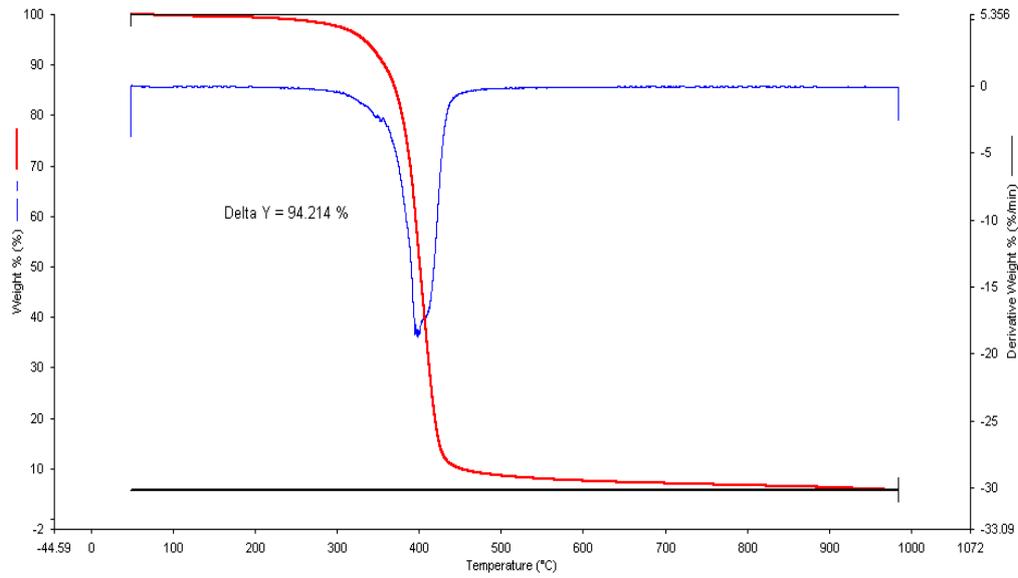


FIG. 8.17: Análise de TG do polímero PES.

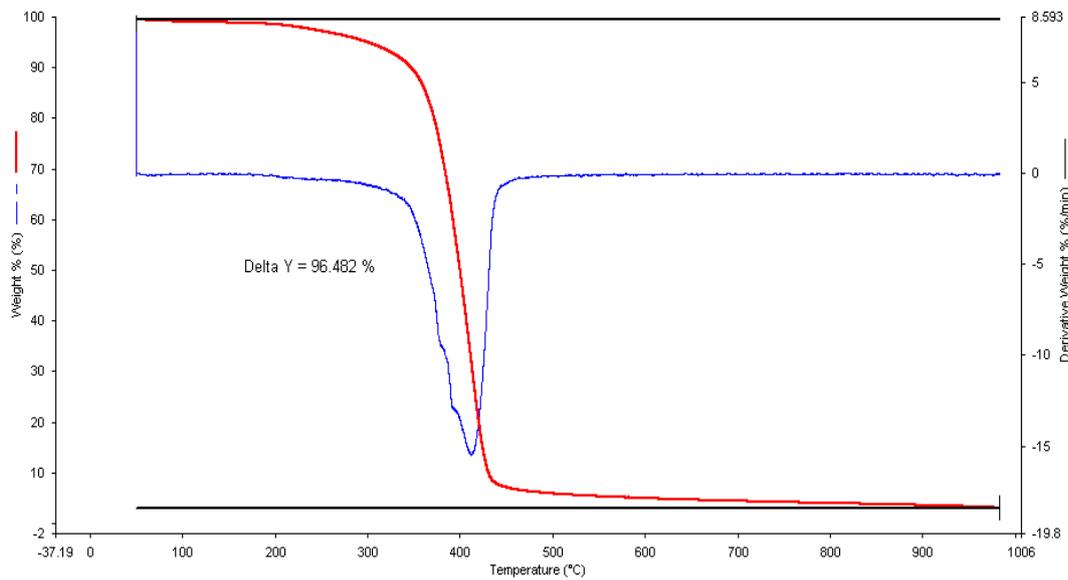


FIG. 8.18: Análise de TG do polímero PES modificado com glicerol.

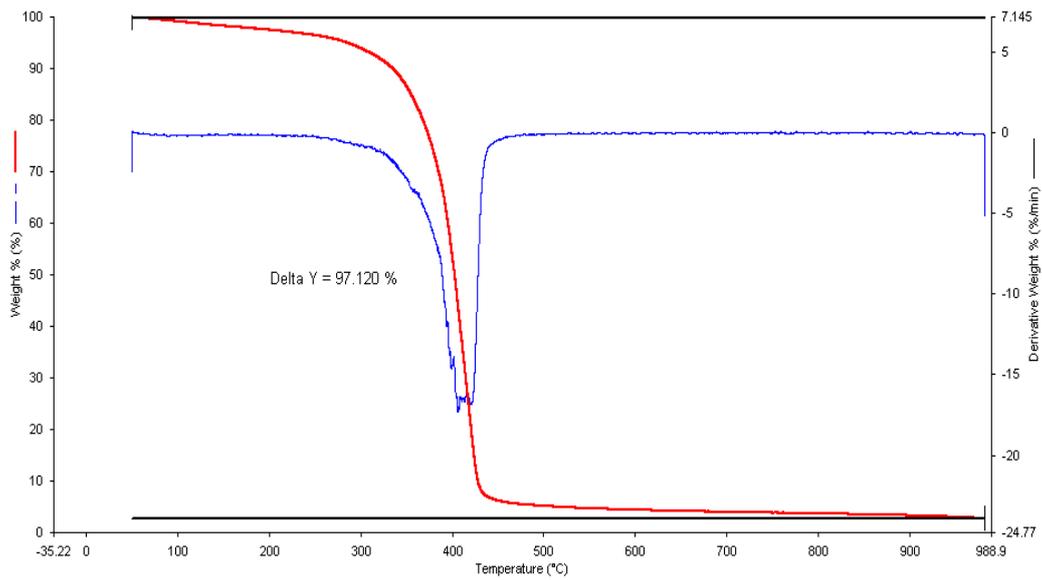


FIG. 8.19: Análise de TG do polímero PES modificado com uretano.

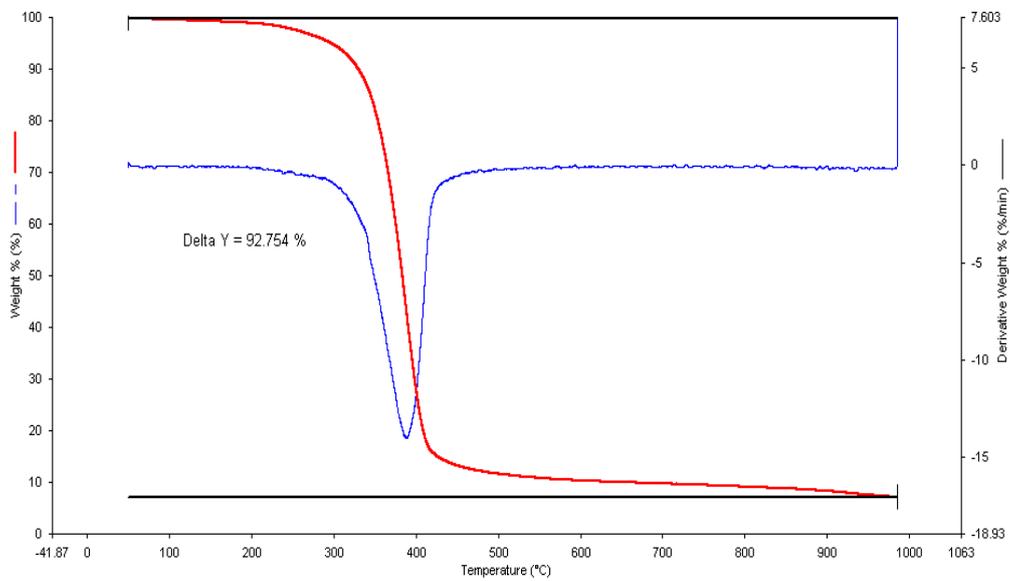


FIG. 8.20: Análise de TG do polímero PES modificado com uretano e glicerol.

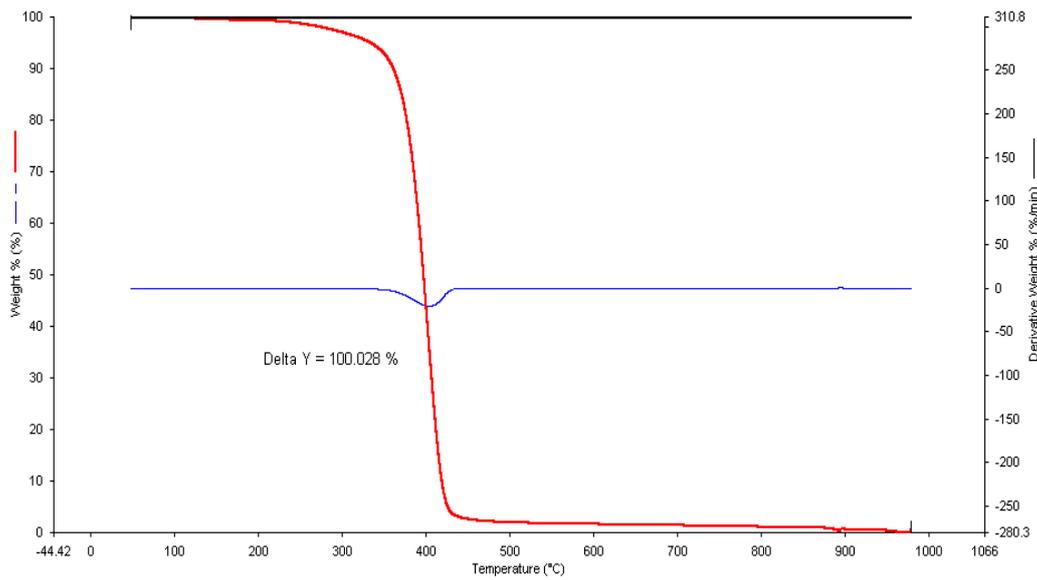


FIG. 8.21: Análise de TG do polímero 13 PPS.

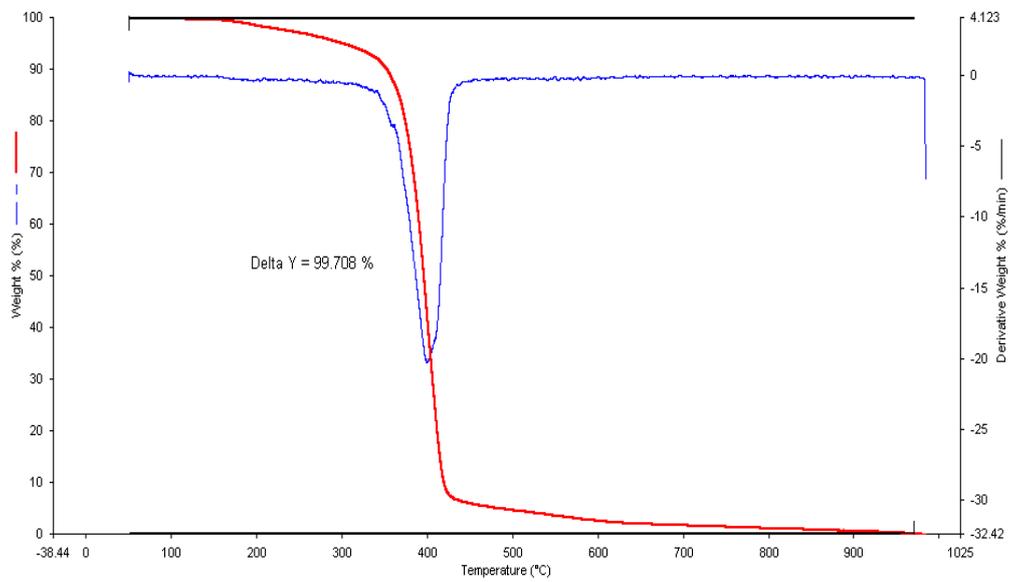


FIG. 8.22: Análise de TG do polímero 13 PPS modificado com glicerol.

