

PREVISÃO DA VISCOSIDADE DE PROPELENTES COMPÓSITOS PARA FOGUETES

Perez Rafael Pereira da Silva, perezrpereira@gmail.com

José Eduardo Mautone Barros, mautone@demec.ufmg.br

Universidade Federal de Minas Gerais Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte - MG

RESUMO: Propelentes sólidos e explosivos são sistemas poliméricos com altas cargas de sólidos, altamente energéticos, com alto impulso específico. Embora exista grande conhecimento adquirido nesse campo, são registradas tentativas de estender os estudos e os progressos alcançados visam melhorar propriedades, tecnologia de processo, estabilidade química desses materiais. Nesse trabalho é revisto modelos sobre o comportamento teórico da viscosidade de suspensões unimodal e multimodal, e discutido suas conseqüências no processamento de propelentes sólidos e em suas propriedades. As suspensões foram feitas com óleo de silicone e partículas de vidro de granulometria diferentes e suas viscosidades foram medidas. São apresentadas equações que preveem a viscosidade de sistemas unimodais, e a curva da suspensão bimodal e trimodal a partir da unimodal foram calculadas. Os resultados obtidos comprovaram as teorias de viscosidade de suspensões e a técnica de inversão de sólidos apresentadas.

PALAVRAS-CHAVE: propelente, viscosidade, suspensão

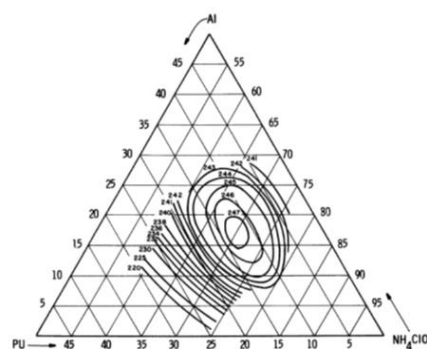
ABSTRACT: *Solid propellants and explosives are polymeric solids with high loads, high energy and high specific impulse systems. Although the high level of knowledge gained in this field, attempts to extend the studies and to improve properties, process technology, chemical stability of these materials. This work reviews models on the theoretical behavior of the viscosity of unimodal and multimodal suspensions and discussed their consequences in the processing of solid propellants and their properties. Suspensions were made with silicone oil and glass particles of different particle size and their viscosities were measured. Equations that predict the viscosity of unimodal systems are presented and the curve of the bimodal and trimodal suspension from the unimodal were calculated. The results obtained proved theories viscosity of the suspensions and solid inversion technique presented.*

KEYWORDS: *propellant, viscosity, suspension*

INTRODUÇÃO

Em um motor foguete movido a propelente sólido, do tipo compósito, o combustível e oxidante são incorporados em um bloco sólido, denominado grão propelente. O propelente é formado por três componentes principais: o ligante, um sal inorgânico oxidante, e um auxiliar balístico. O ligante (PU), que serve como ligante e gerador de gases, é um composto polimérico que contém e incorpora as partículas sólidas do metal combustível e oxidante. O oxidante é a fonte de oxigênio, sendo o perclorato de amônio (PA) o mais utilizado. Os auxiliares balísticos, normalmente um metal, são adicionados com a finalidade de aumentar as propriedades energéticas do propelente Williams et al.(1969).

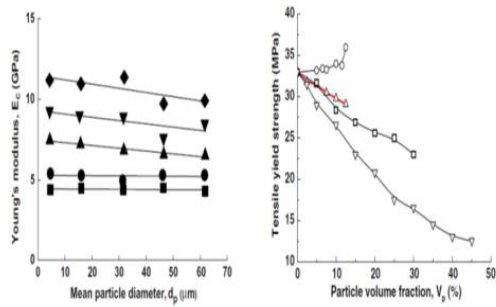
Os constituintes principais na formulação do propelente são o perclorato de amônio, alumínio em pó e resina. De uma forma geral, o processamento do propelente sólido é feito através de um misturador a vácuo, no qual primeiramente é colocado a resina e o alumínio em pó e, com o misturador em ação, é adicionado o oxidante, que é misturado. Em seguida um agente de cura é adicionado ocorrendo a mistura final (Bruenner and Oberth,1966).



Fonte J. A. and Summerfield, M. Low Pressure Burning of Composite Solid Propellants in: Propellants Manufacture, Hazards, and Testing Boyars, C., et al. Advances in Chemistry no. 88, Washington, DC: American Chemical Society, 1969, p. 244-295.

