

Panorama tecnológico de propelentes verdes a base de PBLH

Simone C. Rufino¹, Gilson da Silva¹, Koshun Iha²

¹ Instituto Nacional da Propriedade Industrial – Rio de Janeiro/RJ – Brasil; ² Instituto Tecnológico de Aeronáutica – São José dos Campos/SP – Brasil

Resumo — Baixa toxicidade e reduzido dano ambiental, além de reduzido rastro de fumaça, são características que tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas em muitas áreas. Inevitavelmente, parâmetros como segurança no manuseio, sensibilidade, estabilidade e impulso específico adequados ainda são preponderantes para a definição da composição propelente usada. Este trabalho buscou apresentar o panorama mundial da tecnologia “verde” em propelentes no período de 2002-2012, baseado na literatura científica não patentária publicada no período.

Palavras-Chave — PBLH, propelente verde.

I. INTRODUÇÃO

Os propelentes são compostos químicos ou misturas que, após a ignição, são capazes de, durante a combustão, gerar grandes volumes de gases quentes a taxas controladas predeterminadas.

Em propelentes sólidos convencionais, a queima gera várias substâncias tóxicas na atmosfera, tais como ácido clorídrico e outros compostos de cloro reativo, resíduo de combustível não consumido, além de óxidos de metais pesados, leves e de metais alcalinos, que podem contaminar o ambiente em torno dos locais de lançamento, além de degradar a qualidade atmosférica, podendo até mesmo afetar o comportamento atmosférico (por exemplo, através de destruição do ozônio) [1].

Propelentes compósitos a base de PBLH/AP/Al, particularmente muito utilizados em razão do alto desempenho e boas propriedades balísticas e mecânicas, apresentam rastro de fumaça detectável, oriunda da reação do cloro liberado em sua queima com a umidade atmosférica [2].

Desta forma, há grande interesse na substituição destes propelentes por formulações que utilizem oxidantes livres de cloro. Os propelentes, nesses casos, são chamados “propelentes verdes” e os oxidantes mais comuns são as nitraminas (RDX - ciclotrimetilenotritramina ou hexogênio, HMX - ciclotetrametilenotetranitramina ou octogênio, HNIW - hexanitrohexaazaisowurtzitanol ou CL-20, HNF - nitroformiato de hidrazíno), as azidas (GAP - poliglicidilazida, BAMO - 3,3-bis (azido metil) oxetano, AMMO - 3-azidoetil-3-metiloxetano), os ésteres de nitratos (NG - nitroglicerina, NC - nitrocelulose, BTTN - trinitrato de butanotriol) e os nitratos (ADN - dinitramida de amônio, AN - nitrato de amônio) [3,4].

Ilustrativamente, a Tabela I apresenta a comparação de algumas propriedades do ADN e do HNF, relativamente ao AP, visto que ambos têm sido considerados como substitutos promissores do AP em formulações propelentes. Apesar do ADN e do HNF terem menor balanço de oxigênio e menor calor de formação dos reagentes ($\Delta H_{f,r}$) em relação ao AP, eles têm impulso específico (I_{sp}) superior.

TABELA I PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS OXIDANTES AP, ADN E HNF [5,6]

Oxidante	⁵ $\Delta H_{f,r}$ (MJ/kg)	⁵ Balanço de oxigênio (%)	⁵ I_{sp} (s)	⁶ Densidade (g/cm ³)
AP	-2,52	34,0	160	1,9
ADN	-1,22	-4,4	206	1,8
HNF	-0,39	25,0	265	1,9

Os oxidantes usados nos propelentes verdes também apresentam alguns inconvenientes, por exemplo, no caso do HMX ou RDX, o fato de serem explosivos com pequeno diâmetro crítico, resultando em grande risco na manipulação e, portanto, em propelentes mais perigosos. O AN, por outro lado, durante o armazenamento a temperaturas normais pode sofrer uma mudança de fase (transição de fase cristalina), que provoca o crescimento de cristais, resultando na deterioração das propriedades mecânicas do propelente [7].

