ISSN: 1983 7402 ITA, 01 a 03 OUT 2024

# Simulação da Decomposição Térmica por RMD da Substituição Total do PBLH por Óleo de Mamona em formulações propelentes a base de Boro

Jorge Fernando Leite Monteiro Júnior, Fausto Batista Mendonça,
José Atílio Fritz Fidel Rocco, Rene Francisco Boschi Gonçalves
Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos/SP – Brasil

***Resumo* – Os motores do tipo RAMJET utilizam um motor primário para acelerar artefatos a velocidades próximas a MACH 3, seguido por um processo de queima em um gerador de gás que utiliza boro como redutor em um combustível sólido composto de perclorato de amônio e polibutadieno líquido com terminação hidroxílica (PBLH) como aglomerante. Devido à facilidade de obtenção e baixo custo, o óleo de mamona se apresenta como bom substituinte do PBLH. Para verificar a viabilidade dessa substituição é realizado um estudo utilizando simulação por *Reactive Molecular Dynamics* (RMD). A comparação dos valores de entalpia obtidos para cada formulação indica maior liberação de calor quando o óleo de mamona é o aglomerante sendo corroborado por dados experimentais. Estudos adicionais devem ser realizados com foco nas espécies químicas, mas os resultados indicam que o uso de óleo de mamona pode ser vantajoso em motores RAMJET.**

***Palavras-Chave* – Boro, Óleo de Mamona, RMD.**

## I. INTRODUÇÃO

Motores RAMJET vêm sendo pesquisados a cerca de um século consistindo no uso de um motor primário que acelera o artefato bélico a velocidades da ordem de MACH 3, para que, dessa forma, o funcionamento de um motor aspirado seja obtido alcançando velocidades maiores que MACH 5 [1, 2]. Para tanto, é necessário um segundo processo de queima que ocorre em uma câmara secundária denominada gerador de gás.

O boro se apresenta como boa opção de redutor em formulações propelentes devido a sua alta densidade de energia (59 kJ/g) quando comparada à do alumínio (31kJ/g) [3]. Porém, seu uso na prática é restrito e prejudicado por conta de seu baixo desempenho de ignição uma vez que a camada protetora de óxido em sua superfície engrossa gradativamente durante a combustão, resultando em maior tempo de retardo de ignição, baixo ponto de fusão (718 K) e alto ponto de ebulição (2316 K) do $B_2O_3$ facilitando a formação de uma película líquida, que se liga à superfície das partículas de boro durante a combustão, dificultando a difusão do oxigênio e reduzindo a eficiência de combustão [3].

Entretanto, dadas essas características, o boro pode ser utilizado como redutor nas formulações de propelentes sólidos do gerador de gás com bons resultados, uma vez que os produtos da combustão são injetados em uma segunda câmara, denominada *ram combustor* onde uma nova queima ocorre utilizando-se o oxigênio captado do ar atmosférico durante o voo do artefato [4].

J. F. L. Monteiro Jr, monteirojflmj@ita.br; F. B. Mendonça, fausto@ita.br; J. A. F. F. Rocco, friz@ita.br; R. F. B. Gonçalves, renefbg@ita.br.

Essa dinâmica de combustão aumenta a velocidade do artefato, o que garante uma vantagem operacional a este tipo de dispositivo.

Geralmente as formulações propelentes do gerador de gás utilizam polibutadieno líquido com terminação hidroxílica (PBLH) como resina para formação do *binder* e perclorato de amônio como oxidante [5]. Entretanto, impurezas como $B_2O_3$ e $H_3BO_3$ podem reagir com a hidroxila do PBLH formando uma camada de gel na superfície do pó de boro, resultando em baixa compatibilidade entre boro e PBLH [4].

O PBLH, embora largamente utilizado na indústria aeroespacial, pode dificultar a produção dos combustíveis devido à dificuldade de acesso. Uma alternativa é o uso de óleo de mamona, um óleo vegetal de fácil obtenção e que pode ter seu índice de hidroxila aumentado através de transesterificação, sendo possível também seu uso como agente de ligação [6, 7].

