

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

VLADIMIR HALLAK GABRIEL

**Estudo de Modificadores Balísticos na Formulação de
Propelentes Base Dupla visando à Otimização de sua Velocidade
de Queima**

Lorena
2014

VLADIMIR HALLAK GABRIEL

**Estudo de Modificadores Balísticos na Formulação de
Propelentes Base Dupla visando à Otimização de sua Velocidade
de Queima**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química na área de concentração: Processos Catalíticos e Biocatalítico.

Orientador: Dr. Messias Borges Silva

Edição reimpressa e corrigida

**Lorena
Março, 2014**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES TRABALHOS, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação

Biblioteca “Cel. Luiz Sylvio Teixeira Leite”

Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Hallak Gabriel, Vladimir

Estudo de modificadores balísticos na formulação de propelentes base dupla visando à otimização de sua velocidade de queima. / Vladimir Hallak Gabriel. – Edição reimpr. e corrig. - 2014.
128 p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na área de Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2014.

Orientador: Messias Borges Silva.

1. Modificadores balísticos 2. Propelentes base dupla 3. Velocidade de queima. I. Título. II. Silva, Messias Borges, orient.

662.31 – CDU

DEDICATÓRIA

À minha esposa, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho

Aos meus pais que me forneceram os primórdios de minha formação acadêmica.

Ao meu filho cuja face reflete a nossa vontade de seguir em frente

AGRADECIMENTO

A Deus

Pela minha existência e tudo o que ele tem me proporcionado.

A Minha Esposa e Filho

Pelo incentivo e apoio prestado na execução deste trabalho

A meu Orientador

Prof. Dr. Messias Borges da Silva pela paciência, dedicação e orientação na realização deste trabalho, que contribuiu para o meu desenvolvimento profissional.

Ao EEL / USP / FPV IMBEL / CETEx

Por conceder-me a oportunidade da realização do Mestrado.

Aos colegas de trabalho

Que gentilmente me auxiliaram contribuindo para a conclusão desta árdua tarefa.

Resumo

Hallak, V. G. **Estudo de modificadores balísticos na formulação de propelentes base dupla visando à otimização de sua velocidade de queima.** 2013. 128 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

Propelentes sólidos são materiais energéticos que produzem gases em alta pressão por meio de uma reação de combustão. Qualquer propelente sólido inclui dois ou mais dos seguintes componentes: oxidante (nitratos e percloratos); combustível (resinas orgânicas ou polímeros); compostos químicos combinando oxidantes e combustíveis (nitrocelulose ou nitroglicerina); aditivos para facilitar processos de produção ou alterar a taxa de queima e inibidores (fita de etilcelulose), para restringir superfícies de combustão. Pequenas percentagens de aditivos são usadas para modificar diversas propriedades mecânicas, químicas e balísticas dos propelentes sólidos: acelerar ou desacelerar a velocidade de combustão (catalisadores e inibidores de combustão, respectivamente); assegurar a estabilidade química para prevenir a deterioração durante a estocagem; controlar as propriedades de processamento durante a produção de propelente (tempo de cura, fluidez para extrusão ou moldagem, etc.); controlar as propriedades de absorção de radiação no propelente em combustão; aumentar a resistência mecânica e diminuir a deformação elástica; e, finalmente, minimizar a sensibilidade térmica. No caso de propelentes sólidos Base Dupla (mistura de duas bases ativas: a nitrocelulose e a nitroglicerina), é possível alterar sua velocidade de queima principalmente pelo emprego de pequenos teores de modificadores balísticos, em geral sais orgânicos de cobre e chumbo. Neste trabalho, estudou-se a aceleração da velocidade de queima de uma formulação conhecida de propelente Base Dupla – BD, alterando o teor total dos modificadores balísticos cromato de cobre e estearato de chumbo (ou plastabil - nome comercial) na receita original, bem como a proporção entre eles. Estas alterações na formulação original devem, idealmente, preservar os parâmetros de desempenho estabelecidos para as propriedades químicas (estabilidade química) e mecânicas (densidade da massa e ensaios de tração), ao mesmo tempo otimizando o desempenho balístico, pelo aumento da velocidade de queima. Os

resultados experimentais mostram que para os parâmetros de qualidade alongação e velocidade de queima a interação entre os fatores, Proporção Sal de Chumbo/Sal de Cobre (Fator A) e Teor de Modificadores Balísticos (Fator B) foram significativos, ou seja, quanto maior os fatores pior o resultado com as propriedades. Com os parâmetros de resistência a tração e densidade da massa, o fator A e B respectivamente influenciam negativamente quando aumentado em sua concentração. Para o parâmetro estabilidade química não houve nenhum sinal de melhora ou influencia dos fatores. No caso da velocidade de queima a interação AB é o que mais influencia. Melhorando significativamente a velocidade de queima.

Palavras-chaves: Modificadores balísticos, Propelentes Base Dupla – BD, velocidade de queima.

Abstract

Hallak. V. G. **Study of ballistic modifiers in double-base propellants' formulation applied to its burning rate optimization.** 2013. 128 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

Solid propellants are energetic materials which produce a considerable amount of high-pressure gases by means of a combustion reaction. Any solid propellant formulation includes at least two of the following items: oxidizer (nitrates and perchlorates); fuel (organic resins or polymers); chemical compounds combining oxidizers and fuels (nitrocellulose or nitroglycerine); additives to easy production operations or to modify the burning rate and inhibitors (tape ethyl-cellulose), to restrict the combustion surfaces. Small amounts of additives are employed to modify the mechanical, chemical and ballistic features of the solid propellants: to accelerate or diminish the burning rate (catalysts and inhibitors of burning, respectively); to assure the chemical stability in order to prevent the deterioration during stocking; to control the processing properties during propellant production (curing time, extrusion or casting rheology); to control the radiation absorption in the burning propellant; to enhance the mechanical resistance and to reduce the strain; and, finally, to get the thermal sensitivity to a minimum level. In the case of Double-Base solid propellants (blend of two energetic bases: nitrocellulose and nitroglycerine), it's possible to control its burning rate mainly by the use of small amounts of ballistic modifiers, generally copper and lead organic salts. This work has studied the burning rate acceleration of a known Double-Base propellant formulation, by changing the total amount of the ballistic modifiers copper chromate and lead stearate (commercially known as plastabil) in the original formulation, as well as the proportion between them. These changes at the original recipe should preserve, ideally, the performance levels required for the chemical (chemical stability) and mechanical properties (density and stress-strain evaluation), optimizing, at the same time, the ballistic performance, through the burning rate enhancement. Results show that for the parameters of quality and elongation rate of burning the interaction between factors, Proportion of Lead Salt / Salt Copper (Factor A) and content Ballistic Modifiers (Factor B) were significant,

ie, the higher the worst factors result with the properties. With the parameters of tensile strength and mass density, the factor A and B respectively negatively influence increased when its concentration. For the chemical stability parameter there was no sign of improvement or influences of factors. In the case of burning rate AB interaction is what most influences. Significantly improving the speed of burning.

Keywords: ballistic modifiers, Double-Base propellants, burning rate.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de Motores Foguetes	32
Tabela 2 - Típicos Propeles Sólidos	35
Tabela 3 - Orientação de emprego de Moderadores Balísticos.....	44
Tabela 4 - Especificação da Nitrocelulose para Pólvora Base Dupla - BD	47
Tabela 5 - Especificação da Nitroglicerina	49
Tabela 6 - Especificação do Centralite	50
Tabela 7 - Especificações da Cera de Abelha.....	51
Tabela 8 - Especificação da Triacetina.....	52
Tabela 9 - Especificação do Palatinol.....	53
Tabela 10 - Especificação do Sulfato de Potássio.....	54
Tabela 11 - Especificação do Congo Rouge.....	55
Tabela 12 - Especificação do Cromato de Cobre	56
Tabela 13 - Especificação do Plastabil BL-1	57
Tabela 14 - Tabela de Fatores e Níveis do Exemplo	59
Tabela 15 – Soluções usadas no banho do <i>Strand Burner</i>	79
Tabela 16 - Composição das soluções inibidoras	82
Tabela 17 – Condições e procedimentos para inibição	84
Tabela 18 – Resistências ignitoras.....	86
Tabela 19 - Pontuação para a Prova Alemã a 120°C	93
Tabela 20 - Interpretação dos resultados prova Bergmann-Junk	94
Tabela 21 - Pontuação para a prova de armazamento a 100 °C.....	95
Tabela 22 – Composições empregadas neste trabalho	96
Tabela 23 – Preparação de Composições dos Experimentos	108
Tabela 24 – Proporção de modificadores balísticos por experimento	108
Tabela 25 – Especificação Balísticas da BD 109 - Padrão.....	109
Tabela 26 – Especificações Químicas e Físicas da BD 109 - Padrão.....	109
Tabela 27 – Especificações Mecânicas da BD 109 - Padrão	110
Tabela 28 - Resultados dos Ensaios Químicos.....	111
Tabela 29 - Identificação dos Fatores mais significativos para Velocidade de Queima	111
Tabela 30 - Resultado dos ensaios mecânicos, químicos e balísticos – Variáveis respostas contínuas.....	112

Tabela 31 - Matriz de experimentos utilizando os Fatores A e B.....	113
Tabela 32 - Teste de significância para os efeitos:.....	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema típico de um motor foguete a propelente sólido	33
Figura 2 - Dimensões relativas na zona de combustão	37
Figura 3 - Taxa de queima x pressão	38
Figura 4 - Gráfico de velocidade de queima x pressão de propelente com e sem modificador balístico.....	42
Figura 5 - Mecanismos da platonização sem moderador balístico.....	43
Figura 6 - Mecanismos da platonização com moderador balístico (fase 1)	43
Figura 7 - Mecanismos da platonização com moderador balístico (fase 2)	43
Figura 8 - Molécula da Nitrocelulose.....	46
Figura 9 - Fórmula Estrutural da Nitroglicerina.....	48
Figura 10 - Fórmula Estrutural do Centralite	50
Figura 11 - Fórmula Estrutural da Triacetina	51
Figura 12 - Fórmula Estrutural do Palatinol.....	52
Figura 13 - Fórmula Estrutural do Sulfato de Potássio.....	53
Figura 14 - Fórmula Estrutural do Congo Rouge	55
Figura 15 - Fórmula Estrutural do Plastabil BL-1	56
Figura 16 - Sistema de Fatores de Entrada e Respostas	58
Figura 17 - Curva mostrando a ausência de interação	60
Figura 18 - Curva mostrando a presença de interação	60
Figura 19 – Espaço experimental de duas variáveis	63
Figura 20 – Espaço experimental para três variáveis.....	64
Figura 21 – Superfície de resposta e curva de nível.....	64
Figura 22 – Modelo linear para mistura de dois componentes.....	65
Figura 23 - Esquema básico de funcionamento do <i>Strand Burner</i>	75
Figura 24 – Painel de Controle , (a) vista Frontal, (b) vista posterior	76
Figura 25 – (a) Cabeça de Teste, (parte frontal e traseira), (b) Câmara de Teste	77
Figura 26 – Sistema de Termostatização	78
Figura 27 - Sistema de Termostatização	78
Figura 28 – (a) Interruptores da face frontal do painel, (b) Tomadas na parte traseira do painel.....	79
Figura 29 – (a) Unidade de Comando e Controle do Tempo e Indicação da	