DeMay & Braun [1] publicaram um estudo comparativo entre desempenho e potencial de contaminação atmosférica de três tipos convencionais de propelentes sólido (HTPB/AP/Al, HTPB/AP, BD base dupla) (Tabelas II a III) e alguns tipos de propelentes verdes (oxidantes: AN, HMX, HNIW, ADN, entre outros). Entre os propelentes verdes, foi mostrado que, nas formulações usando o HTPB como binder, o HTPB/ADN e HTPB/HNIW apresentaram maior impulso específico (I_{sp}), ao mesmo tempo em que não houve liberação de poluentes derivados de cloro.

Apesar de publicações [2,8] destacarem as peculiaridades comportamentais do ADN e HNF em relação ao AP, evidenciando características promissoras desses oxidantes, um estudo recente demonstrou que, apesar do grande apelo ecológico, ainda é pouco expressiva a ocorrência de pesquisas envolvendo estas formulações, sendo a formulação a base de PBLH/AN a mais comumente pesquisada [9].

Os documentos recuperados foram então filtrados a partir da leitura dos resumos, excluindo-se as sobreposições e considerando apenas aqueles relacionados com estudos das

Simone C. Rufino, simonecarvalhorufino@gmail.com, Tel +55-21-30373111, Gilson da Silva, gilsondasilva2011@gmail.com, Tel +55-21-30373063, Koshun Iha, koshun@ita.br, Tel +55-12-39476852.

TABELA II COMPARAÇÃO DO DESEMPENHO DE FORMULAÇÕES DE PROPELENTES CONVENCIONAIS VS. VERDES [1]

Formulação do propelente	Desempenho em relação ao HTPB/AP	
	Densidade x I _{sp}	I _{sp}
HTPB/AP/Al	111,4	106
HTPB/AP	100	100
BD	93,9	97,6
HTPB/AN	69,9	80,7
HTPB/HMX	84,8	90
HTPB/HNIW	97,4	95,6
HTPB/ADN	90,7	98,8

propriedades de formulações a base de PBLH, sendo elas isentas de perclorato de amônio como oxidante. Os resultados foram compilados em termos de número de documentos, países responsáveis pelas pesquisas, se as pesquisas foram realizadas em universidades, institutos de pesquisa ou em parceria de ambos e os principais temas ou propriedades estudadas nestas formulações, considerando-se o descrito nos resumos.

Foram excluídos os documentos recuperados por esta estratégia de pesquisa, em que foram descritas composições nas quais o PBLH foi misturado com NG ou NC.

II. OBSERVAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foi realizado o acompanhamento tecnológico da área de propelentes compósitos a base de PBLH, tratados como "verdes" (formulações isentas de

TABELA III EMISSÕES DE POLUENTES DE FORMULAÇÕES DE PROPELENTES CONVENCIONAIS (KG/100 KG DE PROPELENTE) [1]

Poluente emitido	HTPB/AP/Al	HTPB/AP	BD	HTPB/AN	HTPB/HMX	HTPB/HNIW	HTPB/ADN
Pb	-	-	1,8	-	-	-	-
C	-	-	-	-	5,5	0,9	-
CO	23,2	7,8	31,3	7,1	42,2	54,4	18,1
Al ₂ O ₃	35,7	-	-	-	-	-	-
HCl	20,1	27,0	-	-	-	-	-
Cl + Cl ₂	0,41	traços	-	-	-	-	-
CH ₄	-	-	-	4,0	0,9	0,3	traços
NH ₃	traços	traços	traços	traços	traços	traços	traços
Total, kg	79,4	34,8	33,1	11,1	48,6	55,6	18,1

^bInclui pequena quantidade de outras espécies de óxidos de cloro alumínio. Também foram emitidos CO₂, H₂, H₂O, N₂ e ocasionalmente O₂, que não foram registrados por não serem considerados tóxicos. Traços: < 0,03 Kg/100 Kg de propelente.

perclorato de amônio como oxidante), em bases de dados, não patentárias, conhecidas e consagradas no meio acadêmico, considerando as publicações científicas no período de 2002 a 2012.

Metodologia

A partir das bases de dados Scopus, Science Direct e Web of Science, foram recuperadas as publicações científicas, no período de 2002 a 2012. A pesquisa na base de dados Scopus foi realizada considerando-se a presença das palavras "polybutadiene ou HTPB" junto com "propellant" nos campos do título, resumo ou palavras-chave. Na base Science Direct, considerou-se a presença das palavras "polybutadiene ou HTPB" no título, resumo ou palavras-chave e "propellant" no texto completo. A pesquisa na base web of Science considerou a presença das palavras "polybutadiene ou HTPB" no título e "propellant" no texto completo.