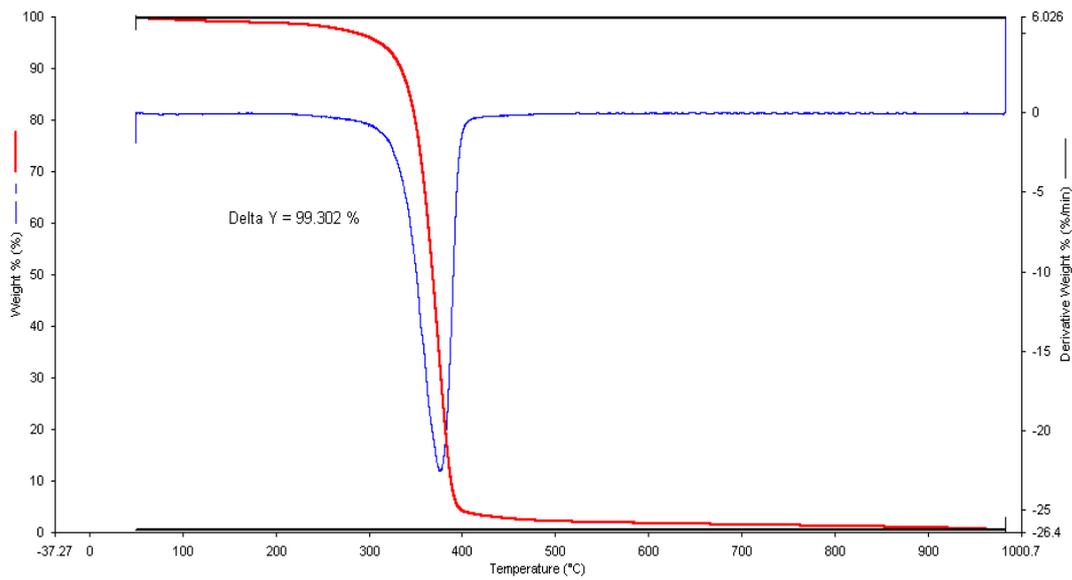


FIG. 8.23: Análise de TG do polímero 12 PPS.

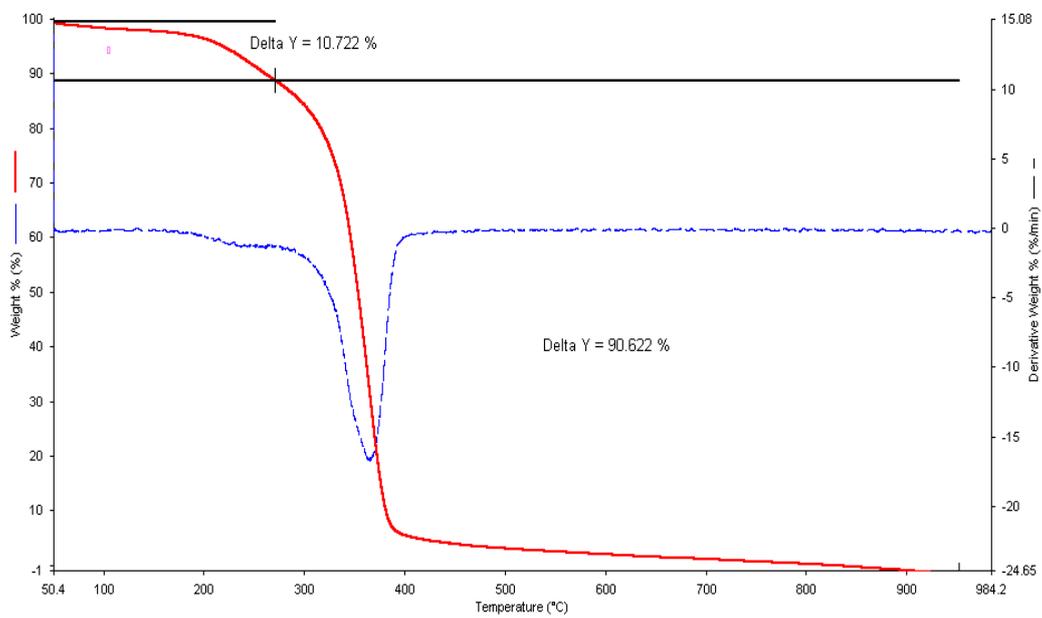


FIG. 8.24: Análise de TG do polímero 12 PPS modificado com glicerol.

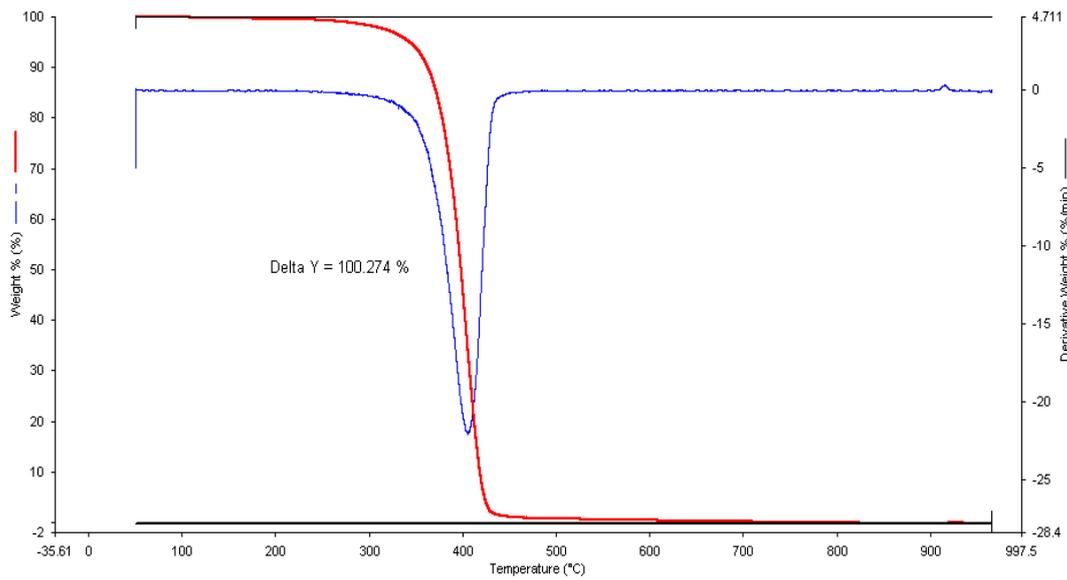


FIG. 8.25: Análise de TG do polímero 14 PBS.

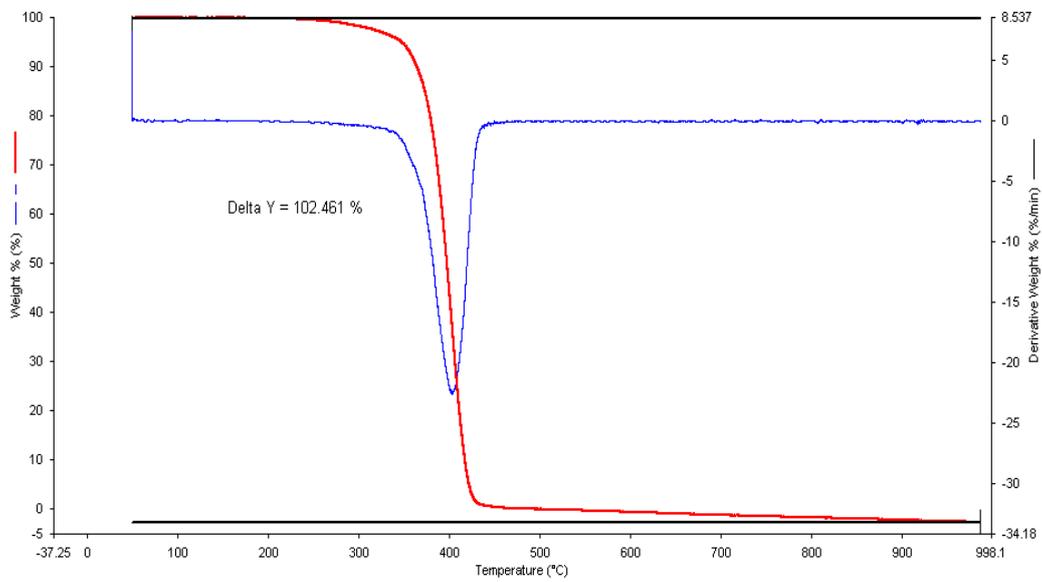


FIG. 8.26: Análise de TG do polímero 14 PBS modificado com glicerol.

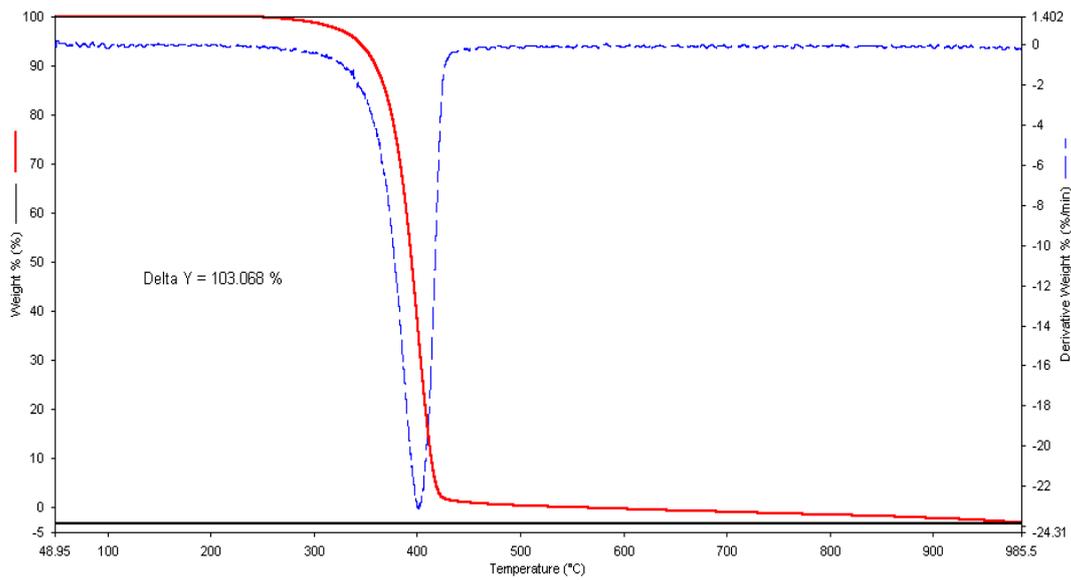


FIG. 8.27: Análise de TG do polímero 14 PBS modificado com uretano.