Temperatura do Banho, (b) Comandos do Termorregulador.....	80
Figura 30 - Dimensões do Bastão após Corte Inicial	81
Figura 31– Cálice de Inibição	83
Figura 32 – Dimensões Finais do Bastão	85
Figura 33 - Máquina Cortadora-perfuradora	85
Figura 34 - Chave elétrica geral do <i>Strand Burner</i>	86
Figura 35 - Painel de Válvulas (Válvulas Surge Tank, LP Supply e HP Supply, respectivamente)	88
Figura 36 - (a) Interruptor Receptable On (centro), (b) Interruptor Power On (centro)	89
Figura 37 - Adição de Massa Primária	100
Figura 38 - Cromato de Cobre	100
Figura 39 - Adição de Cromato de Cobre	100
Figura 40 – Plastabil	101
Figura 41 - Adição de Plastabil	101
Figura 42 - Sulfato de Potássio.....	101
Figura 43 - Adição de Sulfato de Potássio.....	101
Figura 44 - Congo Rouge	102
Figura 45 - Adição de Congo Rouge.....	102
Figura 46 - Cera Virgem de Abelha.....	102
Figura 47 – Dibutilftalato	102
Figura 48 - Adição da Cera de Abelha e do Dibutilftalato.....	102
Figura 49 - Triacetina	103
Figura 50 - Adição da Triacetina	103
Figura 51 - Adição do restante da massa primaria	103
Figura 52 - Restante da massa primaria depois de misturada.....	103
Figura 53 - Laminação Preliminar.....	104
Figura 54 - Laminação Preliminar.....	104
Figura 55 - Laminação Preliminar.....	104
Figura 56 - Laminação Preliminar.....	104
Figura 57 - Colocação da manta nas latas para cura	104
Figura 58 - Laminação Final – Fase 1	106
Figura 59 - Laminação Final – Fase 2	106
Figura 60 - Laminação Final – Fase 3	106

Figura 61 - Laminação Final – Fase 4.....	106
Figura 62 - Corte das tiras para teste químicos e balísticos.....	106
Figura 63 - Corte das gravatas para teste mecânico	106
Figura 64 - Representa os resultado da velocidade de queima da pólvora BD 109 Padrão no <i>Strand Burner</i> da da SLB.....	110
Figura 65 - Representação da variável reduzida VR do Padrão da Pólvora BD-109.....	112
Figura 66: Gráfico de Efeito sobre a Elongação.....	116
Figura 67: Gráfico de Efeito sobre a Resistência Máx. a Tração.	117
Figura 68: Gráfico de Efeito sobre a Densidade de Massa.....	117
Figura 69: Gráfico de Efeito sobre o Potencial Aparente e Estabilidade Química.....	118
Figura 70: Gráfico de Efeito sobre a Velocidade de queima.	119

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	23
2. OBJETIVOS	27
2.1 GERAL.....	27
2.2 ESPECÍFICOS.....	27
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	28
3.1. FATORES HISTÓRICOS	28
3.2. CONCEITOS BÁSICOS	31
3.2.1. Propelentes: Conceito e Classificação	31
3.2.2. Sistemas de propulsão	31
3.2.3. Combustão de propelentes sólidos	35
3.2.4. Combustão de propelentes de base dupla	39
3.3. MATÉRIAS PRIMAS COMPONENTES DO PROPELENTE DE BASE DUPLA E SUAS ESPECIFICAÇÕES.....	45
3.4. BASES ATIVAS.....	45
3.4.1. Nitrocelulose.....	45
3.4.2. Nitroglicerina.....	48
3.5. INGREDIENTES INATIVOS	49
3.5.1. Estabilizantes	49
3.5.2. Centralite ou dietil-difenil-uréia	49
3.5.3. Plastificantes	50
3.5.3.1. Cera Virgem de Abelha.....	50

3.5.3.2. Triacetina	51
3.5.3.3. Palatinol ou Ester dibutilftalato	52
3.6. AUXILIARES DE OXIDAÇÃO	53
3.6.1. SULFATO DE POTÁSSIO.....	53
3.7. ADITIVOS OPACIFICANTES.....	54
3.8. ADITIVOS DE COLORAÇÃO	54
3.9. MODIFICADORES BALÍSTICOS.....	55
3.9.1. Cromato de cobre	55
3.9.2. Estearato de chumbo ou plastabil BL – 1 (nome comercial)	56
3.10. AGENTES DE COBERTURA	57
3.11. PROJETO DE EXPERIMENTOS	57
3.11.1. Planejamento experimental.....	57
3.11.2. Delineamento fatorial completo.....	58
3.11.3. Delineamento fatorial fracionário.....	60
3.11.4. Delineamento de misturas.....	61
3.11.5. Análise de variância (ANAVA)	69
3.11.6. Metodologia da superfície de resposta.....	71
3.11.7. Velocidade de queima – aparelho <i>strand burner</i>	72
4. MATERIAIS E MÉTODOS	74
4.1. INTRODUÇÃO.....	74
4.2. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO <i>STRAND BURNER</i>	75
4.3. DESCRIÇÃO DO SISTEMA.....	76

4.3.1. Painel de controle	76
4.3.2. Câmara de teste	77
4.3.3. Sistema de termostatização	77
4.3.4. Sistema elétrico	79
4.4. PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS.....	80
4.4.1. Preparação do bastão	80
4.4.1.1. Corte preliminar	80
4.4.1.2. Inibição e Acabamento	81
4.4.1.3. Preparação da Solução Inibidora.....	81
4.4.1.4. Inibição	83
4.4.1.5. Corte final, acabamento e acondicionamento.....	85
4.4.2. Preparação da câmara de condicionamento	86
4.4.3. Preparação do sistema de pressão	87
4.4.4. Rotina das operações realizadas e repetidas para cada tiro	88
4.5. CALIBRAÇÃO	90
4.6. TESTES E MANUTENÇÃO.....	90
4.7. PROCESSOS DE AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO QUÍMICO E BALÍSTICO	91
4.7.1. Processos de análises químicas e físicas	91
4.7.2. Estabilidade química de pólvoras e propelentes	91
4.7.3. Estabilidade química de pólvoras - prova alemã a 120 °C	92
4.7.4. Estabilidade química de pólvoras - "Bergmann-Junk"	93
4.7.5. Estabilidade química de pólvoras prova de armazenamento	94

4.7.6. Ensaio de tração	95
4.8. PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES NA SEÇÃO DE LABORATÓRIO EXPERIMENTAL (SLB) DA FPV/IMBEL	96
4.9. ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS	100
4.10. RESUMO DAS AMOSTRAS	108
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	109
5.1. AVALIAÇÃO DOS DESEMPENHOS MECÂNICOS, QUÍMICOS E BALÍSTICOS	109
6. CONCLUSÃO	121
REFERÊNCIAS.....	123

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Existem muitas formas de manipular a taxa de combustão de um propelente caso seja necessário. Para propelentes onde o oxidante é a principal influência na taxa de combustão a mudança do tamanho do seu particulado altera a taxa. Alterar a proporção de oxidante/combustível é outra forma de manipular a taxa. Podem ser usados aditivos catalisadores ou supressores que, respectivamente, aumentam ou diminuem a taxa de combustão.

O tamanho das partículas de oxidantes é suficiente em propelentes onde o fator determinante da taxa de combustão, como nos propelentes onde o oxidante é perclorato de amônia, que é o caso da maioria dos propelentes a base de composite.

A maioria dos propelentes é fortemente influenciada pela proporção oxidante/combustível, mas essa mudança é muito restrita uma vez que tanto o desempenho do propelente quanto suas características mecânicas são afetadas, portanto é um processo complicado e arriscado e afetará em outras propriedades que não devem ser modificadas, como pesquisou Richard Nikka, (2007).

O uso de aditivos é a forma mais eficiente e comum de manipular a taxa de combustão. Um aditivo geralmente é usado em pequenas proporções, tipicamente poucos pontos percentuais da massa total. No caso dos aditivos estes podem agir de diferentes maneiras (ou a combinação de algumas): melhorando o processo de decomposição do combustível ou do oxidante, acelerando a reação dos gases de combustível na zona de combustão e melhorando a taxa de queima alterando o coeficiente de pressão, outros tendem a aumentar o expoente, fazendo o propelente mais sensível a mudança de pressão. Alguns exemplos de catalisadores citados por Nakka, (2008) e Sutton, (2002): Óxido de ferro, Óxido de cobre, Dióxido de manganês são comumente usados como catalisadores em propelentes de Perclorato de amônio, assim como Cromato de cobre e o Estearato de chumbo em propelentes de pólvora de base dupla (assunto de estudo deste trabalho); Dicromato de potássio ou Dicromato de amônio para propelentes de Nitrato de amônio; Óxido de ferro e sulfato de ferro, Dicromato de

potássio em propelentes Kn-Açúcar; Negro fumo, basicamente carbono, pode aumentar ligeiramente a taxa de combustão na maioria dos propelentes pelo aumento da transferência de calor da frente de chama para a superfície do propelente. É importante ressaltar que a adição de um catalisador não só aumenta a taxa de combustão como torna mais fácil o início da combustão. Essa é uma dupla vantagem, ao mesmo tempo em que facilita a ignição e leva a um uso mais eficiente do propelente uma vez que o processo inicial de pressurização do motor se torna mais rápido e a curva de empuxo-tempo é mais próxima de projetado. Em casos extremos o propelente fica mais perigoso para manipular e estocar exigindo muito cuidado em seu uso para evitar uma ignição acidental, porque atinge rapidamente altas pressões.

Portanto são várias as maneiras de alterar a velocidade de queima do Propelente Sólido, no caso de Pólvora de Base Dupla (mistura de duas bases ativas: Nitrocelulose e Nitroglicerina). Dentre elas o tamanho da partícula dos oxidantes, a razão oxidante/combustível e a proporção ou alteração de aditivos como os modificadores balísticos.

Os dois primeiros métodos são processos complicadíssimos e ariscados, podendo afetar propriedades, que não devem ser modificadas. Neste trabalho, optou-se pelo método mais simples e efetivo de modificar a velocidade de queima do propelente base dupla (BD), alterando o teor de modificadores balísticos e a proporção entre eles (SING, 2008), ou seja o Cromato de Cobre e Estearato de Chumbo ou Plastabil (nome comercial).

Este trabalho se insere na Estratégia Braço Forte prevista na Estratégia Nacional de Defesa (END), aprovada por meio do Decreto Nr 6.703, de 18 de dezembro de 2008, onde enquadra o desenvolvimento de sistemas de armas que necessitam dos catalisadores em pesquisas, particularmente o Míssil superfície-superfície 1.2 e o Morteiro 120 mm com propulsão adicional.

De outra forma, trata-se de gerar informações sobre os modificadores balísticos que podem ser aproveitados em trabalhos futuros, voltados para a nacionalização de material estratégico, de consumo monitorado pelos países produtores e que depende de autorização do governo de País fornecedor para exportação.

Em termos técnicos, este trabalho, tendo em vista a aplicação do planejamento de experimentos, proporcionará melhores condições para a

interpretação estatística dos resultados obtidos, agregando maior confiabilidade às pesquisas em andamento no âmbito do Sistema de Ciência e Tecnologia do Exército Brasileiro.