Figura 1. Diagrama de formulação do propelente

A Fig. 1 mostra a proporção esperada de PU, perclorato de amônio e alumínio para o impulso específico desejado do propelente. Nela é nítida a necessidade de alta carga de sólidos para a formulação do propelente. Essa demanda de alta carga de sólidos implica em uma maior dificuldade de processamento da suspensão e também uma diminuição das propriedades mecânicas Fig. 2.



Fonte: Fu, S. Y., Feng, X. Q., Lauke, B., Mai, Y. W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. Composites Part B. Amsterdam Elsevier, 2008, vol. 39, p. 933-961.

Figura 2. Dependência de propriedades mecânicas com a fração volumétrica de sólidos

Teoria

O comportamento das partículas em uma suspensão demonstrado por (Fidleris e Whitmore, 1961). Quando uma esfera grande, na relação de tamanho R_{12} (pequena/grande) igual ou menor que 1/10, caía em uma suspensão de esferas menores, ela encontrava a mesma resistência ao movimento também quando caía no líquido puro daquela suspensão. Quando a proporção era maior que 1/10, a esfera maior encontra a mesma resistência, mas seguia um caminho aleatório ao invés de um linear. Isso de fato acontecia mesmo quando a esfera a cair era menor que a esfera em suspensão (Farris, 1668).

Em uma suspensão formada por partículas finas, a viscosidade do líquido será aumentada com a adição da carga sólida. Esse aumento de viscosidade é definido como $H(\phi)$ Eq. (1) onde η_f é a viscosidade do sistema unimodal e η_o a viscosidade do líquido puro e η_r a viscosidade relativa comparada com o líquido puro e ϕ é a fração volumétrica de sólidos (Farris, 1668).

$$H(\phi_f) = \eta_f / \eta_o = \eta_r \quad (1)$$

Um dos primeiros trabalhos importantes na reologia de suspensões foi feito por (Einstein, 1906). Ele propôs que as moléculas de soluto em solução diluídas comportam aproximadamente, como sólidos em uma suspensão. O modelo derivado por Einstein Eq. (2) onde ϕ é a fração volumétrica de soluto no solvente e k é viscosidade solvente puro e k^* é a viscosidade da solução.

$$k^*/k = 1 + 2,5\phi \quad (2)$$

Farris em seu trabalho demonstra que a viscosidade de uma suspensão multimodal pode ser obtida através dos dados de viscosidade da unimodal, quando R_{12} torna nula a interação

entre as partículas fina e grossa, em que comportamento de cada tamanho é independente um do outro. É proposto também um modelo que prevê e define um limite inferior para a viscosidade em qualquer concentração e indica que esta viscosidade mínima pode ser obtida com uma variedade de combinações de sólidos. Farris usa os dados obtidos por Chong, em seu trabalho para sistema unimodal. A Eq. (3) é derivada por Farris e prevê a viscosidade para um sistema bimodal a partir do sistema unimodal.

$$\eta_r = H(\phi_1)H(\phi_2) \quad (3)$$

Farris, 1968 também define que para $R_{12} > 0,1$ um fator (f) deve ser aplicado nesse modelo. O fator de interação (f) é definido como a fração de um tamanho que se comporta como se fosse o outro tamanho.

Neste trabalho são reproduzidos alguns testes do Chong, discutido as consequências da teoria do Farris no processamento de propelentes compósito e proposto a técnica de inversão de sólidos.

METODOLOGIA

Óleo de silicone 1000, micro esfera de vidro oca e diferentes granulometria de partículas de vidro foram usados como o líquido e sólido das suspensões neste trabalho. Como não deveria haver interação entre os compostos das suspensões, o óleo de silicone e as partículas de vidro foram escolhidos por serem quimicamente inertes. O óleo de silicone 1000 foi escolhido também por ter uma viscosidade típica à resina usada na fabricação de propelente de 1000 centiPoise.

A massa específica dos compostos foi determinada com um picnômetro de 100 ml, de acordo com a norma NBR 6508, no qual a água foi substituída pelo etanol, pois a esfera e as partículas de vidro formaram uma mistura mais homogênea com o etanol. As propriedades reológicas foram medidas em um reômetro rotativo DV III Ultra Brookfield com os cilindros coaxiais (34, 31, 16, 25) e o software de aquisição Rheocalc. A calibração do reômetro foi realizada, utilizando soluções de glicerina, para a realização desse trabalho. A temperatura das amostras foi mantida a 25°C com um banho térmico TC- 550.