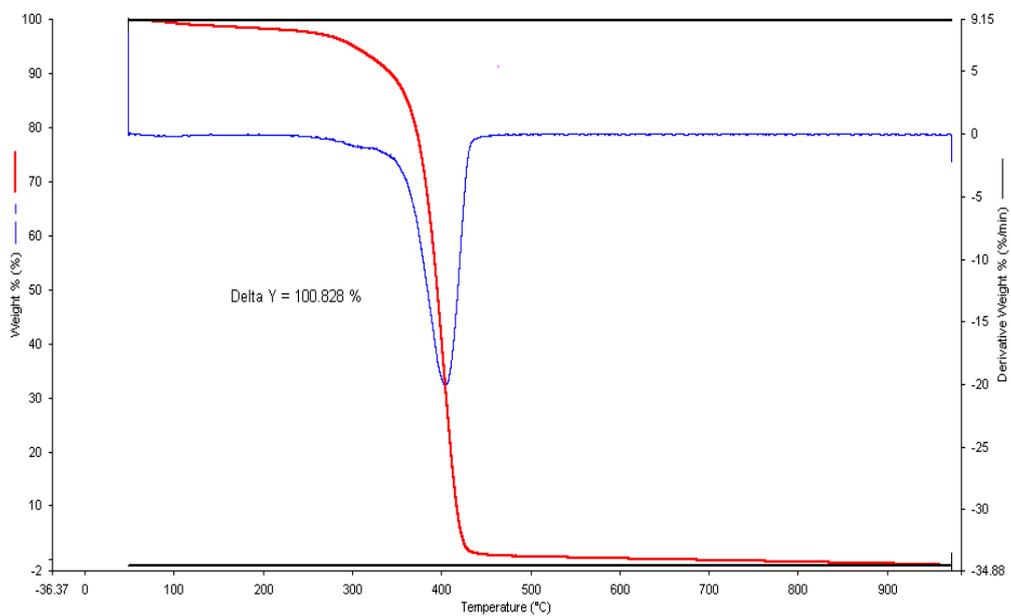


FIG. 8.28: Análise de TG do polímero 14 PBS modificado com uretano e com glicerol.

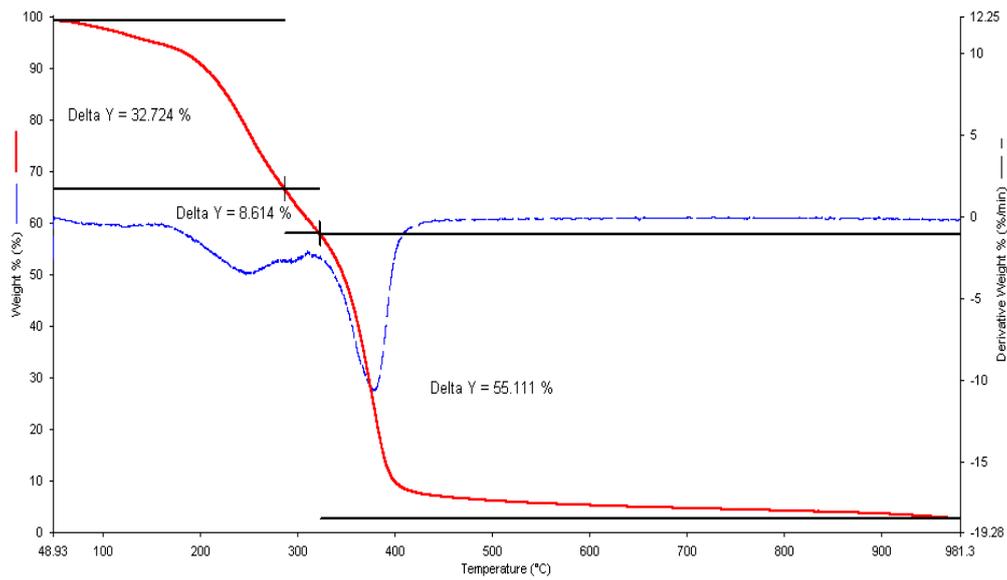


FIG. 8.29: Análise de TG do polímero PIS.

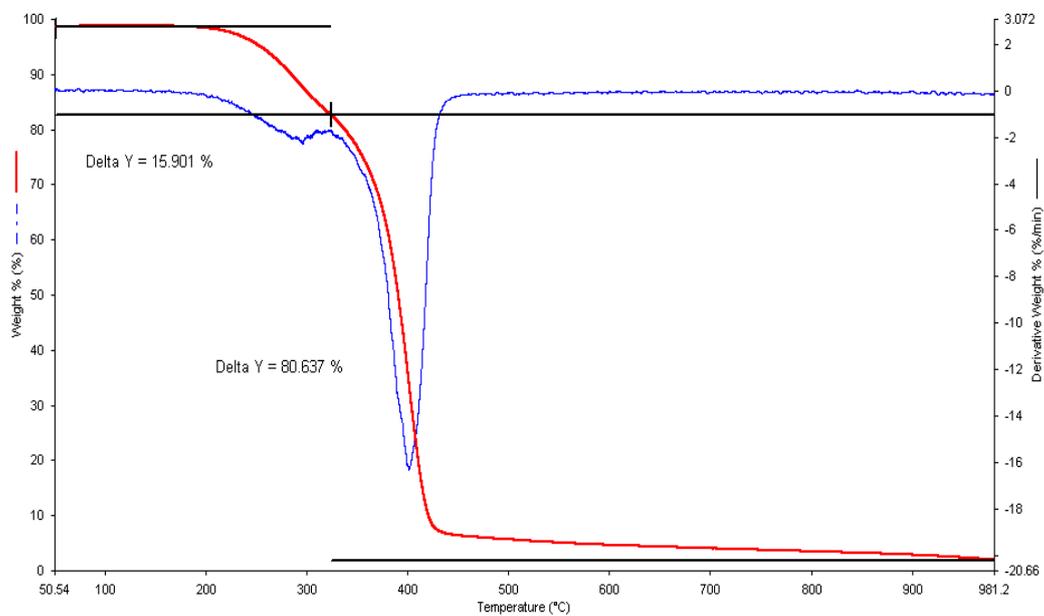


FIG. 8.30: Análise de TG do polímero PIS modificado com uretano.

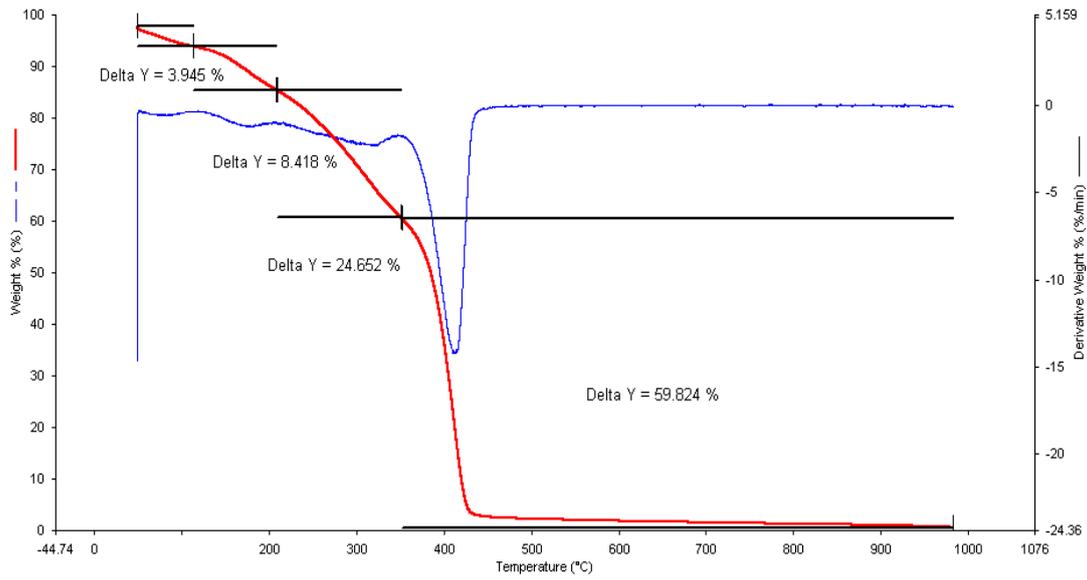


FIG. 8.31: Análise de TG do polímero PDES.

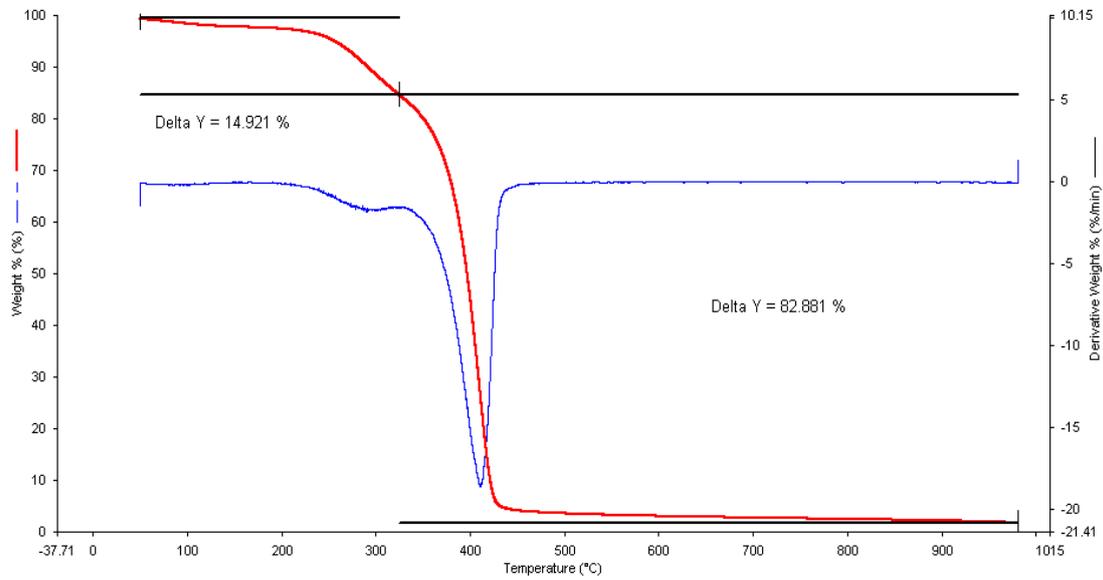


FIG. 8.32: Análise de TG do polímero PDES modificado com uretano.