O trabalho será conduzido nos laboratórios da FPV/IMBEL de Piquete-SP (Formulações e ensaios químicos, mecânicos) e Centro Tecnológico do Exército – CTEEx – RJ (ensaios balísticos).

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

Este trabalho visa aplicar a metodologia de planejamento de experimentos à definição dos teores de modificadores balísticos cromato de cobre e estearato de chumbo e formulação de propelentes base dupla, visando à obtenção de maiores velocidades de queima destes propelentes, de modo a gerar subsídios para as pesquisas de mísseis e foguetes em andamento no Exército Brasileiro.

2.2 ESPECÍFICOS

Aplicar a técnica de planejamento de experimentos em algumas formulações de propelentes base dupla, empregando os modificadores balísticos atualmente utilizados na produção destes propelentes, visando à otimização de sua velocidade de queima, utilizando modelos empíricos.

Preparar as composições definidas no item anterior e avaliar seu desempenho químico, mecânico e balístico, segundo as especificações técnicas existentes.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. FATORES HISTÓRICOS

A finalidade básica de qualquer propelente é imprimir movimento a um objeto. Os propelentes estão associados, hoje em dia, a foguetes, munições de canhões e mísseis, mas suas origens remontam à Antiguidade: os chineses os utilizavam em engenhos arcaicos que se constituíam de flechas comuns, propulsadas para aumentar o alcance. Foram esses chineses, acompanhados pelos mongóis e árabes, os primeiros a usar foguetes como arma de guerra no século XIII. Durante mais de 400 anos esforçaram-se por seguir regras de fabricação mais ou menos estáveis, ignorando o motivo pelo qual o “vento violento” que saía da parte posterior desses engenhos provocava o seu deslocamento para frente. Foi preciso chegar ao século XVII e a Newton, para que fossem conhecidos os princípios mecânicos simples que permitiriam definir o movimento dos foguetes e fixar um quadro ao qual se aplicariam mais tarde as leis termodinâmicas e termoquímicas.

O mais antigo dos propelentes é a pólvora negra, uma mistura de carvão, enxofre e nitrato de potássio ou de sódio, cuja composição pouco foi alterada desde a sua invenção. Até o final do séc. XIX, quando os princípios da queima progressiva foram descobertos, era empregada na forma de pó. A partir de então, passou-se a prensar a pólvora negra em grãos, cujo tamanho variava conforme a arma a ser servida. Apesar de ter sido bastante aprimorada, a pólvora negra ainda possuía sérios inconvenientes como o flash (clarão na boca da arma), a produção de muita fumaça, a higroscopicidade e a formação de resíduo sólido corrosivo, que precisava ser retirado após cada disparo.

A introdução das pólvoras sem fumaça por Vieille (1886), como substitutas eficazes da pólvora negra para fins balísticos, foi um marco na história da propulsão. Desde então, a formulação dos propelentes passou por consideráveis aprimoramentos, que possibilitaram o pleno desenvolvimento da artilharia moderna (de alta precisão e longo alcance).

A arte de produzir e utilizar propelentes sólidos para armas evoluiu ao longo de muitas décadas, atingindo um elevado patamar de perfeição. Embora se tenha, esporadicamente, aplicado conhecimentos e princípios científicos a essa arte,

deve-se reconhecer que foram os experimentadores os grandes responsáveis pela conquista dos padrões de confiabilidade, reprodutibilidade, efetividade e segurança exigidos em qualquer tipo de arma. Entretanto, apenas no final do século XVIII, os estudos científicos foram realmente iniciados e padrões para a produção de foguetes de aplicação militar estabelecidos. O principal responsável pela façanha foi Willian Congreve, um oficial do Exército Inglês, impressionado pela eficácia da destruição causada por foguetes hindus no campo de batalha contra os britânicos na Índia (BROWN, 1995). Em conseqüência, no século XIX, intensificou-se o uso desses foguetes, especialmente em conflitos na Europa.

Os foguetes estimulavam a mente de escritores, dentre eles Júlio Verne, o que acabou por motivar estudiosos, especialmente no início do século XX, como Tsiolkowski na Rússia, considerado por muitos o pai da propulsão e da astronáutica; Hermann Oberth na Alemanha, mentor de Werner Von Braun e Robert Goddard nos Estados Unidos, além de centenas de outros pioneiros. Nesse início de século XX fervilhava a modernidade; o sonho de voar parecia cada vez mais perto, e o sonho de atingir outros planetas começava a incentivar uma centena de entusiastas ao redor do mundo. Na Alemanha Nazista, o governo imperialista da época promoveu, vigorosamente, a pesquisa e a construção de dezenas de tipos de foguetes, inclusive “caseiros”, procurando assim iludir as restrições armamentistas resultantes da I Guerra Mundial (BROWN, 1995). Tais pesquisas culminaram nas conhecidas “bombas voadoras V-2”, as quais, no período pós-guerra, tornaram-se o ponto de partida de todo o programa de mísseis americano e soviético e, conseqüentemente, de todo o programa espacial.

O estudo sistemático dos propelentes trouxe à tona importantes questionamentos relativos a três das áreas de maior relevância da Físico-Química:

- 1) A necessidade de calcular parâmetros balísticos dos propelentes propiciou a aplicação da Termoquímica a sistemas gasosos sob condições extremas de temperatura e pressão;

- 2) A fabricação de propelentes para foguetes em diversos tamanhos e formas, bem como a necessidade de fazê-los resistir às tensões de trabalho incentivaram a pesquisa da estrutura e das propriedades físicas dos sólidos, sobretudo dos plásticos;

3) Tanto nos canhões quanto nos foguetes, a taxa de emissão dos produtos gasosos é fundamental. Por isso, foi necessário estudar a cinética química das diversas reações que, em seu conjunto, provocam a chamada “queima do propelente”.

O mais notável queimador desenvolvido foi, provavelmente, o queimador com escape central e seus derivados que mais tarde tornar-se-iam conhecidos como Queimadores em T ou “T-burners”. Foram resultado de um trabalho conjunto entre a Universidade de Utah, Naval Ordnance Center e Army Ballistic Research Laboratories (EUA), nos anos de 1960-1963 (SALLES, 1982). Esses queimadores permitiam testes dentro de largas faixas de frequência e pressões usando somente 50 g de propelente por teste.

A predição da estabilidade da combustão de propelentes sólidos requer que as respostas de pressão e velocidades acopladas sejam determinadas, sendo aquela a mais importante. O queimador em T obtém a função resposta pela variação da modulação da pressão. A versão unidimensional permite testes de pressão acoplada com a resposta da combustão e é suscetível a uma análise de estabilidade relativamente simples, o que é importante quando se necessita de uma medição quantitativa da resposta da combustão.

No final dos anos 60, o queimador em T tornou-se tão largamente utilizado e pesquisado que se tornou a preocupação de diversos estudiosos. Dentre esses, podem ser destacados os trabalhos de Coates et al. (1964), Horton (1964), Coates (1966), Oberg et al. (1968), Price (1968, 1969), Perry (1970), Andrepont and Schoner (1972), Jensen (1972) e Muhlfeith e Sayer (1974).

Decorrente desses e outros trabalhos, procedimentos para o uso de queimadores foram padronizados num esforço organizado pela “Joint Army, Navy, NASA and Air Force” (JANNAF) e liderado por Culick, F.E.C., que escreveu a maior parte do que resultou no manual do queimador em T (“T-burner Manual”), literatura até hoje considerada de caráter sigiloso pela Chemical Propulsion Agency (CPIA).

Baseado no mesmo conceito, o queimador “*Strand Burner*” é um equipamento de fundamental importância no estudo de propelentes, para correlações entre suas velocidades de combustão” (NUNES, 2009). O *Strand Burner* fornece resultados menos detalhados, porém com menor custo e menor tempo, sendo de extrema utilidade em estudos preliminares de desenvolvimento

de propelentes.

3.2. CONCEITOS BÁSICOS

3.2.1. Propelentes: Conceito e Classificação

Define-se **propelente** como uma substância ou mistura de substâncias que, quando iniciadas, queimam mesmo na ausência de oxigênio atmosférico e a uma taxa controlada, emanando gases capazes de realizar trabalho. Assim, um propelente é uma fonte balanceada de energia potencial, contendo todos os ingredientes necessários à combustão, que converte essa energia em energia cinética utilizável. Seus componentes básicos são o combustível e o oxidante.

Os propelentes são basicamente empregados para prover energia necessária ao deslocamento de foguetes, mísseis e projéteis de armas de todos os tamanhos. Contudo, a energia por eles fornecida possui inúmeros outros empregos, tais como: mover pistões, ejetar assentos de aviões a jato, fornecer calor em operações especiais, iniciar motores de aeronaves e, em geral, para sistemas que requeiram uma grande fonte de energia controlada, aplicada durante um período de tempo relativamente curto. O principal uso de propelentes ainda é para fins militares. Entretanto, vem crescendo seu uso em operações industriais, devido à simplicidade e segurança em suas aplicações. Embora os vários engenhos que utilizam propelentes pareçam bastante diferentes à primeira vista, todos eles dependem basicamente da conversão controlada da energia química em energia potencial de um gás, que por sua vez é transformada em energia cinética (ou de movimento) de acordo com a necessidade específica de cada engenho.

3.2.2. Sistemas de propulsão

Podem-se classificar os sistemas de propulsão a jato, onde o empuxo é produzido pela ejeção de matéria armazenada, em duas categorias: motores cinéticos, utilizados para propulsão na atmosfera, sendo o ar disponível utilizado como oxidante nas transformações químicas do combustível; e motores foguetes, onde a matéria a ser ejetada é estocada internamente, dentro do próprio

dispositivo que se move. Dessa maneira, podem ser lançados através de qualquer meio: água, ar ou no vácuo.

Os motores foguetes são, em geral, classificados segundo a fonte de energia que utilizam, conforme exemplificado na Tabela 1, e subdivididos de acordo com o tipo de propelente.

Tabela 1 - Tipos de Motores Foguetes

Tipos de motor	Fonte de energia	Propelente	Fluído de Propulsão
Químico	Combustão com geração de gases	Sólido	Gases de combustão
		Líquido	Gases de combustão
		Híbrido (sólido + líquido)	Gases de combustão
Nuclear	Fissão controlada (reator)	Líquido	Gases superaquecidos
	Fissão nuclear	Explosivo nuclear	Gases superaquecidos
	Fusão nuclear	Explosivo nuclear	Gases superaquecidos
Térmico	Térmica (solar, eletroquímica, fissão e fusão).	Gás	Plasma da explosão
		Líquido	Plasma da explosão
Iônico	Ionização de gases pesados	Gás	Gases de combustão

Os motores foguetes mais usuais utilizam a energia de combustão em alta pressão de propelentes químicos, a qual produz gases a altas temperaturas. Tais gases são expandidos num bocal supersônico (De Laval), onde são acelerados a altas velocidades. São os conhecidos motores foguetes ou simplesmente, foguetes químicos, os quais podem ser a propelente sólido, líquido ou híbrido. No foguete a propelente sólido, uma carga de propelente sólido, após ignição, entra em combustão fornecendo gases, que expelidos da câmara de combustão e expandidos na tubeira a altas velocidades, propiciam a geração de uma força reativa denominada empuxo.