A partir da pesquisa foram recuperadas 30 publicações. Nos documentos selecionados, foram investigadas formulações com PBLH como binder e como oxidante o

nitrito de amônio (AN) e materiais energéticos (RDX, HMX, HNF, CL-20, ONC - octanitrocubano, ADN, DNTF - 3,3-dinitrofurazanfuroxano, TNAZ - 1,3,3 trinitroazetidina, GAP e DNOAF - 3,3'-dinitro 4,4'-oxazafurazano). Também houve estudos a respeito do uso de metal (Al e B) em formulações PBLH/AN.

A Fig. 1 mostra o número de documentos relativos às composições de propelentes verdes com o PBLH como binder no período de 2002 a 2012. O pequeno número de publicações indica que, apesar de haver interesse na busca por tecnologias não-poluentes, esse efeito ainda não é significativo, o que também pode indicar o nível de dificuldade para encontrar um substituto adequado para as formulações já consagradas a base de PBLH/AP, com ou sem metal, em razão das boas propriedades.

No entanto, a partir de 2007, foi visto um aumento de pesquisas relacionadas a este assunto, o que pode indicar uma maior consciência ambiental. Os resultados também mostraram que a maioria das publicações nesta área foi realizada por institutos de pesquisa, com 15 publicações. As universidades mostraram um pequeno número de publicações

(apenas 5), mas as parcerias entre institutos de pesquisa e universidades foram estimuladas, mostrando um total de 10 publicações neste período. A maioria das publicações científicas foram artigos científicos (24, no período total) seguidos por resumos em congressos (5, no período total) e apenas um artigo de revisão.

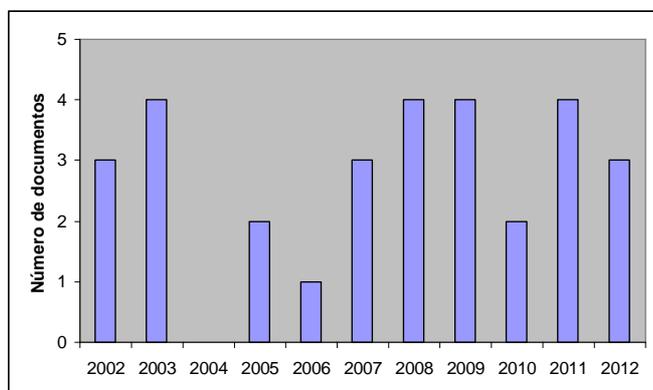


Fig. 1. Número de documentos sobre propelentes verdes com PBLH como binder ao longo dos anos de 2002 a 2012.

A China sobressai com o maior número de publicações, 14 publicações, no o período, que representa mais de quatro vezes o publicado por cada um dos outros países. Na sequência, EUA, Índia e Japão aparecem com três publicações cada. Neste período, os resultados também mostraram que o único país que manteve regularidade nas publicações nessa área foi a China. Recentemente, em 2010 e 2011, respectivamente, Índia e Japão também divulgaram suas pesquisas, mas os EUA desde 2007 não registra publicações envolvendo este tipo de propelente.

O fato do Brasil não ter publicações nesta área pode indicar uma simples falta de interesse no assunto ou mesmo atraso tecnológico em relação a outros países, que já estariam investindo no desenvolvimento de formulações de propelentes não tóxicos e/ou prejudiciais ao meio ambiente.

Quanto às formulações, observou-se que o PBLH/AN foi a composição mais importante, com 8 publicações no período. O estudo do emprego de metal nessas formulações não foi expressivo, uma vez que teve apenas 2 publicações, uma com o Al como metal e a outra com B. As pesquisas com formulações PBLH/material energético, apesar de representarem o maior número (totalizando 17 publicações), não é representativa, uma vez que considerando cada material energético isoladamente, cada composição representa menos de três publicações em todo o período.