8.3. APÊNDICE C: RESULTADOS INDIVIDUAIS DA ANÁLISE DE DSC

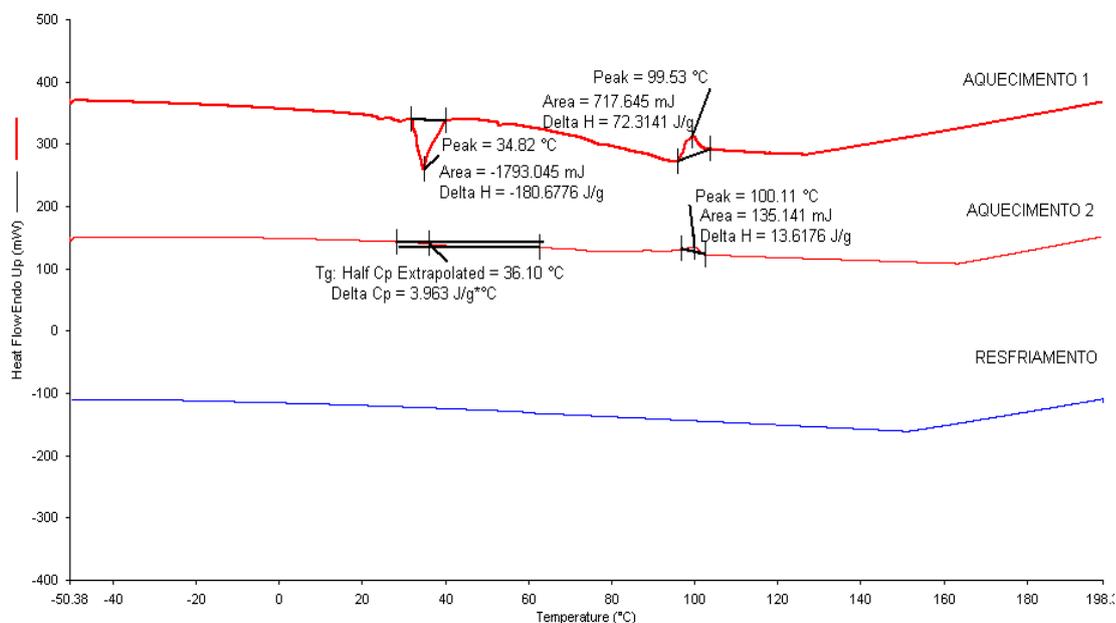


FIG. 8.33: Análise do DSC do polímero PES.

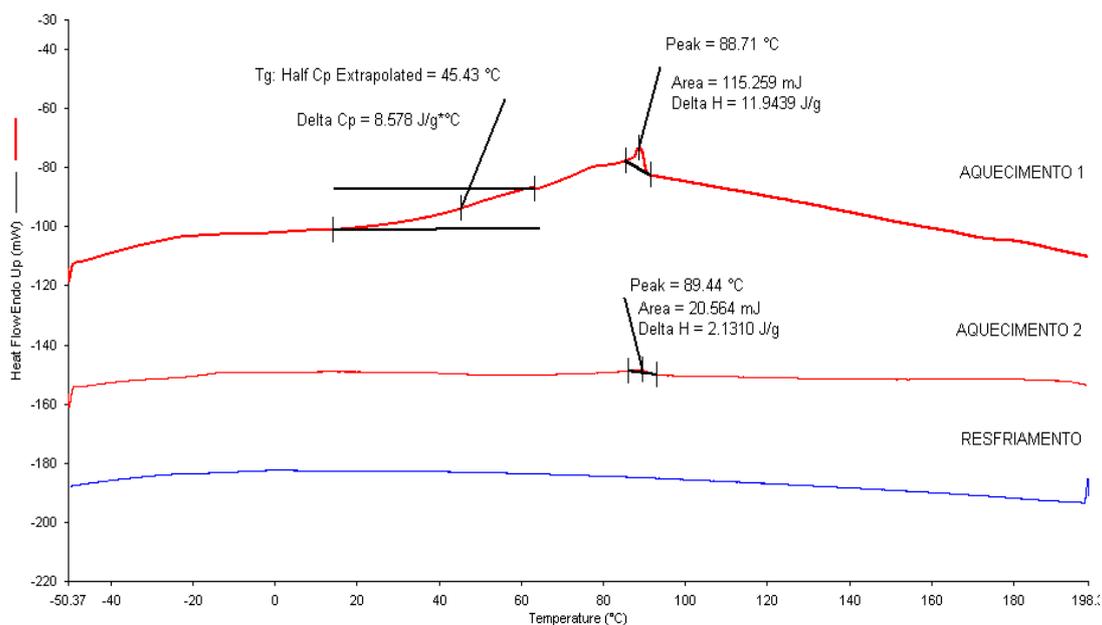


FIG. 8.34: Análise do DSC do polímero PES modificado com glicerol.

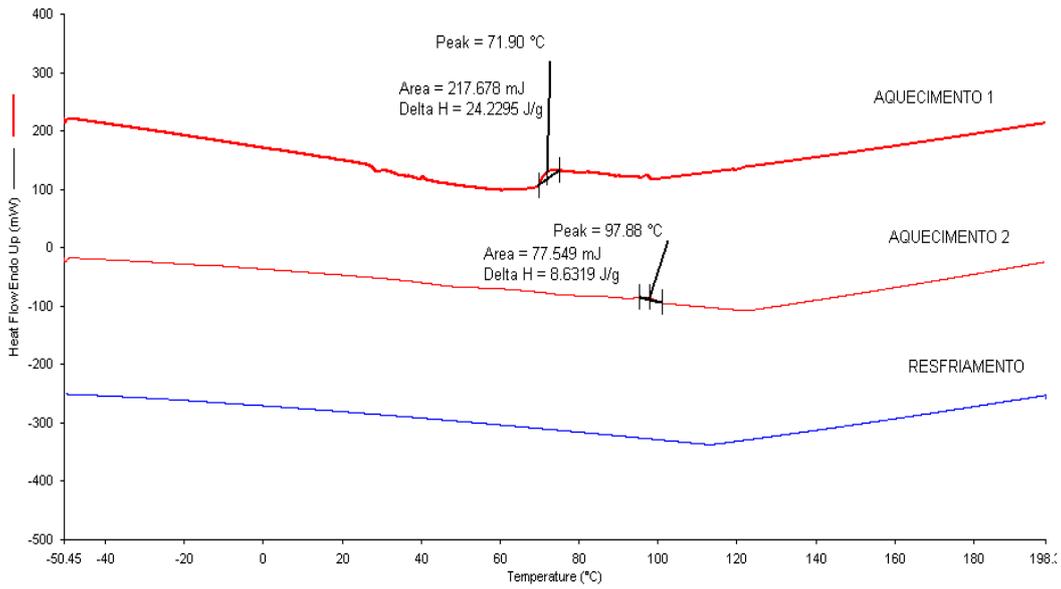


FIG. 8.35: Análise do DSC do polímero PES modificado com uretano.

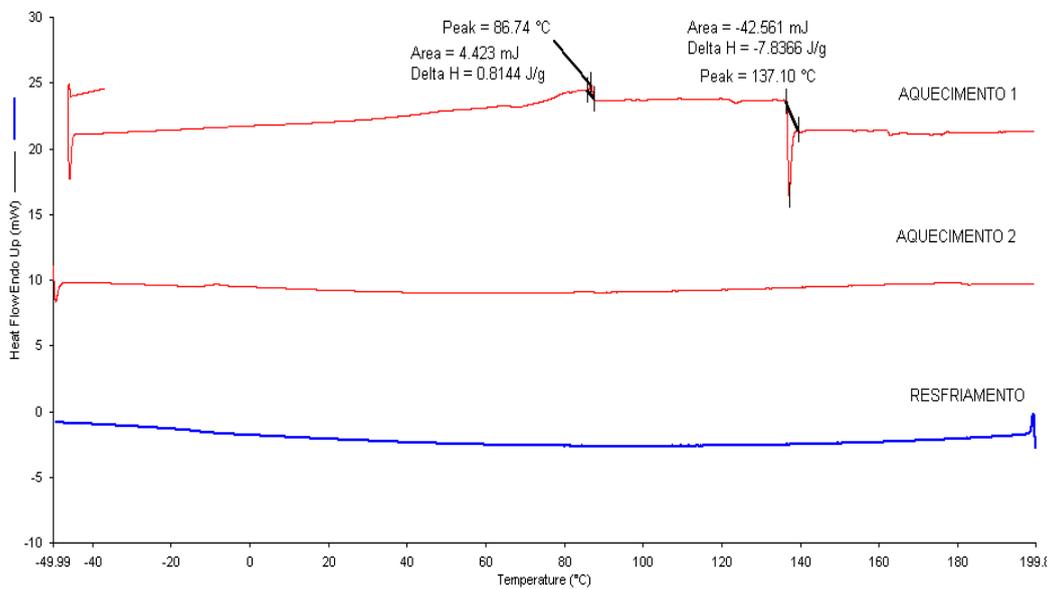


FIG. 8.36: Análise do DSC do polímero PES modificado com uretano e glicerol.

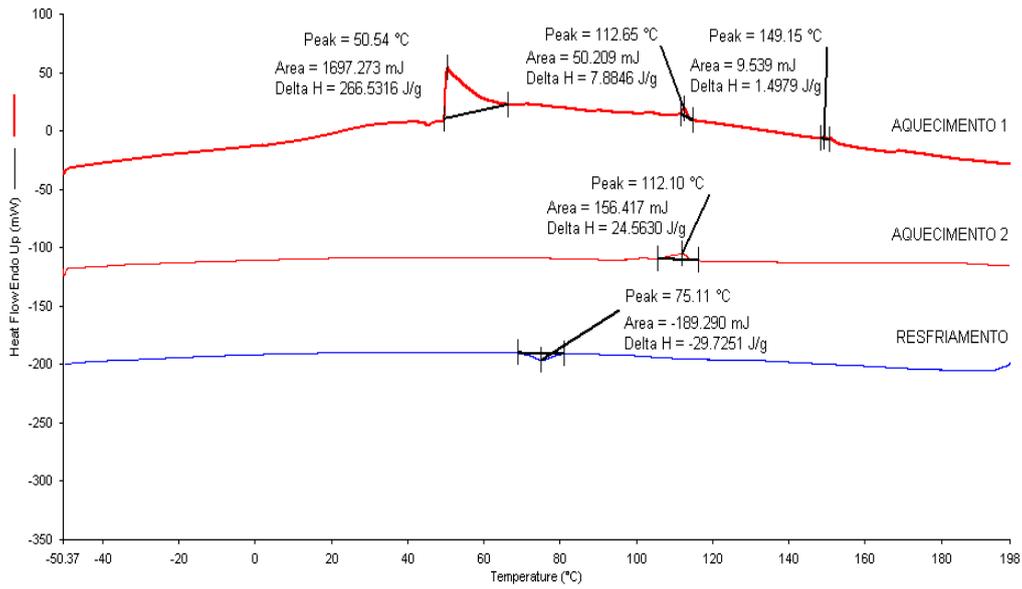


FIG. 8.37: Análise do DSC do polímero PBS.