O ignitor é o elemento que fornece energia inicial necessária para ignição e conseqüente combustão do grão propelente. Sua carga é composta por

substâncias pirotécnicas, como por exemplo, pólvora negra. O acendimento desta carga ocorre por aquecimento, normalmente ocasionado pela passagem de corrente elétrica num filamento condutor.

Dá-se o nome de grão a qualquer fragmento de um propelente, independente de sua forma ou tamanho. É interessante notar que esse termo tem origem histórica nos grãos prensados de Pólvora Negra, e que passou a designar qualquer carga individual dos mais diversos tipos de propelentes, mesmo que essas pesem uma tonelada ou mais.

O grão propelente consiste da massa de propelente que se apresenta numa forma geométrica bem definida, dentre as inúmeras existentes. Tal forma geométrica garante que na combustão do propelente se obtenha um determinado fluxo de massa ou escoamento de gases de combustão, conforme as necessidades de empuxo. É constituído, de forma simplificada, pelos seguintes elementos:

- 1) Ignitor, onde ocorre a iniciação do grão propelente; Propelente, que ao sofrer uma reação de combustão, fornece um grande volume de gases a altas temperaturas, que serão expandidos;
- 2) Câmara de Combustão, onde há o armazenamento do propelente no estado sólido e onde ocorre a sua combustão, dando origem a altas temperaturas;
- 3) Tubeira ou bocal De Laval, onde ocorre a expansão dos gases a velocidades supersônicas;

A Figura 1 mostra esses principais elementos que compõem um foguete a propelente sólido.

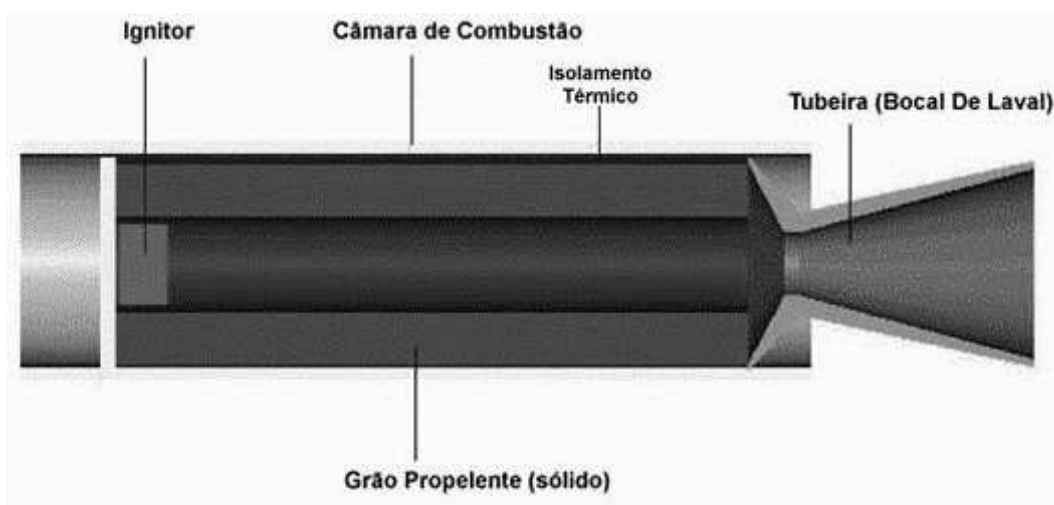


Figura 1 - Esquema típico de um motor foguete a propelente sólido

Os veículos propulsados a motor foguete baseiam-se no princípio da ação e reação, para movimentar-se. A carga útil é a razão pela qual eles são lançados; por exemplo, um experimento científico, cargas militares (explosivos, etc.) e tripulantes humanos ou animais. Essa carga útil pode ser lançada em trajetória balística ou para entrar em órbita da terra ou ainda, numa trajetória interplanetária, conforme as necessidades da missão.

Dois parâmetros são importantes ao se abordar o assunto foguete. Um é o impulso total, definido como o empuxo integrado em relação ao tempo de queima. O outro é o impulso específico, que é a relação entre o impulso total e o peso do propelente. É um parâmetro importante usado para a avaliação e comparação da performance de foguetes. Outro fator também relevante é a temperatura adiabática de chama, definida como a temperatura máxima que pode ser atingida pelos componentes do propelente após a reação, considerando-a ocorrendo de forma adiabática.

Os foguetes a propelente sólido são de concepção simples, de fácil construção e operação. Apresentam, porém, baixo desempenho devido ao seu baixo impulso específico, à baixa eficiência estrutural e à dificuldade de controle desse empuxo.

Para aplicação espacial, os foguetes a propelente sólido restringem-se a propulsores auxiliares de veículos lançadores conhecidos como “boosters”; à veículos lançadores de pequeno porte, como o Veículo lançador de satélites brasileiro (VLS); e a estágios superiores para injeção de satélites em órbitas definitivas. Entretanto, são amplamente utilizados para aplicações militares, principalmente em mísseis e foguetes de portes diversos, como, por exemplo, os mísseis balísticos intercontinentais.

Na Tabela 2 podem ser observados os propelentes sólidos mais usuais.

Tabela 2 - Típicos Propelentes Sólidos

Propelente	Faixa típica de impulso específico (s)	Temperatura adiabática de chama (°C)
NC-NG	220-230	2260
NC-NG/AP/AI	260-265	3590
NC-NG/AP-HMX/AI	265-270	3700
PVC/AP	230-240	2537
PS/AP	230-240	2590
PS/AP/AI	240-250	2760
PU/AP/AI	260-265	3315
PBAN/AP/AI	260-263	3200
CTPB/AP/AI	260-265	3150
HTPB/AP/AI	260-265	3150
PBAA/AP/AI	260-265	3150
PVC/AP/AI	260-265	3090

3.2.3. Combustão de propelentes sólidos

Williams (1985) define propelentes sólidos como materiais sólidos que são capazes de sofrer reações exotérmicas sem a adição de nenhum outro reagente. Como mencionado, são empregados principalmente como propelentes para foguetes e como cargas propelentes para projéteis em armas. Pretende-se que deflagrem, ou seja, sofram combustão subsônica, e não detonem (reação química originando uma combustão supersônica com onda de choque). Uma detonação poderia causar sérios danos. Portanto, explosivos sensíveis geralmente não são empregados como propelentes sólidos e as formulações destes devem ser suficientemente metaestáveis para resistir a uma transição à detonação.

Os propelentes sólidos são, convenientemente, subdivididos em duas categorias: homogêneos e heterogêneos. Nos propelentes homogêneos, o oxidante e o combustível estão intimamente misturados na molécula, formando um sólido homogêneo. Em princípio, esse sólido pode ser constituído por um

único componente, como a nitrocelulose (NC), mas, normalmente, é uma mistura. Os mais comuns são os propelentes de base dupla, assim chamados porque são, na sua maior parte, constituídos por componentes exotérmicos, como as usuais nitrocelulose (NC) e nitroglicerina (NG), as mais conhecidas bases energéticas ou bases ativas. Propelentes de base tríplice, NC e NG, acrescentando nitroguanidina (NGu), são também utilizados. Nos propelentes heterogêneos, o oxidante, na forma de um sal (perclorato de amônio, por exemplo), está disperso no combustível, em moléculas separadas, formando um sólido heterogêneo compósito, denominado propelente composite. O combustível é um polímero que assegura a coesão e as propriedades mecânicas do conjunto (polibutadienos, poliuretanos, polivinil, etc.), juntamente com aditivos plastificantes, reticulantes, antioxidantes e catalisadores. Em geral, pós-metálicos, tal como o alumínio, também são adicionados a esse propelente para aumentar o calor de combustão. Outro motivo que leva a incorporação do alumínio é sua habilidade em amortecer flutuações de pressão na câmara de combustão, ou seja, sua habilidade em “combater” as instabilidades de combustão.

A teoria sobre como ocorre a combustão é de suma importância para o estudo da instabilidade de propelentes. Todo propelente sólido útil queima, ou deflagra, pela propagação da reação de combustão da superfície para o interior. A natureza da combustão desses propelentes é governada pelas características do propelente e, em alguma extensão, pelas condições do escoamento e tamanho do combustor ou câmara de combustão (PRICE, 1969). Uma parte substancial do calor liberado ocorre numa fina zona de combustão próxima à superfície exposta do propelente sólido, e assim, a maior parte da energia química disponível é convertida em energia térmica e outras formas.

No caso de propelentes com pós metálicos como ingrediente, há, usualmente, ainda mais uma reação exotérmica no combustor (Price, 1969). Quando a taxa de conversão de energia reage a distúrbios da dinâmica do escoamento a zona de combustão gera distúrbios por simpatia. Essa vulnerabilidade do processo de combustão a distúrbios do escoamento depende da natureza desses distúrbios e da estrutura e constantes do tempo da zona de combustão (PRICE, 1968). Algumas das dimensões relativas da zona de combustão são indicadas na Figura 2 (WILLIAMS, 1985). As principais características no diagrama são: o substancial volume de propelente não

queimado; uma onda térmica na superfície com espessura tipicamente de mesma ordem que as dimensões granulares do oxidante usado em propelente composite; uma superfície irregular consistindo, tipicamente, de “binder” ou aglutinante pirolisado, de oxidante deflagrado e metal acumulado; e uma zona de difusão, na qual os produtos da reação se misturam e continuam a liberar calor por uma distância dependente da composição do propelente, de sua microestrutura e das condições do combustor, como pressão e velocidade.

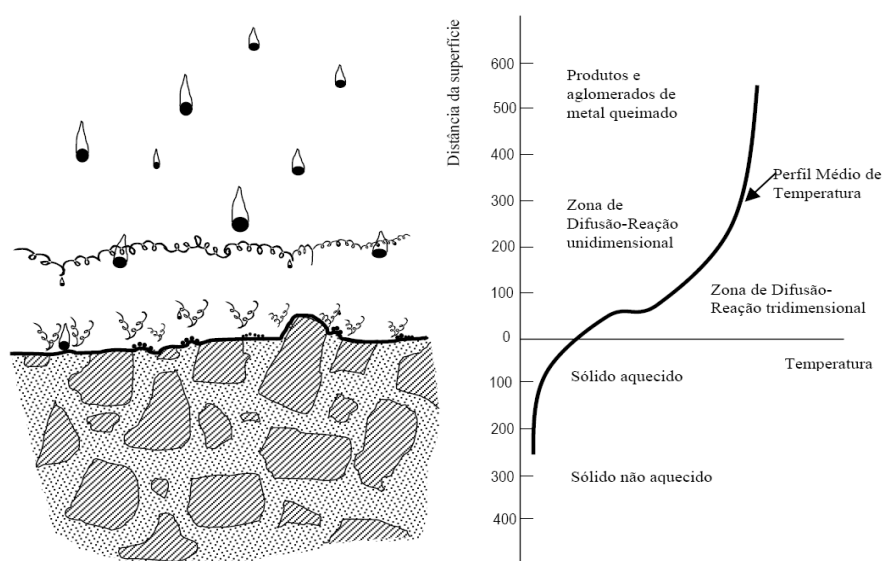


Figura 2 - Dimensões relativas na zona de combustão

Kubota (1984), através de vários experimentos, reafirma que sendo a estrutura física dos propelentes base dupla homogênea, a estrutura da chama da combustão parece ser também homogênea e unidimensional ao longo da direção de queima. O gás produzido na superfície de queima é pré-misturado com o combustível e o oxidante numa escala molecular. Com relação ao composite, sendo sua estrutura física heterogênea, a onda de combustão parece também ser heterogênea. Na superfície de queima, os gases decompostos do perclorato de amônio e do aglutinante combustível são interdifundidos e produzem correntes de chamas de difusão. É evidente que esse processo de difusão cumpre um papel importante na taxa de queima desse tipo de propelente.