O foco deste trabalho foi avaliar, via simulação computacional, o efeito da substituição do PBLH por óleo de mamona em uma formulação propelente de um gerador de gás de um motor aspirado.

## II. METODOLOGIA

A fim de avaliar, via simulação, o comportamento de uma formulação propelente são propostos dois sistemas a serem submetidos a condições de temperatura determinadas que favoreçam sua decomposição térmica. Essa decomposição térmica visa replicar o ambiente existente em uma câmara de combustão de um gerador de gás de um motor aspirado. A composição proposta do propelente a base de boro a ser simulada é apresentada na Tabela 1.

TABELA I. COMPOSIÇÃO DO PROPELENTE A BASE DE BORO

| Componente | % Massa |
|---|---|
| $NH_4ClO_4$ | 33,00 |
| Ác. Ricinoléico | 33,00 |
| B | 34,00 |

A opção pela fração mássica dos componentes apresentados na Tabela 1 segue aquela proposta por LIU *et al.* [8] removendo outros redutores como alumínio e magnésio devido à dificuldade de obter um campo de forças que contenha tais interações entre átomos.

O Ácido Ricinoléico ($C_{18}H_{34}O_3$), apresentado na Fig. 1, foi considerado devido a sua prevalência no Óleo de Mamona (cerca de 90%) a fim de simplificar a simulação [6]. O Ácido Ricinoléico foi considerado não reagido com isocianatos com o fim de simplificar as simulações.

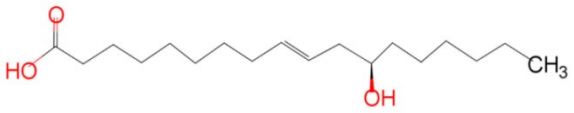


Fig. 1. Ácido Ricinoléico.

Um segundo sistema foi idealizado substituindo o Ácido Ricinoléico por PBLH ($C_{12}H_{20}O_2$), apresentado na Fig. 2, a fim de comparar o comportamento das duas formulações. Além disso, conforme já mencionado não foi considerado nenhum tipo de redutor tais como Alumínio e Magnésio, embora a adição desses metais, com diferentes reatividades, ao serem misturados física ou quimicamente tende a melhorar o desempenho energético do boro aumentando a temperatura local favorecendo sua cinética de oxidação [9].

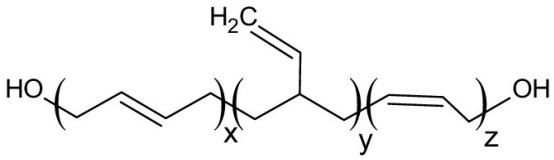


Fig. 2. PBLH [10].

Todas as considerações apresentadas visam à simplificação das simulações e redução do tempo computacional.

O *software* LAMMPS (*Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) foi utilizado para realização das simulações de *Reactive Molecular Dynamics* (RMD), com consequente observação da energia total do sistema e entalpia sempre buscando a observação qualitativa do sistema.

*A. Simulação no Software LAMMPS*

Visando avaliar a substituição do PBLH por Ácido Ricinoléico foi construído um modelo de estudo utilizando os *softwares* Avogadro e Packmol associados ao software VMD (*Visual Molecular Dynamics*) para obtenção dos arquivos de entrada de dados, bem como para visualização do sistema pretendido.

O campo de forças utilizado para descrever as interações interatômicas dos sistemas em estudo foi o *ReaxFF*. Este campo de forças permite a formação de novas ligações e a dissociação das ligações existentes devido a reações químicas [11]. As contribuições de energia no *ReaxFF* são contabilizadas da seguinte forma [12]:

$$E_{sistema} = E_{ligação} + E_{excesso} + E_{ângulo} + E_{torção} + E_{vdWalls} + E_{Coulomb} + E_{Específica} \quad (1)$$

Neste trabalho, o campo de forças utilizado foi adaptado pela combinação dos campos de forças HCONSB.ff [13] e CHONSFPtClNi.ff [14]. Dessa forma busca-se atender todas as interações atômicas relevantes em um cenário de degradação térmica do sistema em estudo. Essa estratégia já demonstrou ser aplicável com bons resultados validados para campos de forças utilizados para reações químicas em meio aquoso [11].