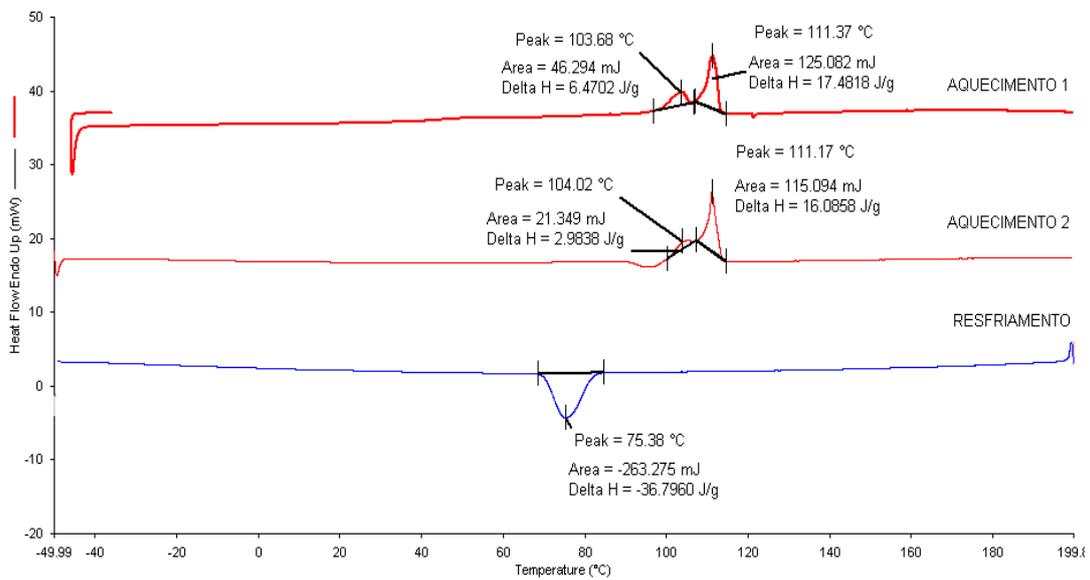


FIG. 8.38: Análise do DSC do polímero PBS modificado com glicerol.

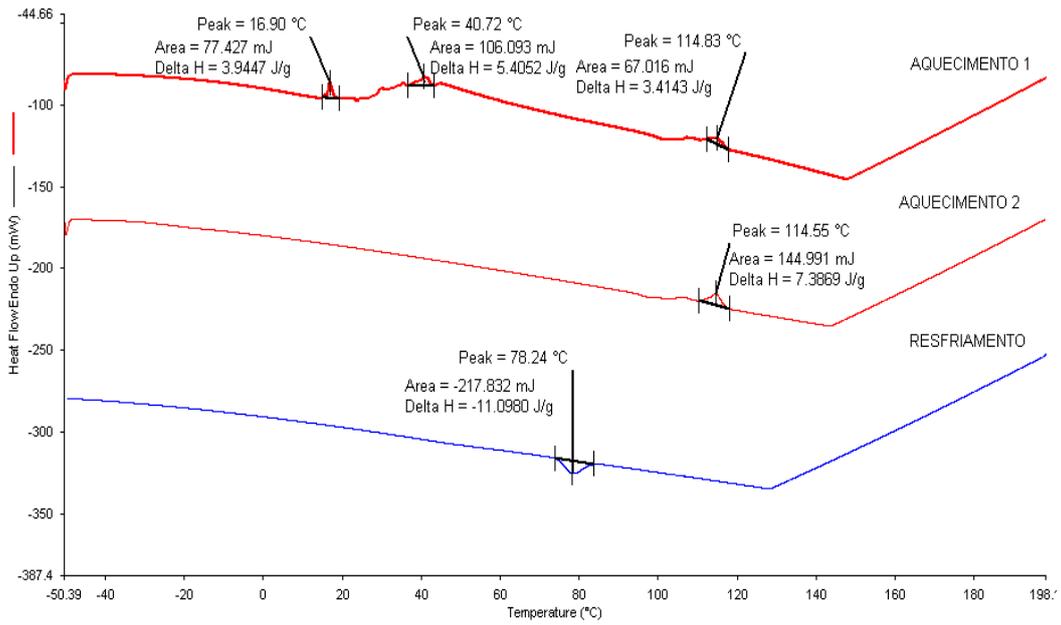


FIG. 8.39: Análise do DSC do polímero PBS modificado com uretano.

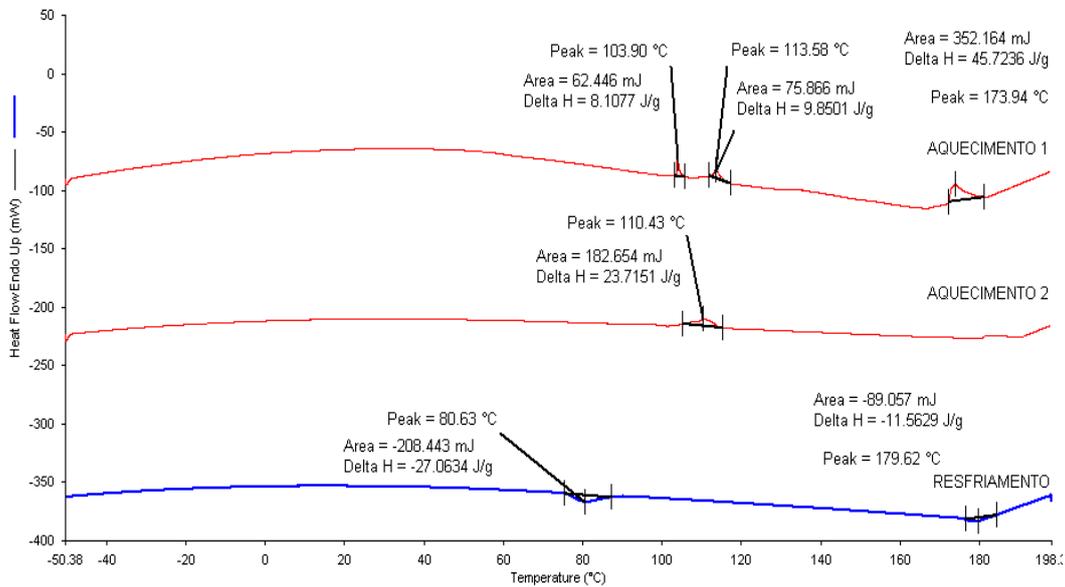


FIG. 8.40: Análise do DSC do polímero PBS modificado com uretano e glicerol.

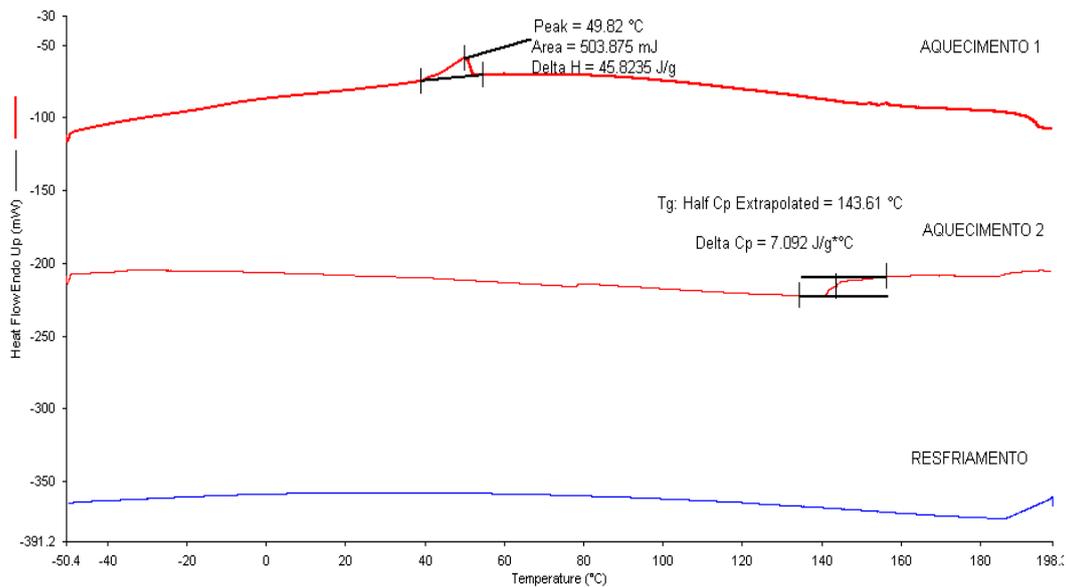


FIG. 8.41: Análise do DSC do polímero 13 PPS.

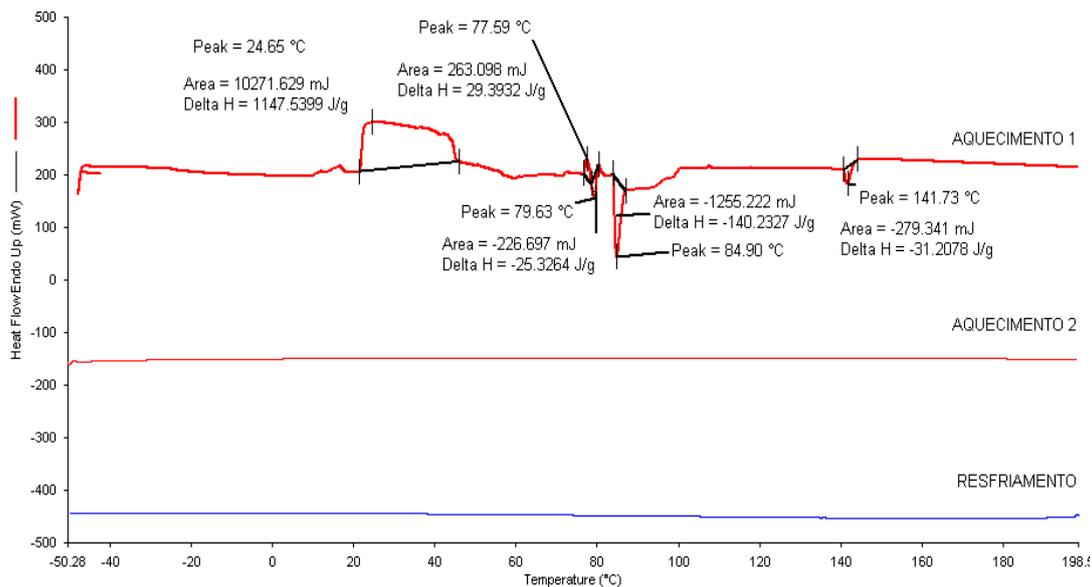


FIG. 8.42: Análise do DSC do polímero 13 PPS modificado com glicerol.

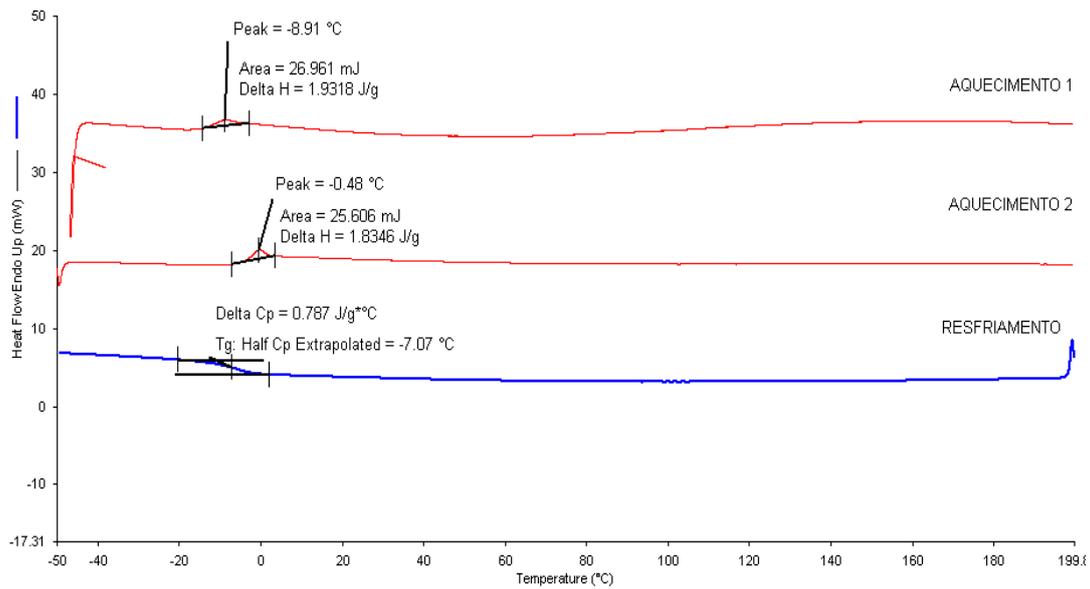


FIG. 8.43: Análise do DSC do polímero 12 PPS.