É importante ainda esclarecer que um propelente sólido homogêneo queima a uma taxa r conhecida como taxa de queima e que é, empiricamente, governada pela equação (1):

$$r = a_1 p^n \quad \dots(1)$$

e representada na Figura 3 (NAKKA, 2008)

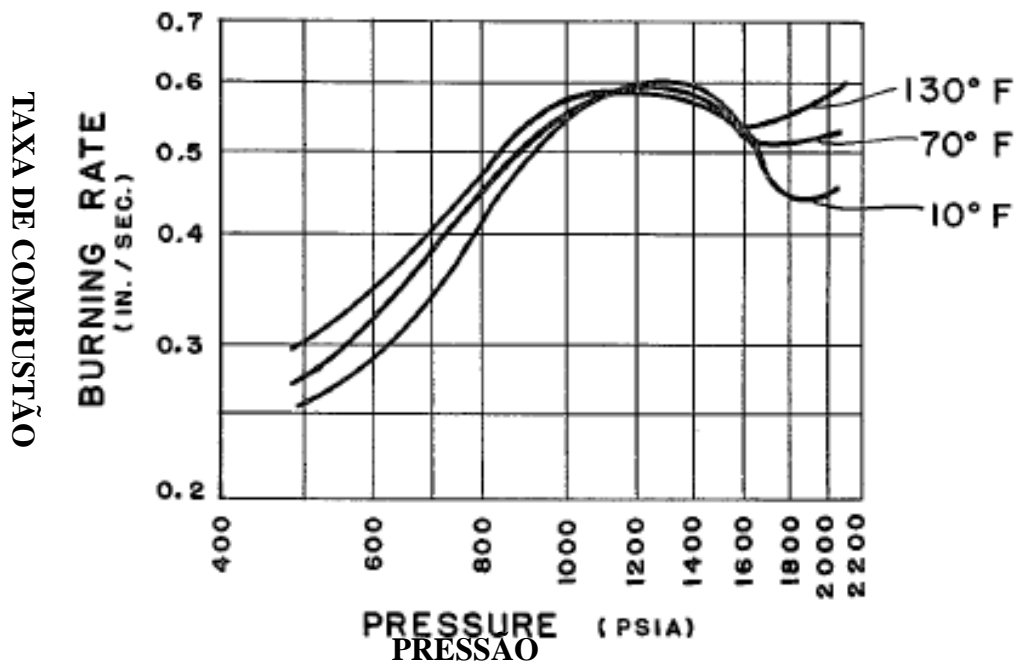


Figura 3 - Taxa de queima x pressão

Onde p é a pressão no interior da câmara de combustão do foguete, a_1 é uma constante empírica influenciada pela temperatura inicial do grão e n é conhecido como expoente de pressão da taxa de queima. Esse expoente, às vezes chamado de índice de combustão, é essencialmente independente da temperatura inicial do grão, mas descreve a influência da pressão da câmara na taxa de queima. Outro nome para a_1 , que é adimensional, é coeficiente de temperatura.

Variações na temperatura ambiente não alteram a energia química liberada na combustão; aquelas, simplesmente, alteram a taxa da reação na qual esta energia é liberada (SUTTON, 2002). Essa taxa de queima é a mesma em todos os pontos da superfície transversal do grão propelente, ou seja, a velocidade segundo a qual a superfície exposta do propelente avança no seio do material é a mesma em todos os pontos. Tal conclusão apresentada pelos primeiros

experimentadores foi obtida através do exame de grãos parcialmente queimados, pois se constatou que a queima ocorria apenas nas superfícies expostas e que tais superfícies recuam por camadas paralelas, conservando a forma geométrica original do grão durante todo o processo. Esse fato é conhecido como Princípio da queima em camadas paralelas, ou Lei de Piobert. Foi constatado em 1839 na pólvora negra, antes mesmo da invenção das pólvoras sem fumaça, e, posteriormente verificado para estas (BARBOSA et al. 2004).

3.2.4. Combustão de propelentes de base dupla

Propelentes de base dupla são utilizados em foguetes de pequeno e médio calibres com a vantagem de produzir movimento expelindo gases constituídos principalmente por H_2O e CO_2 .

Entretanto, a queima de propelentes de base dupla sem a adição de aditivos denominados de modificadores balísticos possui característica de difícil controle. Tal dificuldade se deve a forte dependência da velocidade de combustão com a pressão da queima. Geralmente a velocidade de combustão é descrita matematicamente como diretamente proporcional ao valor da pressão elevado a um expoente que oscila entre 0,7 e 1,0.

Sendo assim, nos primeiros foguetes a base dupla, observava-se que pequenas variações internas de pressão resultavam em aceleração da combustão e descontrole da pressão repercutindo na explosão do motor foguete.

Geralmente a causa da oscilação da pressão estava vinculada ao fato de que no ambiente operacional, os armamentos e seus propelentes, ficam expostos ao ambiente e conseqüentemente a variação de temperatura. E sendo a queima do propelente é uma reação química de combustão, existe a dependência entre a taxa da reação de combustão e a temperatura inicial da reação. Por isso nos dias mais quentes a reação se iniciava com maior velocidade que nos dias mais frios resultando em maior pressão dentro da camara do motor foguete ocasionando explosões destas freqüentemente.

Durante a segunda guerra mundial a Alemanha enfrentou restrições logísticas de abastecimento e teve que substituir matérias primas empregadas como plastificantes na produção de pólvora de base dupla extrusada por sais orgânicos de metais como cálcio e chumbo. E foi observado que o emprego de

sais de chumbo ocasionava um comportamento anômalo na reação de combustão em relação a pressão de queima. Inicialmente a reação tinha sua taxa elevada mais do que ocorria sem os sais de chumbo, contudo seguia-se uma faixa de pressão onde a taxa de reação se tornava de ordem zero em relação a pressão, ou seja a velocidade de combustão se mantinha praticamente inalterada, e após esta faixa, a velocidade tendia a cair com a elevação da pressão. Assim num gráfico de velocidade de combustão e pressão verifica-se regiões de aumento de velocidade, seguida por uma região de velocidade praticamente constante seguida por uma queda na velocidade e finalmente uma nova elevação da velocidade.

Este comportamento foi denominado de platonização por lembrar as linhas geográficas de um platô que é, um termo empregado para denominar uma superfície elevada com cume mais ou menos nivelado. Sendo assim, o emprego dos sais de chumbo promovia um aumento na velocidade da reação de combustão além de torná-la relativamente constante em uma faixa de pressão.

Este conhecimento permitiu o controle da combustão dentro do motor foguete. Para que o funcionamento fosse seguro e independente da temperatura inicial do propelente os parâmetros internos do motor foguete foram ajustados para desenvolver uma pressão interna dentro da faixa em que a reação de combustão se processa relativamente constante.

E como os sais de chumbo tem efeito diferenciado na reação, ora promovendo a reação, ora tornando-a próxima a ordem zero e ora tornando seu expoente negativo, a maior parte dos autores prefere denominar os sais de chumbo pelo termo modificador balístico ao invés de catalisador. O uso do termo catalisador é preferido para os sais de metais que aceleram a reação sem, contudo exibir o efeito de platonização.

Nas pesquisas realizadas até o momento somente os sais de chumbo e bismuto apresentaram este comportamento de platonização da reação em relação a pressão.

Nas formulações mais recentes é comum o emprego de sais de chumbo com sais de outros metais, geralmente cobre, de modo a combinar o efeito de platonização com a aceleração da velocidade de queima, ou seja, a produção de uma região de platô sob condições de maior velocidade de reação.

O mecanismo da ação dos sais de chumbo não está completamente entendida e existem vários trabalhos realizados para uma melhor compreensão do assunto.

Observa-se que a ação dos sais de chumbo na aceleração da combustão está vinculada a um processo que envolve a formação de microesferas de chumbo metálico e o aparecimento de matriz de carbono na superfície de queima do propelente.

Ao analisar os produtos de combustão verifica-se que a presença de sais de chumbo interfere na relação entre carbono livre e óxido nítrico (C/NO). A produção de carbono está associada a formação simultânea de produtos gasosos com maior liberação de calor de combustão, o que se evidencia por uma relação C/NO acima de 1 e a uma elevação na temperatura dos produtos de combustão. Acredita-se ainda, que a produção de carbono altera a opacidade da superfície do propelente resultando em uma melhor absorção do calor irradiado pela superfície de queima.

Contudo, a tendência de elevação da temperatura da reação com aumento da pressão não se verifica na região denominada de platô, neste caso observa-se, que com o aumento da pressão ocorre uma redução na quantidade de carbono sólido, parte da matriz se incorpora aos produtos de combustão, resultando na formação de produtos gasosos com menor liberação de calor de combustão e o efeito final é que a temperatura interna da queima do propelente se mantém praticamente constante durante uma faixa de pressão.

Observa-se então que na faixa de pressão denominada de platonização a velocidade de queima do propelente segue o comportamento da temperatura de combustão e se mantém praticamente inalterada.

Continuando a elevação da pressão, verifica-se que após a região de platonização existe uma região de redução de velocidade de queima, denominada de mesa região, onde se constata uma acentuada redução na geração de carbono com conseqüente redução na temperatura de combustão.

No final da mesa região não há mais matriz carbonácea e a velocidade de queima volta a ser uma função da pressão.

O gráfico apresentado na Figura 4 mostra a curva da velocidade de queima x pressão de uma massa com e sem o uso de modificadores balísticos.

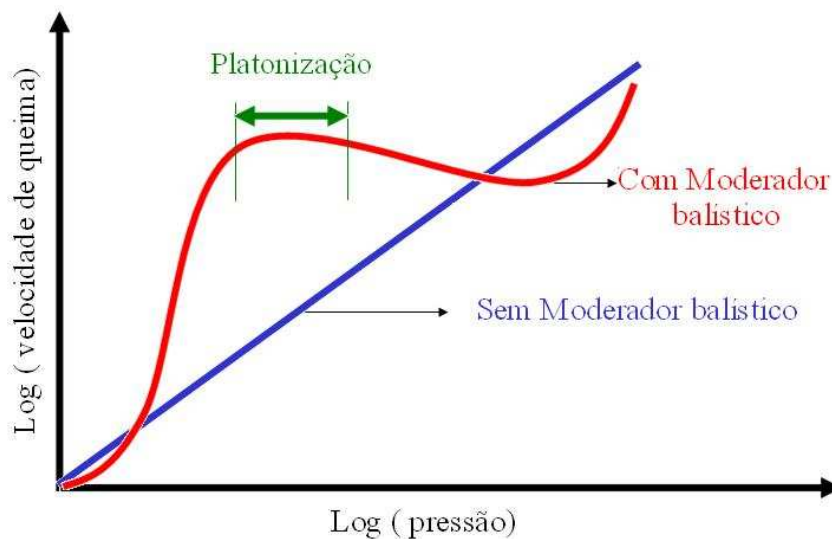


Figura 4 - Gráfico de velocidade de queima x pressão de propelente com e sem modificador balístico

A necessidade desses modificadores deu-se pelos seguintes resultados que podem ser obtidos nos propelentes de base dupla:

- aumento da velocidade de queima do propelente;
- redução do risco de explosão do motor foguete graças ao efeito de platonização e a redução da velocidade de queima sob efeito da variação de pressão;
- redução da velocidade de queima com a temperatura;
- promoção da queima acelerada da massa de propelente e redução do risco de explosão do motor foguete.