RESULTADOS E DISCURSÃO

Análise Granulométrica

A distribuição de tamanhos das partículas de vidro é mostrada na Fig. (3) e pela tabela 1.

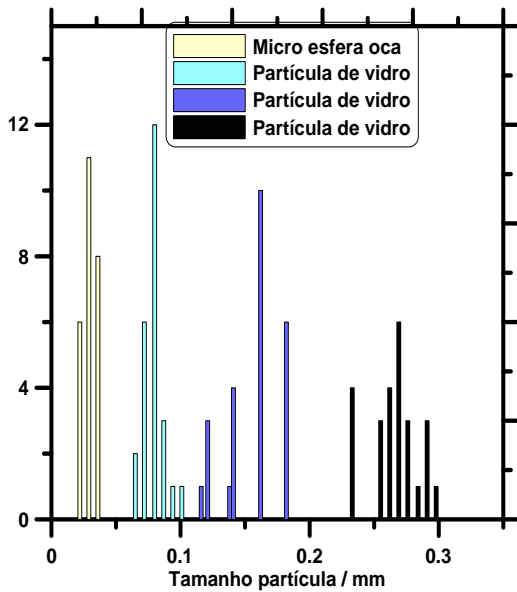


Figura 3. Distribuição Granulométrica

Tabela 1. Tamanho médio das partículas de vidro

Tamanho	$\phi(\mu\text{m})$
Micro	30
Fina	79
Média	156
Grossa	266

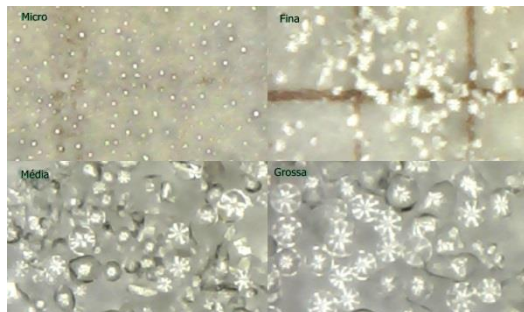


Figura 4. Partículas de vidro

Propriedades dos componentes

As propriedades dos componentes obtidos experimentalmente são apresentadas na tabela 2.

Tabela 2. Propriedades dos componentes das suspensões

Componente	Densidade (g/m^3)	Viscosidade (cP)
Micro esfera de vidro	0,1918	-
Partículas de vidro	2,5745	-
Óleo de silicone	0,9831	945

Suspensão Monomodal

A viscosidade das suspensões unimodal foram medidas e com as equações da Tab. 3 determinou-se a viscosidade relativa em cada concentração em diferentes tamanhos. Os resultados obtidos experimentalmente e os dados obtidos por Chong são reproduzidos na Fig (5).

Tabela 3. Equações obtidas dos resultados de Chong para suspensão monomodal

	ϕ	$H(\phi)$
Suspensões diluídas	0 - 0,09	$1+2,5\phi$
Médias concentrações	0,10 - 0,50	$0,809(1-\phi)^{-4,03}$
Altas concentrações	0,51 - 0,55	$1,6463 \times 10^{-3}(1-\phi)^{-12,9}$
Altíssimas concentrações	0,56 - 0,58	$1,712 \times 10^{-9}(1-\phi)^{-30,1}$

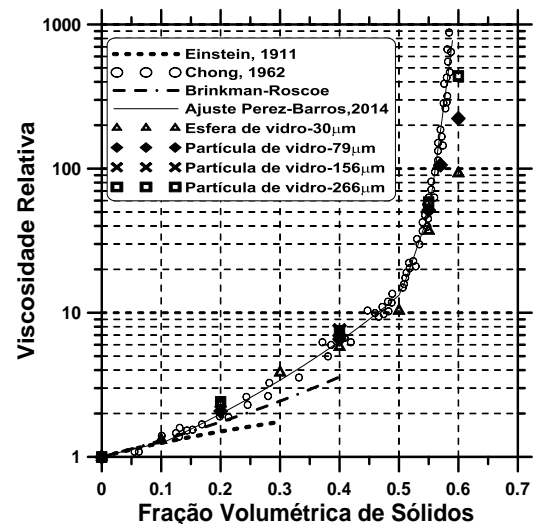


Figura 5. Comparação da viscosidade para sistemas monomodal

Pode ser visto da Fig. (5) a concordância entre os resultados obtidos experimentalmente e os dados do Chong. Com os resultados do Chong foi possível obter por regressão quatro equações que são mostradas na Tab. 3. A primeira equação coincidiu com o modelo de Einstein, 1911 que se mostrou funcional para suspensões diluídas. A quarta equação é a de maior importância nesse trabalho, pois representa maiores cargas de sólidos, que são as usadas no processamento de propelentes sólidos, pirotécnicos e explosivos plásticos.