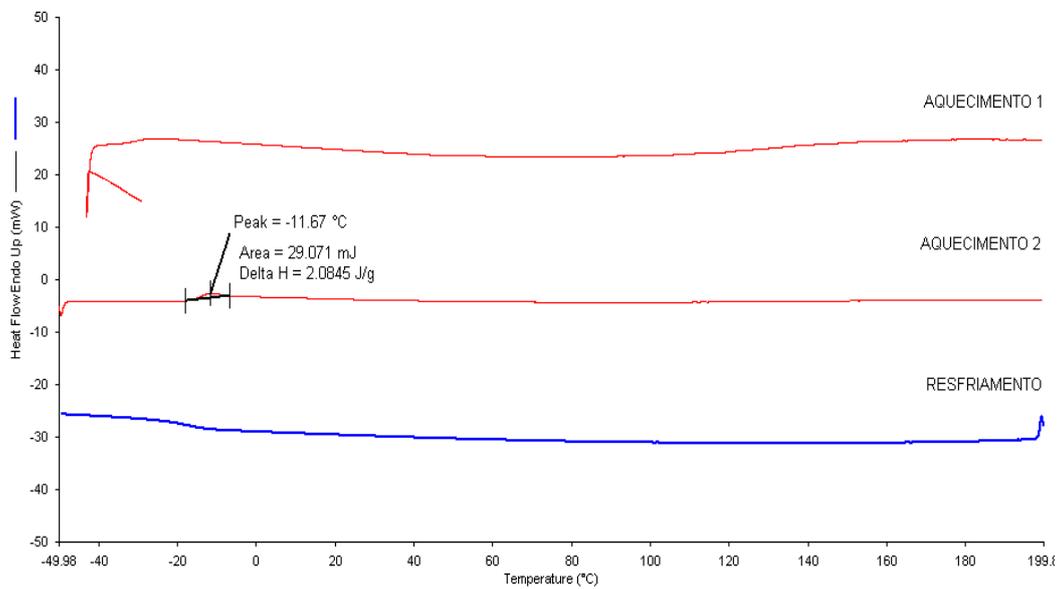


FIG. 8.44: Análise do DSC do polímero 12 PPS modificado com glicerol.

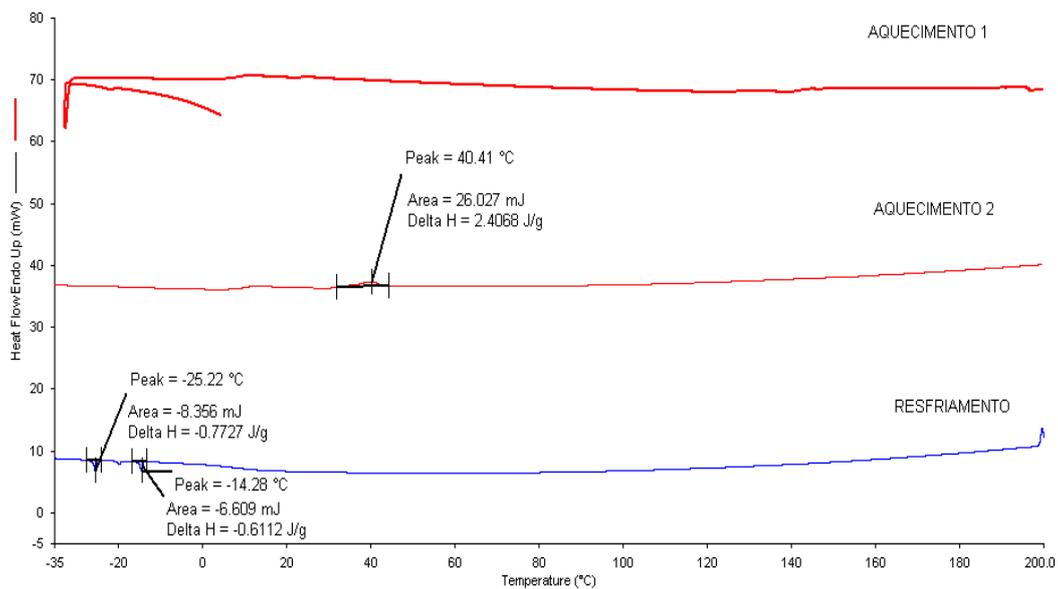


FIG. 8.45: Análise do DSC do polímero PIS.

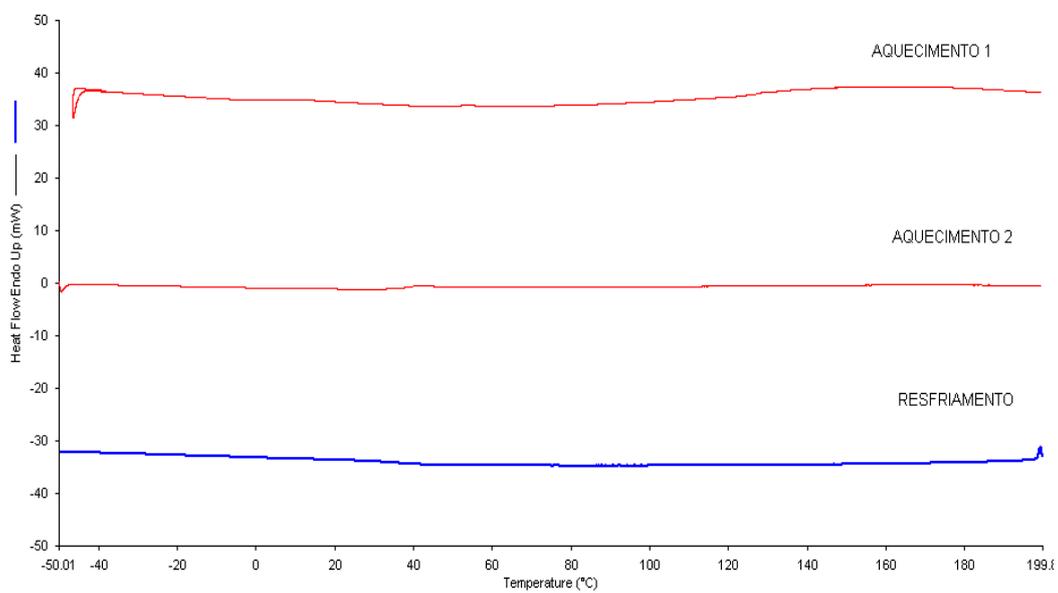


FIG. 8.46: Análise do DSC do polímero PIS modificado com glicerol.

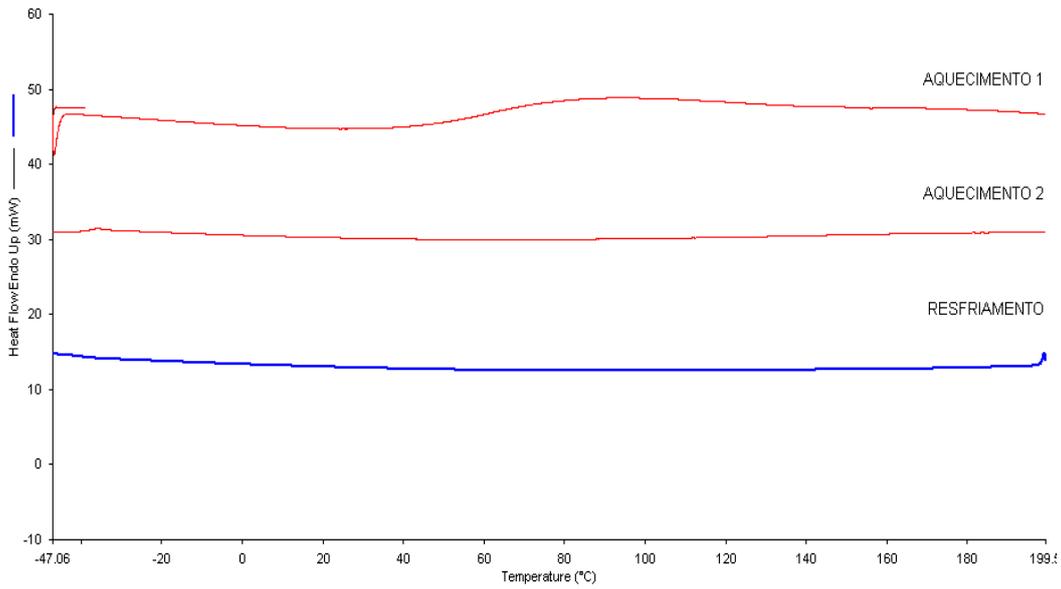


FIG. 8.47: Análise do DSC do polímero PDES.

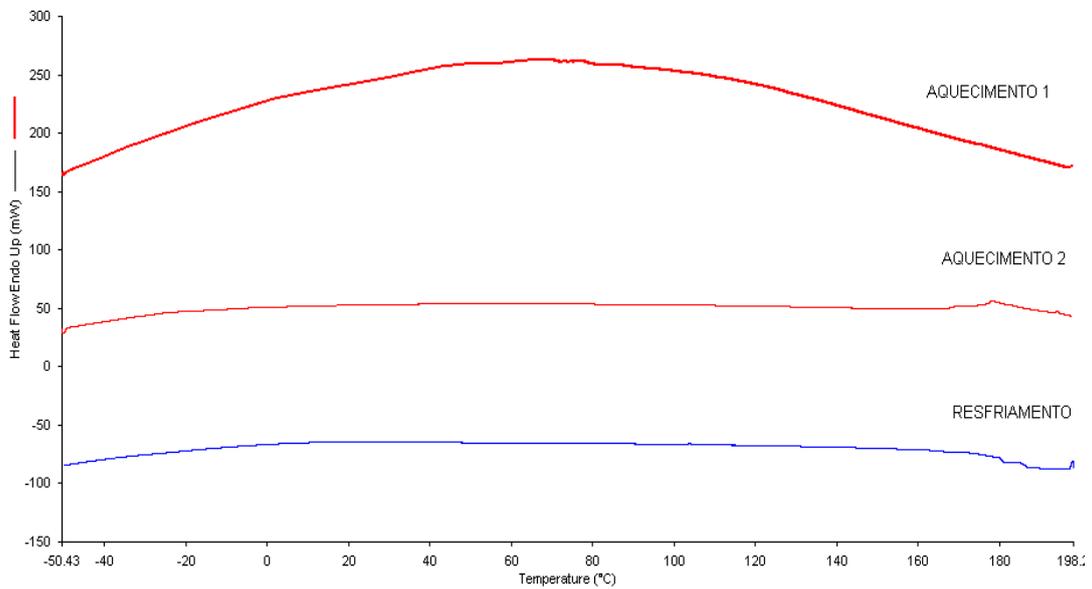


FIG. 8.48: Análise do DSC do polímero PDES modificado com glicerol.