Em todas as simulações, a temperatura foi controlada através da aplicação do *ensemble* canônico (NVT), modelo que prevê número de espécies, volume e temperatura constantes.

*B. Modelo de Dinâmica Molecular no VMD*

Neste trabalho foram adotados dois sistemas, um com 7621 átomos, acondicionados em um espaço, simulando um compartimento de medidas 50Å x 40Å x 40Å apresentado na Fig. 3 representando uma formulação propelente a base de boro, perclorato de amônio e ácido ricinoléico.

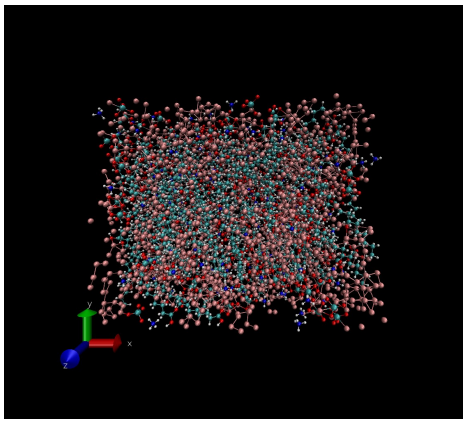

Fig. 3. Sistema de estudo contendo Ácido Ricinoléico

O segundo sistema, contendo 7341 átomos, é representado na Fig. 4, no qual o ácido ricinoléico foi substituído por PBLH.

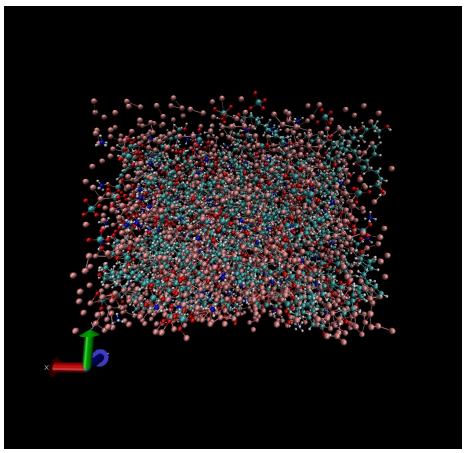

Fig. 4. Sistema de estudo contendo PBLH

O sistema contendo ácido ricinoléico foi construído com uma densidade de aproximadamente 1,31 g/cm$^3$ ao passo que o sistema contendo PBLH foi construído com uma densidade de aproximadamente 1,30 g/cm$^3$. O controle de temperatura de ambos foi estabelecido em 3000K, o que possibilita o estudo do comportamento dos sistemas em um cenário de decomposição térmica dos componentes. Por fim, os sistemas

foram expostos às condições de contorno por um tempo total de 50ps.

Adicionalmente, as fronteiras da célula de simulação foram ampliadas. Essa condição, que garante que as interações interatômicas se restrinjam apenas aos átomos do sistema, foi adotada para lidar com as limitações do campo de forças criado.

## III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### *A. Energia Total do Sistema*

A Fig. 5 a seguir apresenta a Energia Total do Sistema comparando aquela obtida quando o sistema é composto por PBLH com aquela obtida quando o sistema é composto com Ácido Ricinoléico na formulação.

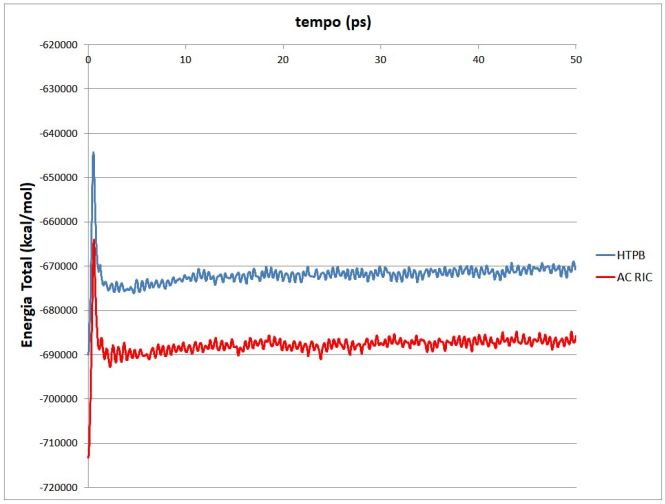


Fig. 5. Comparação da Energia total entre os sistemas contendo PBLH e Ác. Ricinoléico

Durante o processo de combustão as partículas de boro são encapsuladas ou laminadas por óxidos líquidos com altas temperaturas de vaporização (1860 °C), o que pode levar a um processo de combustão incompleta, sendo ideal para aplicação em um gerador de gás de um motor aspirado para que seus produtos sofram um novo processo de combustão [15].