Os resultados com 60% de sólidos apresentam uma dispersão maior em relação ao previsto teórico, pois deve haver interferência um pouco maior nos pontos próximos a assíntota do gráfico. Portanto para cargas até 58% as

interações praticamente não tiveram efeitos e o modelo pode ser usado. Acima disso, esse modelo não se aplica e é necessário fazer a medição.

Suspensão Multimodal

Com as equações da Tab. 3 foram calculadas a curva otimizada para suspensões bimodal e trimodal, segundo proposto por Farris. A comparação entre as curvas calculadas e os resultados obtidos experimentalmente são mostrados na Fig. (6).

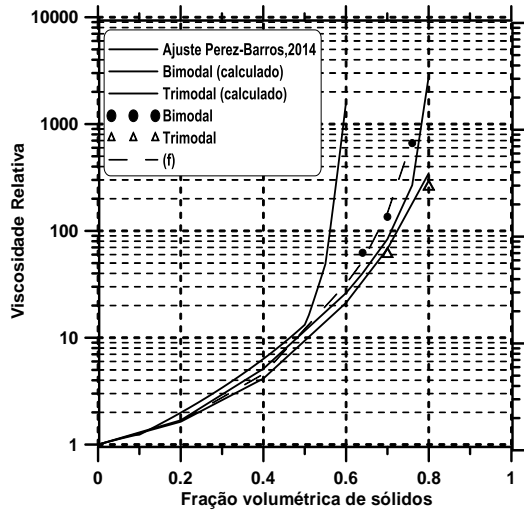
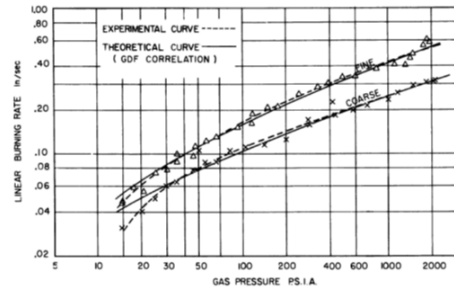


Figura 6. Comparação da viscosidade relativa otimizada para suspensão bimodal e trimodal

Pode ser visto da Fig. (6) que o processamento da suspensão é melhor com um sistema trimodal do que um bimodal e unimodal. Os resultados obtidos da suspensão trimodal mostra que ela não sofreu influência do fator de interação. Os resultados da otimização da suspensão bimodal devem ser corrigidos pelo fator de interação ($f=0,5$), em que R_{12} igual a 0,29 e a relação de mistura ótima para a suspensão bimodal não necessita ser corrigida mesmo para $R_{12} > 0,1$.

Inversão de sólidos

Considerando que quando não há interação entre as partículas os tamanhos são independentes um do outro, seguindo o modelo de otimização do Farris, adicionando a mesma quantidade de fino ou grosso, o efeito esperado é o mesmo. A possibilidade da inversão da proporção de partícula fina, em menor quantidade na suspensão ótima, com a grossa produziria propelentes sólidos, pirotécnicos e explosivos plásticos com melhores propriedades mecânicas e velocidade de queima mostrado na figura 2 e 7.



Fonte: Oberth, A. E. and Bruenner, R. S. *Polyurethane-Based Propellants. in: Propellants Manufacture, Hazards, and Testing*. Boyars, C., et al. *Advances in Chemistry* no. 88, Washington, DC: American Chemical Society, 1969, p. 84-121.

Figura 7. Comparação da taxa de queima entre partícula fina e grossa

Figura 8 mostra a viscosidade relativa de uma suspensão de 55% por volume de partículas grossas quando partículas finas são adicionadas na suspensão inicial. É calculado o f para a curva, que é igual a 0,4. Na Fig. (9) é feito o mesmo processo adicionando partícula grossa em uma suspensão de fina.