8.4. APÊNDICE D: DESENHO ESQUEMÁTICO DO VASO PROPULSOR

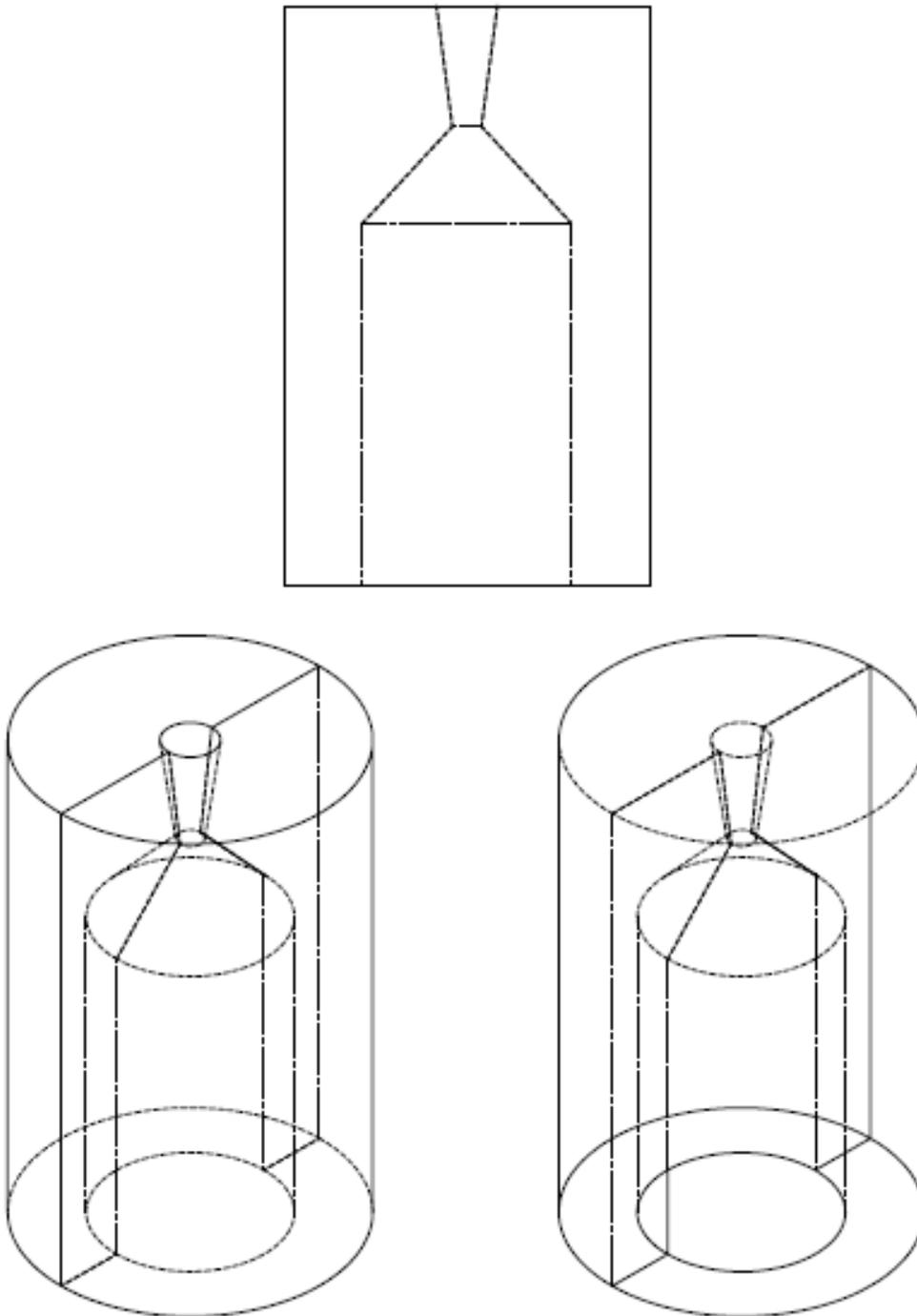


FIG. 8.49: Desenho esquemático do vaso propulsor.

8.5. APÊNDICE E: RELATÓRIOS DAS SIMULAÇÕES NO PROPEP

IMPULSE	IS EX	T*	P*	C*	ISP*	OPT-EX	D-ISP	A*M	EX-T
121,9	1,2175	1036	38,17	3329,6		1,75	0,0	0,10351	816
125,3	1,1039	1115	39,72	3481,4	131,9	1,84	0,0	0,10823	967

Code	WEIGHT	D-H	DENS	COMPOSITION			
0 AMMONIUM PERCHLORATE	0,300	-601	0,00001	1 CL	4 H	1 N	4 O
0 POLYETHYLEN GLYCOL	0,700	-1058	0,00001	2 C	4 H	1 O	

THE PROPELLANT DENSITY IS 0,00001 LB/CU-IN OR 0,0003 GM/CC
 THE TOTAL PROPELLANT WEIGHT IS 1,0000 GRAMS

NUMBER OF GRAM ATOMS OF EACH ELEMENT PRESENT IN INGREDIENTS

0,073771 H
 0,031779 C
 0,002553 N
 0,026103 O
 0,002553 CL

*****CHAMBER RESULTS FOLLOW *****

T(K)	T(F)	P(ATM)	P(PSI)	ENTHALPY	ENTROPY	CP/CV	GAS	RT/V
1149	1609	68,02	1000,00	-0,92	2,31	1,2050	0,046	1480,680

SPECIFIC HEAT (MOLAR) OF GAS AND TOTAL = 10,275 9,262
 NUMBER MOLS GAS AND CONDENSED = 0,046 0,012

1,384803e-002 H2	1,199100e-002 C&	8,673950e-003 CO	8,465516e-003 H2O
6,631380e-003 CH4	4,481134e-003 CO2	2,552668e-003 HCl	1,265736e-003 N2
2,112193e-005 NH3	3,057714e-007 C2H4	1,999849e-007 CH2O	1,707768e-007 CNH
1,28064E-07 CH3Cl			

THE MOLECULAR WEIGHT OF THE MIXTURE IS 17,262

*****EXHAUST RESULTS FOLLOW *****

T(K)	T(F)	P(ATM)	P(PSI)	ENTHALPY	ENTROPY	CP/CV	GAS	RT/V
967	1282	10,00	147,00	-1,10	2,31	1,2039	0,044	227,863

SPECIFIC HEAT (MOLAR) OF GAS AND TOTAL = 9,930 8,670
 NUMBER MOLS GAS AND CONDENSED = 0,044 0,016

1,550571e-002 C&	1,371650e-002 H2	1,005646e-002 H2O	5,910852e-003 CH4
5,683532e-003 CO2	4,678389e-003 CO	2,552776e-003 HCl	1,271621e-003 N2
9,511330e-006 NH3	2,199291e-008 C2H4	2,120266e-008 CH2O	1,999700e-008 CH3Cl
1,24289E-08 CNH			

FIG. 8.50: Simulação do comportamento do propelente com 30% de AP e 70% de polímero.

```

IMPULSE  IS EX      T*      P*      C*      ISP*  OPT-EX  D-ISP      A*M    EX-T
126,6   1,2489    1063   37,76  3455,7      1,71   0,0    0,10743   816
131,0   1,1065    1161   39,68  3649,4    138,0   1,83   0,0    0,11345  1005

Code                                WEIGHT    D-H  DENS    COMPOSITION
0 AMMONIUM PERCHLORATE              0,400   -601  0,00001  1 CL  4 H   1 N   4 O
0 POLYETHYLEN GLYCOL                0,600  -1058  0,00001  2 C   4 H   1 O

THE PROPELLANT DENSITY IS 0,00001 LB/CU-IN OR 0,0003 GM/CC
THE TOTAL PROPELLANT WEIGHT IS 1,0000 GRAMS

NUMBER OF GRAM ATOMS OF EACH ELEMENT PRESENT IN INGREDIENTS

0,068096 H
0,027239 C
0,003404 N
0,027237 O
0,003404 CL

*****CHAMBER RESULTS FOLLOW *****
T(K)  T(F)  P(ATM)  P(PST)  ENTHALPY  ENTROPY  CP/CV  GAS  RT/V
1196  1693   68,02  1000,00  -0,88     2,39   1,2340  0,048  1404,087

SPECIFIC HEAT (MOLAR) OF GAS AND TOTAL = 9,809 9,331
NUMBER MOLS GAS AND CONDENSED = 0,048 0,006

1,507083e-002 H2      1,203876e-002 CO      6,971344e-003 H2O      5,949988e-003 C#
5,135365e-003 CH4     4,112981e-003 CO2     3,403707e-003 HCl     1,691273e-003 N2
2,094960e-005 NH3     3,990685e-007 C2H4    3,539019e-007 CNH     2,716880e-007 CH2O
1,75084E-07 CH3Cl     1,75084E-07 CH3Cl

THE MOLECULAR WEIGHT OF THE MIXTURE IS 18,383

*****EXHAUST RESULTS FOLLOW *****
T(K)  T(F)  P(ATM)  P(PST)  ENTHALPY  ENTROPY  CP/CV  GAS  RT/V
1005  1349   10,00  147,00  -1,07     2,39   1,2284  0,046  217,921

SPECIFIC HEAT (MOLAR) OF GAS AND TOTAL = 9,557 8,781
NUMBER MOLS GAS AND CONDENSED = 0,046 0,010

1,496033e-002 H2      9,877026e-003 C#      8,531206e-003 H2O      7,177731e-003 CO
5,763687e-003 CO2     4,420104e-003 CH4     3,403855e-003 HCl     1,697285e-003 N2
9,252639e-006 NH3     3,190032e-008 CH2O    2,987174e-008 C2H4    2,791654e-008 CNH
2,76427E-08 CH3Cl

THE MOLECULAR WEIGHT OF THE MIXTURE IS 17,908

```

FIG. 8.51: Simulação do comportamento do propelente com 40% de AP e 60% de polímero.