Nestas formulações, a propriedade mais estudada foi a taxa de queima (Fig. 2), correspondendo a 31% de todas as publicações que, apesar de ser uma propriedades de combustão, foi visualizada isoladamente devido a sua relevância.

O emprego de mapeamento tecnológico por empresas e instituições de pesquisa vem aumentando, uma vez que se constitui duma ferramenta importante na detecção de novas áreas de investimento e redução de riscos envolvidos em projetos de pesquisa. O gerenciamento da informação e

conhecimento permite ainda a exclusão da subjetividade em decisões de suporte técnico, conduzindo a uma avaliação do mercado em potencial, maturidade tecnológica e escolha de parcerias estratégicas, permitindo ainda a identificação e diferenciação de tecnologias ativas e nascentes.

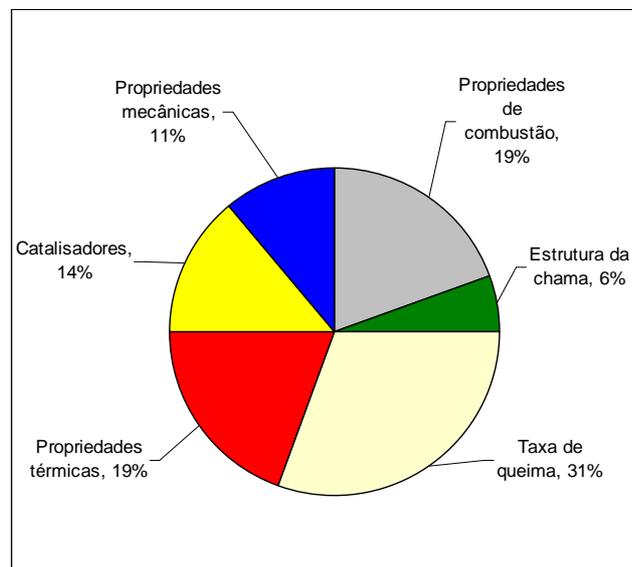


Fig. 2. Distribuição percentual dos documentos quanto às propriedades mais relevantes, no período de 2002 a 2012.

REFERÊNCIAS

- [1] DeMay, S., Braun, J. D., "Use of New Oxidizers and Binders to Meet Clean Air Requirements", Propulsion and Energetics Panel (PEP), 84th Symposium on "Environmental Aspects of Rocket and Gun Propulsion", Noruega, 1994.
- [2] Silva, G., Rufino, S. C., Iha, K., "Green propellants: Oxidizers", Journal of Aerospace Technology and Management, em publicação.
- [3] Beckstead, M. W., Puduppakkam, K., Thakre, P., Yang, V., "Modeling of combustion and ignition of solid-propellant ingredients", Progress in Energy and Combustion Science, vol. 33, 2007, pp. 497-551.
- [4] D.M. Badgajar, D.M., Talawar, M.B., Asthana, S.N., Mahuliker, P.P., "Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview", Journal of Hazardous Materials, 151, 2008, pp. 289-305.
- [5] Kubota, N., "Propellants and Explosives", Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp.59-60, 2002.
- [6] Nair, U.R., et al., "Advances in High Energy Materials", Defense Science Journal, Vol. 60, No 2, 2010.
- [7] Stowe, R.A., Lessard, P., Roy, G., Richer, G., Benchabane, M., "Evaluation of Ammonium Nitrate Propellant Emissions", Propulsion and Energetics Panel (PEP), 84th Symposium on "Environmental Aspects of Rocket and Gun Propulsion", Noruega, 1994.
- [8] Pang, W., et al., "Effect of Ammonium Dinitranide (AND) on the Characteristics of Hydroxyl Terminated Polybutadiene (HTPB) Based Composite Solid Propellant", Journal of Chemical Science and Technology, vol. 2 iss. 2, pp. 53-60, Abril 2013.
- [9] Rufino, S. C., Silva, G., Iha, K., "An overview on the technological progress on propellants using hydroxyl-terminated polybutadiene as binder", Journal of Aerospace Technology and Management, em publicação.
- [10] Ortiz, L. C.; Ortiz, W. A.; Silva, S. L., 2002, "Ferramentas alternativas para monitoramento e mapeamento automatizado do conhecimento", Ciência da Informação, vol.31, nº3, pp.66-76.