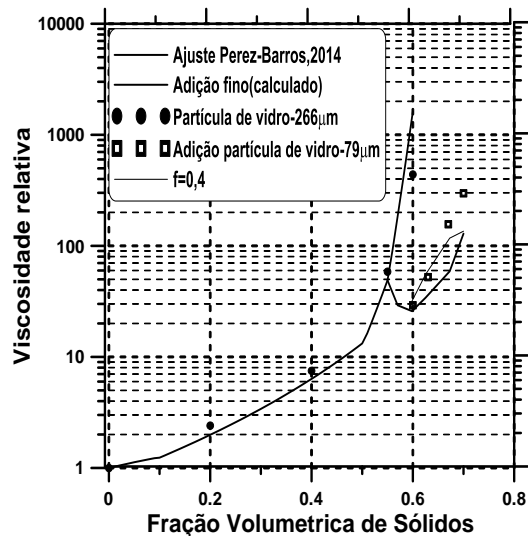


Figura 8. Adição de partícula

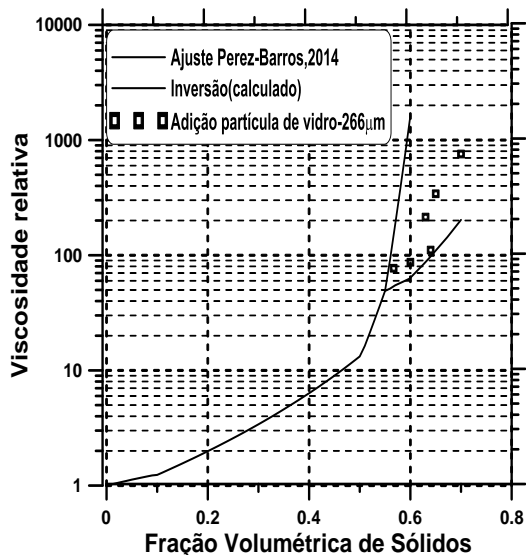


Figura 9. Inversão de sólidos

Pode ser visto que o efeito esperado na inversão é o mesmo, porém o valor mínimo de viscosidade é diferente. Nesse trabalho a otimização para a inversão ainda não foi realizada.

CONCLUSÃO

O estudo do comportamento das partículas nas suspensões unimodal, bimodal e trimodal é verificado nesse trabalho. Experimentos feitos revisaram e comprovaram os resultados do Chong para uma suspensão unimodal. Foi possível obter as equações para a previsão da viscosidade para faixas de concentração, que satisfazem de forma funcional.

Foi investigado o modelo proposto por Farris e suas implicações no processamento de propelentes sólidos. Os experimentos comprovaram qualitativamente e quantitativamente o modelo de otimização de Farris com suas relações de mistura funcionando para $R_{12} > 0,1$.

Foi proposta a inversão de partículas finas e grossas nas suspensões. Os resultados obtidos mostraram ser possível a inversão e segue o modelo de Farris, mas deve ser observado que ela apresenta outros valores de percentuais de sólidos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Centro de Tecnologia da Mobilidade (CTM), à PETROBRAS pelo apoio e investimentos no laboratório.

REFERENCIAS

- ABNT, "Determinação da massa específica" NBR 6508.
- Brookfield Engineering Laboratories, Inc. Operating Instructions Manual N° M98-211-D0911.
- Chong, J. S., 1962. "Rheology of Concentrated Suspensions", Ph.D. Thesis, Univ. of Utah.
- Einstein, A., 1906. "Investigation of the Brownian Movement", Dover, New York. Ann. Phys., 19, 286p.
- Farris, R. J., 1968. "Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data", Transc Soc Rheol., pp.281-301.
- Fidleris, V. and Whitmore, R. N., 1961. Rheol. Acta, I, No. 4-6.
- Oberth, A. E. and Bruenner, R. S. Polyurethane-Based Propellants. in: Propellants Manufacture, Hazards, and Testing. Boyars, C., ed. Advances in Chemistry no. 88, Washington, DC: American Chemical Society, 1969, p.84-121
- Williams, F.A., Barrere, M., and Huang, N.C., 1969. "Fundamental Aspects of Solid Propellant Rock", AGARDograph Number 116.

DECLARAÇÃO DE RESPONSABILIDADE

Os autores são os únicos responsáveis pelo material impresso contido neste artigo.