Code	WEIGHT	D-H	DENS	COMPOSITION			
0 AMMONIUM PERCHLORATE	0,500	-601	0,00001	1 CL	4 H	1 N	4 O
0 POLYETHYLEN GLYCOL	0,500	-1058	0,00001	2 C	4 H	1 O	

THE PROPELLANT DENSITY IS 0,00001 LB/CU-IN OR 0,0003 GM/CC
 THE TOTAL PROPELLANT WEIGHT IS 1,0000 GRAMS

NUMBER OF GRAM ATOMS OF EACH ELEMENT PRESENT IN INGREDIENTS

0,062421 H
 0,022699 C
 0,004255 N
 0,028371 O
 0,004255 CL

*****CHAMBER RESULTS FOLLOW *****

T(K)	T(F)	P(ATM)	P(PSI)	ENTHALPY	ENTROPY	CP/CV	GAS	RI/V
1246	1783	68,02	1000,00	-0,83	2,46	1,2697	0,051	1334,828

SPECIFIC HEAT (MOLAR) OF GAS AND TOTAL = 9,354 9,354
 NUMBER MOLS GAS AND CONDENSED = 0,051 0,000

1,616008e-002 H2	1,555194e-002 CO	5,709990e-003 H2O	4,254761e-003 HCl
3,590541e-003 CH4	3,554222e-003 CO2	2,117275e-003 N2	1,972671e-005 NH3
6,511170e-007 CNH	4,346385e-007 C2H4	3,395595e-007 CH2O	2,054456e-007 CH3Cl
1,76414E-08 CNHO			

THE MOLECULAR WEIGHT OF THE MIXTURE IS 19,623

*****EXHAUST RESULTS FOLLOW *****

T(K)	T(F)	P(ATM)	P(PSI)	ENTHALPY	ENTROPY	CP/CV	GAS	RI/V
1040	1412	10,00	147,00	-1,04	2,46	1,2596	0,048	208,348

SPECIFIC HEAT (MOLAR) OF GAS AND TOTAL = 9,237 8,949
 NUMBER MOLS GAS AND CONDENSED = 0,048 0,004

1,561607e-002 H2	1,015767e-002 CO	7,015787e-003 H2O	5,598612e-003 CO2
4,254933e-003 HCl	3,723438e-003 C&	3,218867e-003 CH4	2,123201e-003 N2
8,479037e-006 NH3	5,430471e-008 CNH	4,285716e-008 CH2O	3,623917e-008 C2H4
3,43873E-08 CH3Cl			

THE MOLECULAR WEIGHT OF THE MIXTURE IS 19,336

*****PERFORMANCE: FROZEN ON FIRST LINE, SHIFTING ON SECOND LINE*****

IMPULSE	IS EX	T*	P*	C*	ISP*	OPT-EX	D-ISP	A*M	EX-T
131,1	1,2872	1089	37,28	3578,8		1,67	0,0	0,11126	812
136,5	1,1531	1181	38,58	3804,7	144,0	1,82	0,0	0,11828	1040

FIG. 8.52: Simulação do comportamento do propelente com 50% de AP e 50% de polímero.

```

Code                WEIGHT      D-H  DENS      COMPOSITION
0 AMMONIUM PERCHLORATE 0,600    -601  0,00001    1 CL  4 H   1 N   4 O
0 POLYETHYLEN GLYCOL  0,400   -1058  0,00001    2 C   4 H   1 O

THE PROPELLANT DENSITY IS 0,00001 LB/CU-IN OR 0,0003 GM/CC
THE TOTAL PROPELLANT WEIGHT IS 1,0000 GRAMS

NUMBER OF GRAM ATOMS OF EACH ELEMENT PRESENT IN INGREDIENTS

0,056745 H
0,018160 C
0,005107 N
0,029506 O
0,005107 CL

*****CHAMBER RESULTS FOLLOW *****
T(K)  T(F)  P(ATM)  P(PST)  ENTHALPY  ENTROPY  CP/CV  GAS  RT/V
1491  2224   68,02  1000,00   -0,78     2,51  1,2855  0,051 1321,426

SPECIFIC HEAT (MOLAR) OF GAS AND TOTAL =      8,948      8,948
NUMBER MOLS GAS AND CONDENSED =      0,051      0,000

1,717301e-002 H2          1,514309e-002 CO          8,481442e-003 H2O          5,106031e-003 HCl
2,940151e-003 CO2        2,547931e-003 N2          7,484764e-005 CH4          9,665945e-006 NH3
4,837759e-007 CNH        2,848638e-007 CH2O        5,684055e-008 H            2,208645e-008 CNHO
2,02776E-08 CH3Cl        2,02776E-08 CH3Cl

THE MOLECULAR WEIGHT OF THE MIXTURE IS 19,426

*****EXHAUST RESULTS FOLLOW *****
T(K)  T(F)  P(ATM)  P(PST)  ENTHALPY  ENTROPY  CP/CV  GAS  RT/V
1098  1518   10,00  147,00   -1,03     2,51  1,2910  0,050 201,668

SPECIFIC HEAT (MOLAR) OF GAS AND TOTAL =      8,816      8,816
NUMBER MOLS GAS AND CONDENSED =      0,050      0,000

1,656336e-002 H2          1,196530e-002 CO          7,199086e-003 H2O          5,170350e-003 CO2
5,106032e-003 HCl        2,549483e-003 N2          1,023094e-003 CH4          6,986284e-006 NH3
7,101913e-008 CNH        4,784414e-008 CH2O        2,143122e-008 CH3Cl        1,295015e-008 C2H4

THE MOLECULAR WEIGHT OF THE MIXTURE IS 20,168

*****PERFORMANCE: FROZEN ON FIRST LINE, SHIFTING ON SECOND LINE*****
IMPULSE  IS EX    T*      P*      C*      ISP*  OPT-EX  D-ISP    A*M    EX-T
143,6   1,3021  1295   37,10  3919,3    1,65   0,0   0,12184  956
146,0   1,2117  1369   38,24  4086,8    155,4   1,73   0,0   0,12705  1098

```

FIG. 8.53: Simulação do comportamento do propelente com 60% de AP e 40% de polímero.

Code	WEIGHT	D-H	DENS	COMPOSITION			
0 AMMONIUM PERCHLORATE	0,700	-601	0,00001	1 CL	4 H	1 N	4 O
0 POLYETHYLEN GLYCOL	0,300	-1058	0,00001	2 C	4 H	1 O	

THE PROPELLANT DENSITY IS 0,00001 LB/CU-IN OR 0,0003 GM/CC
 THE TOTAL PROPELLANT WEIGHT IS 1,0000 GRAMS

NUMBER OF GRAM ATOMS OF EACH ELEMENT PRESENT IN INGREDIENTS

0,051070 H
 0,013620 C
 0,005958 N
 0,030640 O
 0,005958 CL

*****CHAMBER RESULTS FOLLOW *****

T(K)	T(F)	P(ATM)	P(PSI)	ENTHALPY	ENTROPY	CP/CV	GAS	RT/V
2189	3481	68,02	1000,00	-0,74	2,49	1,2419	0,045	1507,588

SPECIFIC HEAT (MOLAR) OF GAS AND TOTAL = 10,199 10,200
 NUMBER MOLS GAS AND CONDENSED = 0,045 0,000

1,383666e-002 H2O	1,043767e-002 CO	8,712961e-003 H2	5,950755e-003 HCl
3,181080e-003 CO2	2,977956e-003 N2	1,275511e-005 H	6,324263e-006 Cl
2,838586e-006 HO	1,036137e-006 NH3	8,614443e-008 CH2O	8,613950e-008 CNH
7,633837e-008 NO	4,672287e-008 CHO	3,266052e-008 COCl	2,956672e-008 Cl2
1,77177E-08 CNHO	1,77177E-08 CNHO		

THE MOLECULAR WEIGHT OF THE MIXTURE IS 22,163

*****EXHAUST RESULTS FOLLOW *****

T(K)	T(F)	P(ATM)	P(PSI)	ENTHALPY	ENTROPY	CP/CV	GAS	RT/V
1508	2254	10,00	147,00	-1,05	2,49	1,2620	0,045	221,668

SPECIFIC HEAT (MOLAR) OF GAS AND TOTAL = 9,571 9,571
 NUMBER MOLS GAS AND CONDENSED = 0,045 0,000

1,258477e-002 H2O	9,969754e-003 H2	9,182915e-003 CO	5,957078e-003 HCl
4,435921e-003 CO2	2,978177e-003 N2	7,371048e-007 NH3	1,374388e-007 CH4
1,292224e-007 H	6,204809e-008 Cl	1,664431e-008 CH2O	1,582194e-008 CNH

THE MOLECULAR WEIGHT OF THE MIXTURE IS 22,168

*****PERFORMANCE: FROZEN ON FIRST LINE, SHIFTING ON SECOND LINE*****

IMPULSE	IS	EX	T*	P*	C*	ISP*	OPT-EX	D-ISP	A*M	EX-T
165,0	1,2525	1944	37,72	4509,9		1,71	0,0	0,14020	1487	
165,4	1,2417	1954	37,85	4527,4	175,6	1,72	0,0	0,14075	1508	

FIG. 8.54: Simulação do comportamento do propelente com 70% de AP e 30% de polímero.

```

Code                WEIGHT      D-H  DENS      COMPOSITION
0 AMMONIUM PERCHLORATE  0,800    -601  0,00001    1 CL  4 H   1 N   4 O
0 POLYETHYLEN GLYCOL   0,200   -1058  0,00001    2 C   4 H   1 O

THE PROPELLANT DENSITY IS  0,00001 LB/CU-IN OR  0,0003 GM/CC
THE TOTAL PROPELLANT WEIGHT IS  1,0000 GRAMS

NUMBER OF GRAM ATOMS OF EACH ELEMENT PRESENT IN INGREDIENTS

0,045394 H
0,009080 C
0,006809 N
0,031775 O
0,006809 CL

*****CHAMBER RESULTS FOLLOW *****
T(K)  T(F)  P(ATM)  P(P(SI))  ENTHALPY  ENTROPY  CP/CV  GAS  RT/V
2872  4710   68,02  1000,00   -0,69     2,39   1,2084  0,039  1745,049

SPECIFIC HEAT (MOLAR) OF GAS AND TOTAL =  11,519  11,523
NUMBER MOLS GAS AND CONDENSED =  0,039  0,000

1,724288e-002 H2O      6,549528e-003 HCl      5,032619e-003 CO2      4,046205e-003 CO
3,385814e-003 N2      1,973724e-003 H2      2,979777e-004 HO      2,530997e-004 Cl
1,114488e-004 H      3,647219e-005 NO      3,633654e-005 O2      1,032055e-005 O
1,940529e-006 Cl2    9,518697e-007 HOC1    6,011789e-007 OC1    2,151270e-007 COCl
2,099629e-007 HO2    6,923431e-008 NH3     6,854579e-008 CHO     3,081286e-008 NHO
1,34675E-08 NH2      1,34675E-08 NH2

THE MOLECULAR WEIGHT OF THE MIXTURE IS  25,653

*****EXHAUST RESULTS FOLLOW *****
T(K)  T(F)  P(ATM)  P(P(SI))  ENTHALPY  ENTROPY  CP/CV  GAS  RT/V
2143  3398   10,00  147,00   -1,06     2,39   1,2169  0,039  258,984

SPECIFIC HEAT (MOLAR) OF GAS AND TOTAL =  11,148  11,150
NUMBER MOLS GAS AND CONDENSED =  0,039  0,000

1,713589e-002 H2O      6,781138e-003 HCl      5,545855e-003 CO2      3,533234e-003 CO
3,403757e-003 N2      2,158371e-003 H2      2,685074e-005 Cl      1,212284e-005 HO
1,170416e-005 H      6,566301e-007 NO      1,532169e-007 O2      1,236005e-007 Cl2
4,54168E-08 O      4,54168E-08 O      4,54168E-08 O

THE MOLECULAR WEIGHT OF THE MIXTURE IS  25,900

*****PERFORMANCE:  FROZEN ON FIRST LINE, SHIFTING ON SECOND LINE*****

IMPULSE  IS EX    T*    P*    C*    ISP*  OPT-EX  D-ISP    A*M  EX-T
  177,6  1,2146  2593  38,21  4856,0  175  1,75  0,0  0,15096  2046
  179,4  1,1706  2659  38,79  4931,0  189,4  1,77  0,0  0,15329  2143

```

FIG. 8.55: Simulação do comportamento do propelente com 80% de AP e 20% de polímero.