Do comparativo apresentado na Fig. 5 pode-se observar que em uma formulação contendo Ácido Ricinoléico em uma temperatura de 3000K tem-se uma estabilidade maior que aquela obtida com PBLH, uma vez que atingiu valores mais baixos de energia total.

### *C. Entalpia do Sistema*

A Fig. 6 a seguir apresenta a Entalpia do Sistema comparando aquela obtida quando o sistema é composto por PBLH com aquela obtida quando o sistema é composto com Ácido Ricinoléico na formulação. O resultado indica que o sistema que, teoricamente, libera a maior quantidade de energia na forma de calor é aquele composto por Ácido Ricinoléico.

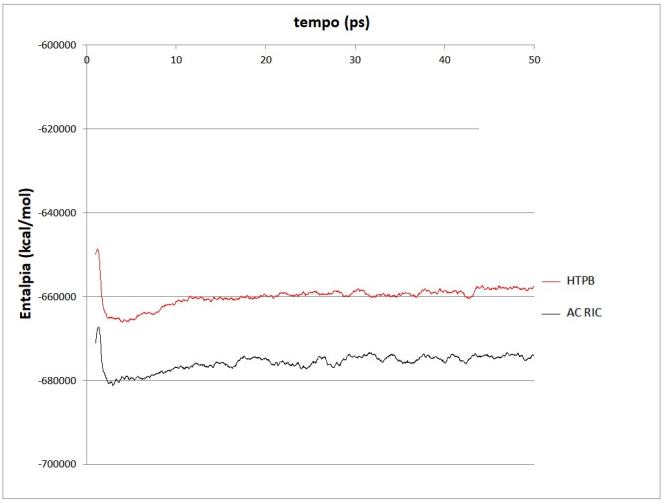


Fig. 6. Comparação da Entalpia entre os sistemas contendo PBLH e Ác. Ricinoléico

Esse resultado mostra-se relevante, pois se alinha àqueles obtidos por ROCHA *et al*. durante a síntese de poliuretanos modificados por óleo de mamona. Ao comparar os resultados das curvas de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) para duas formulações (uma contendo óleo de mamona e outra contendo PBLH), o trabalho indicou um valor de -1752J/g para a entalpia quando o aglomerante era composto por óleo de mamona e -1730J/g quando o aglomerante era composto por PBLH [16], o que mostra que os maiores valores de entalpia estão relacionados ao aglomerante à base de óleo de mamona. Dessa forma, os resultados obtidos na simulação encontram-se de acordo com aqueles obtidos experimentalmente mostrando que o campo de forças criado pode ser utilizado para avaliação inicial de formulações de combustíveis sólidos a serem aplicadas em um motor RAMJET. Ademais, a substituição do PBLH por óleo de mamona pode se mostrar benéfica devido ao aumento da energia fornecida para a combustão secundária que ocorre no *ram combustor* dada a dificuldade de combustão do boro. Entretanto, ainda é crucial avaliar se a substituição do PBLH por óleo de mamona na matriz polimérica não impacta as espécies químicas a serem geradas no primeiro processo de combustão, sendo as principais: B, C, $B_mC_n$ , $H_3BO_3$, $B_2O_3$, BN e NH4Cl [8].

## IV. OBSERVAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados mostraram que é possível realizar, via simulação de dinâmica molecular reativa, o estudo de substituição do PBLH por óleo de mamona em uma formulação de combustível sólido a base de boro.

A simulação conseguiu garantir a convergência da temperatura determinada e os sistemas construídos mostraram que ocorre maior estabilidade durante a combustão quando é utilizado ácido ricinoléico.