A escolha do modificador balístico na preparação do propelente depende do destino do produto e um melhor rendimento da reação depende da proporção dos componentes na formulação.

Nas Figuras 5,6 e 7 é mostrado o mecanismo de platonização com e sem sais de chumbo e sais de cobre e na Tabela 3 a apresentação do comportamento da velocidade de acordo com os tipos de modificadores balísticos (YANG DONG et al, 1998).

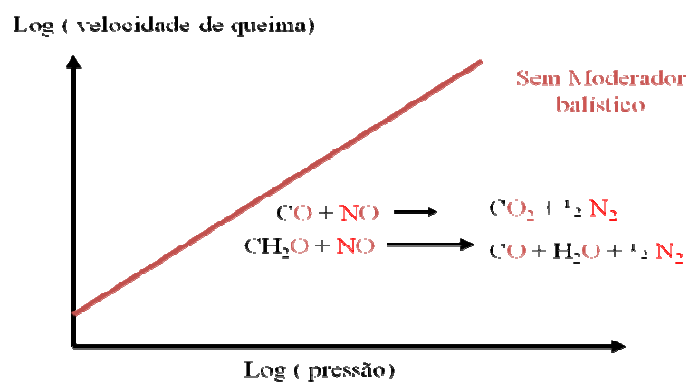


Figura 5 - Mecanismos da platonização sem moderador balístico

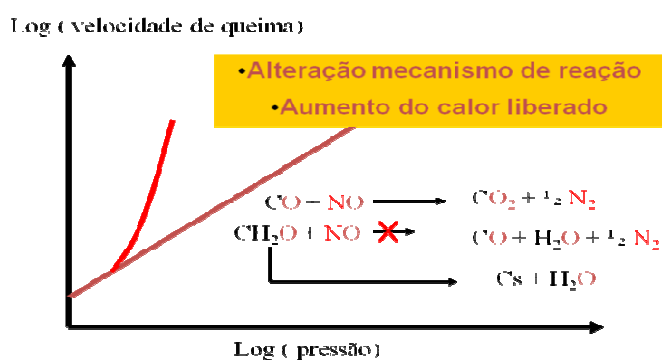


Figura 6 - Mecanismos da platonização com moderador balístico (fase 1)

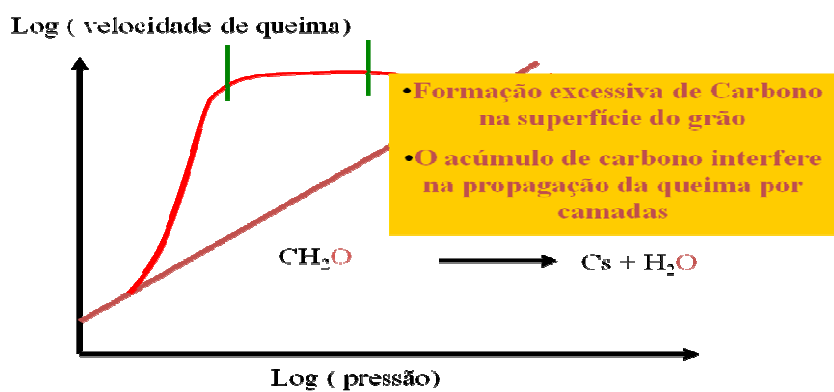


Figura 7 - Mecanismos da platonização com moderador balístico (fase 2)

Tabela 3 - Orientação de emprego de Moderadores Balísticos

Faixa de pressão atm	Moderador balístico	Velocidade de queima mm/s
60 a 80	Estearato de chumbo/ 2 Etilhexoato de chumbo	10 a 15
80 a 110	Salicilato de chumbo	15 a 20
110 a 160	Resorcilato de chumbo + Salicilato de cobre	20 a 25
160 a 220	Resorcilato de chumbo+ Resorcilato de Cobre	25 a 35
90 a 120	Complexo LC 12:15 a LC 12:20 (salicilato)	20 a 25
120 a 160	Complexo LC 12:05 a LC 12:15 (Salicilato+ betaresorcilato)	25 a 30
160 a 220	Complexo LC 12:00 a LC 12:05 (Betaresorcilato)	30 a 40

Fonte: IMBEL - FPV

3.3. MATÉRIAS PRIMAS COMPONENTES DO PROPELENTE DE BASE DUPLA E SUAS ESPECIFICAÇÕES

De um modo geral, os componentes das pólvoras de base dupla, podem ser agrupados em três categorias:

- Bases Ativas: Nitrocelulose e Nitroglicerina;
- Ingredientes Inativos: Estabilizantes, Plastificantes, Auxiliares e Oxidação, Aditivos Mecânicos, Modificadores Balísticos e Agentes Cobertura;
- Dissolventes: Palatinol

Nos propelentes de base dupla, como o próprio nome indica, tem se duas bases ativas, ou seja, portadoras de teor de energia, em sua fabricação. No entanto, como apenas as duas bases ativas não são suficientes para satisfazer todas as exigências, são adicionados ingredientes inativos, que garantem propriedades particulares aos propelentes.

3.4. BASES ATIVAS

Bases ativas são assim chamadas por serem as responsáveis diretas pelo potencial energético da pólvora de base dupla (BD).

3.4.1. Nitrocelulose

A nitrocelulose é considerada uma das mais antigas resinas sintéticas utilizadas na fabricação de tintas e vernizes de alta performance. Produzida pela primeira vez há mais de 160 anos, passou a ser largamente empregada em tintas após a 1ª Guerra Mundial.

A nitrocelulose (Figura 8) representou um marco no desenvolvimento da indústria mundial de tintas, foi responsável pela popularização das lacas automotivas e industriais, propiciando acabamentos de fácil aplicação, rápida secagem e alto desempenho. Devido à sua rápida secagem, foi o principal fator que tornou possível a produção em massa na indústria automobilística.

Por tratar-se da resina de mais rápida secagem, é usada em segmentos como repintura automotiva, seladores e acabamentos para madeira, tintas de impressão por rotogravura e flexografia, cosméticos (esmalte de unha) e acabamentos para couro, além de diversas outras aplicações, mesmo com o aparecimento de novos sistemas de resinas.

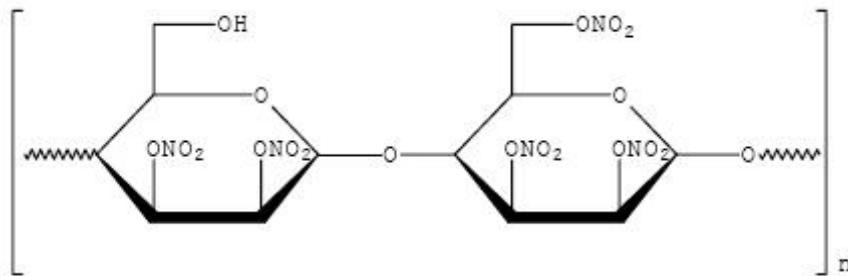


Figura 8 - Molécula da Nitrocelulose

Há muito tempo foram detectadas propriedades explosivas do algodão nitrado. A descoberta de métodos de gelificar o material, transformando-o numa massa uniforme e densa, de aparência resinosa, reduziu a superfície e a rapidez da explosão. Com a descoberta de métodos apropriados de estabilização, para prolongar a vida em depósitos, a nitrocelulose logo deslocou a pólvora negra como propelente militar. É uma das principais matérias primas para pólvoras e dinamites.

O grau de polimerização da nitrocelulose é determinado pelo número médio de β -D-glucose que existe em uma molécula de resina. O índice nos revela a viscosidade do produto. A nitrocelulose pode ser umectada em etanol ou em isopropanol.

O processo de fabricação consiste na purificação do linter¹ bruto para obtenção de celulose, nitração da celulose com mistura sulfonítrica, estabilização e fervimentos para extração de ácido residual ocluso nas fibras da NC. Durante o processo, algumas variáveis são controladas de acordo com a necessidade de sua aplicação. Os diferentes tipos do produto são caracterizados principalmente em relação ao teor de nitrogênio e à viscosidade (ou grau de polimerização).

¹ linter: Fibras muito curtas da semente do algodão. Origem: Wikipédia, a enciclopédia livre. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Linter>

elemento em sua fórmula. O produto tem boa solubilidade em ésteres, cetonas e glicóis e é insolúvel em álcoois, exceto em metanol e quando em mistura com os solventes citados. Atua com solvente nas áreas de tintas e vernizes. O produto com baixo teor de nitrogênio possui entre 10,8% a 11,3% do componente em sua fórmula e tem boa solubilidade em álcoois, sua maior aplicação encontra-se na fabricação de filmes. Nitrocelulose com teor de nitrogênio entre 12,5% a 13,6%, é praticamente insolúvel em álcoois, são destinadas na fabricação de pólvoras e cargas para diversos explosivos de aplicações civis e militares (Tabela 4).

Tabela 4 - Especificação da Nitrocelulose para Pólvora Base Dupla - BD	
Umidade	28% a 33%
Nitrogênio	12,30% a 12,70%
Grau de Finura	90mL a 110mL
Solubilidade em álcool-éter	Mínimo 99,0%
Insolúveis em acetona	Máximo 0,40%
Cinzas	Máximo 0,40%
Alcalinidade	Máximo 0,50%
Sulfatos	Ausência
Viscosidade	2,0 a 5,0 cP
Prova de Estabilidade Química Alemã (134,5°C)	Viragem mínima 30 minutos
Prova de Estabilidade Begmann Junk @ 132°C	Máximo 2,5 mL NO/g

Fonte: IMBEL-FPV

3.4.2. Nitroglicerina

A nitroglicerina foi o primeiro alto-explosivo a ser empregado em grande escala. É um líquido com a aparência da glicerina original. Muito sensível a choques e congela a 13,3°C; o sólido é menos sensível. Uma vez que, na fase sólida, tem a tendência de explodir de forma incompleta; a nitroglicerina congelada deve sempre ser descongelada antes do emprego. Para torná-la mais fácil e mais segura de manusear, é usualmente transformada em dinamite e componente de outros explosivos de base dupla e tripla. Também é importante composto orgânico na indústria farmacêutica, usada isoladamente ou como intermediário na obtenção de princípios ativos (Figura 9).