Adicionalmente, ao comparar os resultados de Entalpia à simulação indicou que o sistema que, teoricamente, libera a maior quantidade de energia na forma de calor é aquele composto por ácido ricinoléico, o que pode ser vantajoso para o motor RAMJET, e é corroborado por dados experimentais

indicando uma entalpia de -1752J/g quando o aglomerante é composto por óleo de mamona e -1730J/g quando o aglomerante é composto por PBLH. Esta comparação, portanto, indica que o campo de forças conseguiu descrever minimamente o comportamento real das substâncias.

Por fim, a validação de qualquer formulação requer pesquisas posteriores com amostras reais a fim de verificar o comportamento do combustível sólido no gerador de gás, verificando, principalmente, as espécies químicas geradas (produtos gasosos, resíduos sólidos e fase condensada) que são essenciais em um segundo processo de combustão realizado no *ram combustor*.

REFERÊNCIAS


[1] FRY, Ronald S. A century of ramjet propulsion technology evolution. Journal of propulsion and power, v. 20, n. 1, p. 27-58, 2004.

[2] HANS, B.; BESSER, H. L. History of ducted rocket development at Bayern-Chemie. In: 44th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2008.

[3] LIU, Yang et al. High Calorific Values Boron Powder: Ignition and Combustion Mechanism, Surface Modification Strategies and Properties. Molecules, v. 28, n. 7, p. 3209, 2023.

[4] ALAN, Anil; YILDIZ, Yildiray; POYRAZ, Umit. Gas generator pressure control in throttleable ducted rockets: A classical and adaptive control approach. In: 51st AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference. 2015. p. 4236.

[5] MANDAL, Saugata et al. A short review of challenges and prospects of boron-laden solid fuels for ramjet applications. FirePhysChem, 2023.

[6] LIMA, José Eduardo Salgueiro. Estudo de uma matriz polimérica ("Binder") modificada por óleo de mamona potencialmente aplicável em formulações de combustíveis sólidos, 2007.

[7] PEREIRA, Cleyde A.; OLIVEIRA, Fabiana G.; VILLAR, Luciene D. Association of castor oil and Tepanol as a filler-binder bonding agent for solid rocket propellant. In: 2018 Joint Propulsion Conference. 2018. p. 4576.

[8] LIU, J. et al. Composition and characteristics of primary combustion products of boron-based propellants. Combustion, Explosion, and Shock Waves, v. 53, p. 55-64, 2017.

[9] AGARWAL, Prawal PK; MATSOUKAS, Themis. Synthesis and oxidation chemistry of highly energetic boron / aluminum / magnesium composites. FirePhysChem, 2023.

[10] CHMIELAREK, Michał et al. Study of the synthesis of GAP-HTPB-GAP Liquid Copolymer. Central European Journal of Energetic Materials, v. 17, n. 4, p. 566-583, 2020.

[11] MURALEEDHARAN, Murali Gopal et al. Understanding the chemistry of cation leaching in illite/water interfacial system using reactive molecular dynamics simulations and hydrothermal experiments. Acta Materialia, v. 186, p. 564-574, 2020.

[12] QIU, Yu et al. Reactive force field molecular dynamics (ReaxFF MD) simulation of coal oxy-fuel combustion. Powder Technology, v. 361, p. 337-348, 2020.

[13] CHENOWETH, K. A. C. T.; VAN DUIN, W. A. Goddard reactive MD-force field c/h/o combustion force field: K. J. Phys. Chem. A, v. 112, p. 1040-1053, 2008.

[14] FANTAUZZI, Donato et al. Surface buckling and subsurface oxygen: atomistic insights into the surface oxidation of Pt (111). ChemPhysChem, v. 16, n. 13, p. 2797-2802, 2015.

[15] YANG, Danfeng et al. Recent advances on the preparation and combustion performances of boron-based alloy fuels. Fuel, v. 342, p. 127855, 2023.

[16] ROCHA, Roberta Jachura et al. Síntese de poliuretanos modificados por óleo de mamona empregados em materiais energéticos. Química Nova, v. 36, p. 793-799, 2013.