Fórmula estrutural

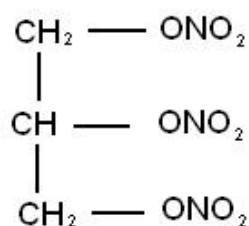
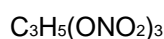


Figura 9 - Fórmula Estrutural da Nitroglicerina

Fórmula molecular:



A nitroglicerina é o trinitrato de glicerina. Emprega-se para aumentar a energia da pólvora pelo seu poder gelatinizante. Como a nitroglicerina gelatiniza de modo diferente os algodões colódio, influencia-se a gelatinização com pequenos adições de solventes da nitrocelulose à nitroglicerina. A nitroglicerina para ser empregada nas pólvoras de base dupla (BD), deve satisfazer as seguintes condições (Tabela 5):

Tabela 5 - Especificação da Nitroglicerina

Teor de Nitrogênio	Mínimo 18,40%
Massa Específica a 15°C	1,592g/cm ³ a 1,601g/cm ³
Estabilidade Química Abel a 82,2°C	Mínimo 17 minutos
Umidade	Máximo 0,80%

Fonte : IMBEL- FPV

3.5. INGREDIENTES INATIVOS

3.5.1. Estabilizantes

São substâncias que, adicionadas às pólvoras, reagem com o NO₂ (vapores nitrosos) e com radicais livres gerados pela decomposição espontânea da NC, assegurando-lhe uma vida mais longa. Alguns estabilizantes usados são: difenilamina (DPA), dietil difenil uréia (centralite I), dimetil difenil uréia (centralite II), 2-nitro difenilamina (2NDPA).

3.5.2. Centralite ou dietil-difenil-uréia

Apresenta uma série de propriedades como estabilizante eficiente em quantidades de 1% na pólvora; como gelatinizante quando empregado em maiores quantidades facilita a gelatinização, pois possui facilidade de dissolver a nitrocelulose. Nesta ação dissolvente densifica e homogeneiza a massa; como plastificante na proporção de 4 a 7 partes para evitar que a massa fique muito seca durante a laminação; retarda a velocidade de decomposição quando uniformemente incorporada à massa, principalmente quando acumula na superfície da massa propelente, fica reforçada esta ação; Diminui a sensibilidade da pólvora ao choque. A Figura 10 mostra sua fórmula estrutural e a Tabela 6 algumas especificações:

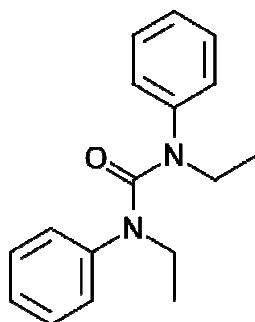


Figura 10 - Fórmula Estrutural do Centralite

Fórmula Molecular: C₇H₂₀N₂O

Tabela 6 - Especificação do Centralite

Características	Cristais brancos e finos
Umidade	No máximo 1,1%
Reação	Neutra ao Tornasol
Cloretos	Ausência
Cinzas	No máximo 0,04%
Estabilidade	Mínimo 60 min. Prova Abel a 82,2°C

Fonte: IMBEL – FPV

3.5.3. Plastificantes

São substâncias que adicionadas à pólvora vão lhe garantir certa característica plástica; contribuem como gelatinizantes. São exemplos de plastificantes: dimetil ftalato, dietil ftalato, dibutil ftalato (PALATINOL), dioctil ftalato, triacetato de glicerina (triacetina) e cera de abelha.

3.5.3.1. Cera Virgem de Abelha

A cera é composta por ácido cetônico e palmítico, solúvel em álcool, éter, acetona e clorofórmio. Apresenta-se no comércio no estado sólido de cheiro

especial, opaco, duro e quebradiço em baixa temperatura. Deve ser isenta de parafina, cerasina e resinas. Utilizada como emulsificante da massa. A Tabela 7 apresenta algumas especificações da cera de abelha.

Tabela 7 - Especificações da Cera de Abelha

Cor	Branca ou Amarela
Densidade a 15°C	0,958 g/cm ³ a 0,975 g/cm ³
Ponto de gota	62°C a 70°C
Índice de Saponificação (KOH/g)	97mg a 107mg
Impurezas: terra, areia, etc...	Máximo 2,0%

Fonte: IMBEL - FPV

3.5.3.2. Triacetina

É um composto químico artificial, comumente utilizado como aditivo alimentar, por exemplo, como um solvente em aromas. Triacetina também é um componente em produtos farmacêuticos, onde é usado como umectante, plastificante, e como solvente. Líquido oleoso incolor e inodoro. Apresenta as mesmas qualidades do Palatinol, agindo como gelatinizante para completar a ação da nitroglicerina. A Figura 11 mostra sua fórmula estrutural e a Tabela 8 suas especificações.

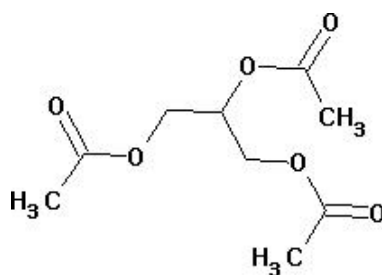


Figura 11 - Fórmula Estrutural da Triacetina

Fórmula Molecular:

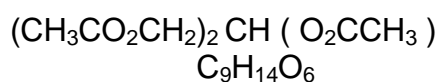


Tabela 8 - Especificação da Triacetina

Massa Específica a 20°C	Mínimo 1,160 g/cm ³
Umidade	Máximo 0,10%
Acidez e.t. Ácido Acético	Máximo 0,007%
Índice de Saponificação	Mínimo 765,0
Teor de Triacetina (C.G.)	Mínimo 95,0%

Fonte: IMBEL – FPV

3.5.3.3. Palatinol ou Ester dibutilftalato

É um líquido oleoso incolor, podendo variar para castanho claro, límpido, isento de matérias estranhas em suspensão. Misturado com nitroglicerina, não deve diminuir a estabilidade Abel 82,2°C da NGL. A Figura 12 mostra a fórmula estrutural do Palatinol e a Tabela 9 suas especificações.

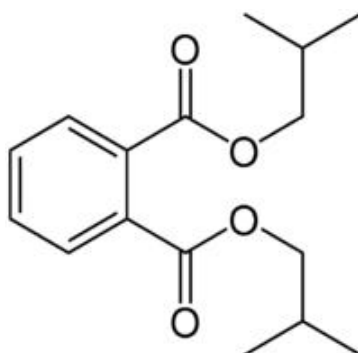


Figura 12 - Fórmula Estrutural do Palatinol

Fórmula Molecular: $C_{16} H_{22} O_4$

Teor de Ftalato di-butílico	Mínimo de 97%
Densidade a 15°C	De 1,04 a 1,06 g/cm ³
Cinzas	Máximo 0,01%
Acidez (como ácido ftálico)	Máximo 0,03%

Fonte: IMBEL – FPV

3.6. AUXILIARES DE OXIDAÇÃO

São substâncias que auxiliam a combustão completa como o nitrato de potássio e sulfato de potássio, que diminuem a chama da boca da arma devido ao potássio, o perclorato de amônio e AC-5 (carbonato de chumbo - 35%, carbonato de cálcio - 35% e sulfato de potássio - 30%);

3.6.1. SULFATO DE POTÁSSIO

Empregado como fornecedor de oxigênio que facilita a combustão, além de agir como antichama na massa evitando aparecimento de fogo na tubeira ou boca da arma. A Figura 13 mostra a fórmula estrutural do sulfato de potássio e a Tabela 10 suas especificações.

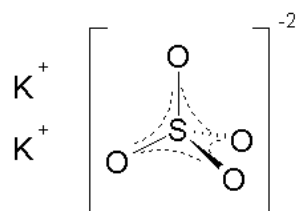


Figura 13 - Fórmula Estrutural do Sulfato de Potássio

Fórmula molecular: K_2SO_4

Tabela 10 - Especificação do Sulfato de Potássio

Aspecto	Cristais brancos
Reação ao Tornassol	Neutra
Umidade	Máximo 0,10%
Teor em K_2SO_4	Mínimo 98,0%
Granulometria	100%
Passando # 80(abertura 0,177mm)	

Fonte: IMBEL – FPV

3.7. ADITIVOS OPACIFICANTES

São substâncias que conferem características mecânicas desejáveis à pólvora como os enegrecedores de pólvora que armazenam energia e dão rigidez. Exemplos: o Carbon Black para propelentes para foguetes e Difenilamina - DPA para pólvoras de armas portáteis e de canhões e Congo Rouge.

3.8. ADITIVOS DE COLORAÇÃO

É o sal sódico do ácido benzidinodiazó-bis-1-naftilamina-4-sulfônico. É um corante diazo secundário. Vermelho do Congo é solúvel em água, produzindo uma solução coloidal vermelha. Ele tem uma forte, aparentemente não-covalente afinidade a fibras de celulose. Entretanto, a indústria de celulose tem retringido seu uso, especialmente por causa de sua toxicidade. Sendo tóxico e suspeito de ser cancerígeno e mutagênico, sua eliminação no ambiente se torna difícil, tendo sido desenvolvidas técnicas de eliminação com o uso de decomposição por ultrassom (sonólise) , assim como sua eliminação pela fotodecomposição acelerada pela presença de óxido de estanho (IV) e óxido de zinco. A Figura 14 mostra a fórmula estrutural do congo rouge e a Tabela 11 suas especificações.

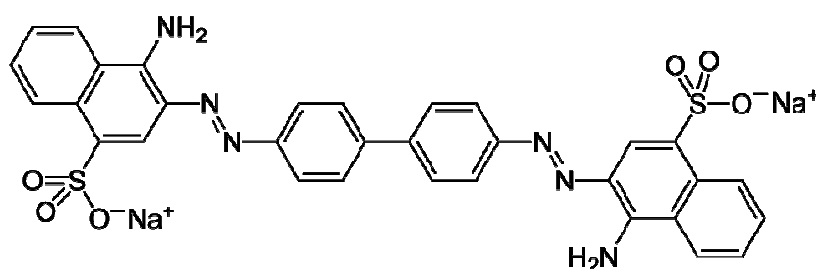


Figura 14 - Fórmula Estrutural do Congo Rouge

Tabela 11 - Especificação do Congo Rouge

Aspecto	Pó fino e uniforme de coloração vermelhada
Solubilidade e.t. Álcool-Água	Total sem deixar resíduo
Sensibilidade aos Ácidos Minerais	Positiva

Fonte: IMBEL - FPV

3.9. MODIFICADORES BALÍSTICOS

Discutidos no item 3.2.4 Combustão de propelentes de base dupla..

3.9.1. Cromato de cobre

O Cromato de Cobre ($\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) possui baixo risco de incêndio em contato com qualquer combustível orgânico ou outros materiais prontamente oxidáveis. A Tabela 12 mostra a especificação do Cromato de Cobre.

Fórmula Molecular: CuCrO_4

Tabela 12 - Especificação do Cromato de Cobre

Aspecto	Pó marrom chocolate
Teor de Cobre	50% a 52%
Umidade	Máximo 1,50%
Granulometria – passa na peneira 325 ABNT de abertura # 0,044 mm	Mínimo 85%

Fonte: IMBEL - FPV

3.9.2. Estearato de chumbo ou plastabil BL – 1 (nome comercial)

Esse estabilizante constitui-se de mistura de sais de chumbo (Estearato de Chumbo) e outros aditivos como lubrificantes e antioxidantes, na forma de pó branco, até amarelo. Esses lubrificantes são dosados conforme o processo de transformação final do composto, oferecendo excelente perfil de plastificação, além de eliminar os pós de sais de chumbo, tornando o processo de mistura mais limpo e ocupacionalmente mais seguro. Altera a velocidade de combustão. A Figura 15 mostra a fórmula estrutural do Estearato de Chumbo ou Plastabil BL – 1 e a Tabela 13 suas especificações.

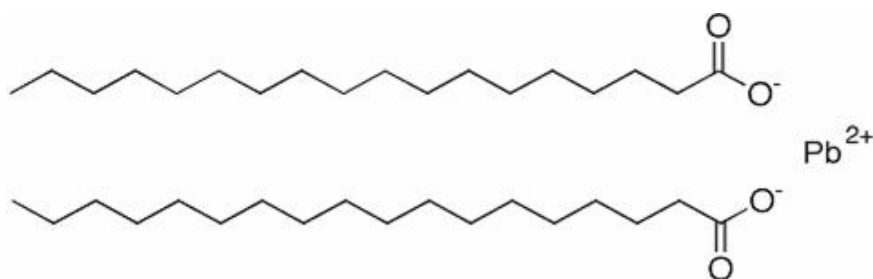


Figura 15 - Fórmula Estrutural do Plastabil BL-1

Fórmula Molecular: $C_{36}H_{70}PbO_4$

Tabela 13 - Especificação do Plastabil BL-1

Umidade	Máximo 1,0%
Teor de Chumbo	26,8% a 29,5%
Solúveis em éter de Petróleo	Máximo 1,0%
Alcalinidade	Ausência
Acidez à Fenolftaleína	Máximo 0,05%
Índice de acidez	170 a 210
Índice de Iodo	Máximo 5,0%
Granulometria	
retido # 100 (0,149 mm)	Máximo 5,0%
-100 +200 (0,074 mm)	Máximo 13,0%
-200 +325 (0,044 mm)	Máximo 15,0%

Fonte: IMBEL – FPV

3.10. AGENTES DE COBERTURA

São substâncias de queima lenta que revestem os grãos de pólvora de armas, para que estes queimem mais lentamente; Ex: Grafite.

3.11. PROJETO DE EXPERIMENTOS

3.11.1. Planejamento experimental

A importância do planejamento de experimentos é relativo a economia de tempo e de custo, utilizando ferramentas estatísticas que otimizam estes experimentos, com uma confiabilidade necessária para que possa extrair dos resultados, conclusões estatisticamente válidas.

Utilizado o planejamento de experimento baseado nos princípios estatísticos, os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos de forma mais racional e econômica.

A primeira etapa, no planejamento de um experimento, é determinar quais são os fatores e respostas de interesse para o sistema em estudo. Os fatores, isto

é, as variáveis controladas pelo experimento, tanto podem ser qualitativas (como o tipo de catalisador), quanto quantitativas (como a temperatura e pressão). Dependendo do problema, pode haver mais de uma resposta de interesse. Em seguida, é preciso definir claramente qual o objetivo a alcançar com os experimentos, porque isto determinará que tipo de planejamento experimental deve ser utilizado.

O planejamento dos experimentos, isto é, a especificação detalhada das operações que devem ser realizadas, desprenderá do objetivo particular a atingir. Cada objetivo irá requerer um planejamento diferente, para que possa ser alcançado de forma eficaz.

Um sistema pode ser considerado como uma função (em princípio desconhecida) ligada aos fatores (variáveis de entrada) e as respostas (variáveis de saída) de acordo com a Figura 16.

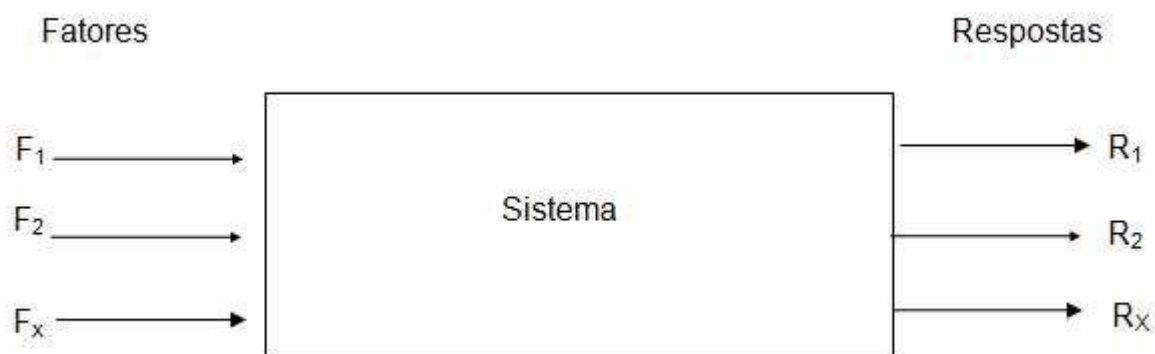


Figura 16 - Sistema de Fatores de Entrada e Respostas

3.11.2. Delineamento fatorial completo

É um tipo de delineamento de experimento usado quando diversos fatores estão sendo estudados em dois ou mais níveis e a interação dos fatores pode ser importante.

Num experimento fatorial diversos fatores são controlados e seus efeitos sobre as respostas são pesquisados em cada um dos dois ou mais níveis. O experimento consiste na observação de cada uma de todas as possíveis combinações de níveis que podem ser formadas a partir dos diferentes fatores. Cada combinação diferente dos níveis dos fatores é chamada de "combinação de tratamento".

Quando se realiza uma abordagem experimental de “um-fator-de-cada-vez”, ou seja, experimento univariado (onde apenas um fator varia), os resultados são fragmentários no sentido de que toma-se conhecimento do efeito apenas do fator escolhido. Com isto, os “efeitos de interação entre os fatores no procedimento um-de-cada-vez”, não possibilita ao experimentador detectar a interação.

Num experimento fatorial, os níveis de cada fator são escolhidos e é realizada uma medição em cada uma de todas as combinações possíveis de níveis de fatores.

Exemplo

Uma planta piloto, onde tem-se três fatores ou variáveis (temperatura, concentração e catalisador), e cada fator assume dois níveis de valores (Tabela 14).

Tabela 14 - Tabela de Fatores e Níveis do Exemplo

Fator	Nível 1 (-)	Nível 2 (+)
Temperatura	180 °C	200 °C
Concentração	30 %	50 %
Catalisador	A	B

Neste exemplo, o total de combinações possíveis, entre níveis de cada fator, é de oito combinações ($2^3 = 8$). Para obter o mínimo de ensaios ou combinações possíveis utiliza-se a expressão:

N... Número de níveis de cada fator.

K... Número de fatores a ser controlado o experimento.

Logo, no exemplo tem-se que $N = 2$ e $K = 3$ o que resulta em $2^3 = 8$ combinações.

Na análise de experimentos fatoriais, fala-se de “efeitos principais” e “efeitos de interação” (ou simplesmente “interação”). Os efeitos principais estimados de um dado fator são sempre funções da resposta média dos vários níveis do fator. Quando um fator apresenta dois níveis, o efeito principal estimado é a diferença entre as respostas média nos dois níveis dos outros fatores.

Quando os fatores são qualitativos, são possíveis outras comparações chamadas “contrastes” de tratamento. Se a diferença na resposta esperada entre dois níveis do fator A permanece constante nos dois níveis do fator B com exceção do erro experimental, não há interação entre A e B, isto é a interação AB é zero (ver Figuras 17 e 18).

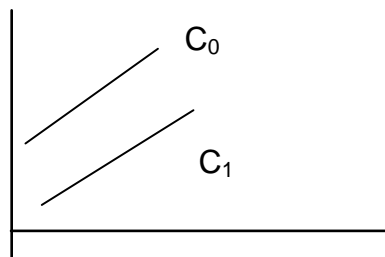


Figura 17 - Curva mostrando a ausência de interação

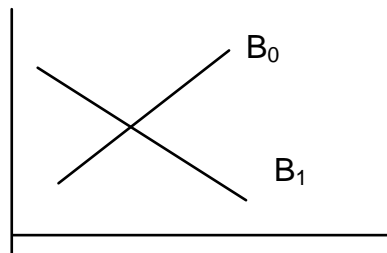


Figura 18 - Curva mostrando a presença de interação

Na Figura 18 mostra a presença de uma interação e a Figura 17 não mostra interação alguma (sempre as duas retas paralelas, não se interagindo). Uma interação de dois fatores (por exemplo, AB) é também chamada de efeito de segunda ordem ou efeito conjugado.

3.11.3. Delineamento fatorial fracionário

Quando existem muitos fatores, um experimento fatorial completo, com todas as combinações possíveis dos níveis de fatores envolvendo um grande número de testes, mesmo quando somente dois níveis de cada fator estão sendo pesquisados, torna-se impraticável a utilização de todas as combinações.

Diversos fatores são pesquisados em diversos níveis, mas somente um subgrupo do fatorial completo é utilizado. A maneira de simbolizar um fatorial fracionário:

N^{k-p} onde:

N ... Número de nível de cada fator

k ... Número de fatores;

p ... Fração

Num fatorial fracionário haverá apenas 2^{k-p} experimento e, portanto, somente 2^{k-p} estimativas independentes são possíveis no delineamento de fatorial fracionário. A meta é manter cada uma das 2^{k-p} estimativas de efeitos principais e, se possível as interações de segunda ordem sem tendência (independente) . Alguma vez o valor do efeito principal coincide com o valor de um efeito de interação, o que denomina-se confundimento.

OBS: Respostas ótimas não necessariamente estão ligadas aos efeitos mais significativos e vice-versa.

3.11.4. Delineamento de misturas

Os planejamentos experimentais para o estudo de misturas têm uma importante diferença em relação aos outros planejamentos vistos anteriormente. As propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus ingredientes e não pela sua qualidade total.

Ela é um caso particular de modelagem por mínimos quadrados, cujo objetivo é a constituição de modelos empíricos mais sugestivos do que os fatoriais, pois se obtém uma descrição mais detalhada do sistema.

Quando se trabalha com uma mistura de várias matérias-primas, estas entram na composição do produto dentro de determinadas proporções e não pela sua qualidade total. Além de tudo, estas proporções não são variáveis independentes. A soma de todas tem que atingir sempre 100% . Por exemplo, para uma mistura de n componentes pode-se escrever (equação 2):

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad \dots(2)$$

Em que x_i representa a proporção do i -ésimo componente. Para otimizar as propriedades de um produto, neste caso muda-se a formulação da mistura, as novas proporções têm de continuar obedecendo a equação 2.

Para uma mistura binária, a equação 2 reduz-se a $x_1 + x_2 = 1$. No sistema de eixos mostrado a Figura 20(a), esta equação é representada pela reta $x_2 = 1 - x_1$. Se x_1 e x_2 fossem variáveis independentes, todo o espaço dentro da Figura 20(a) poderia ser investigado experimentalmente. No caso da mistura, a investigação experimental fica restrita a uma reta. Tomando-se esta reta como eixo, pode-se representar graficamente a variação das propriedades de uma mistura com a sua composição, conforme mostrado na Figura 20(b).

Para um sistema de três fatores independentes, é possível investigar todos os pontos contidos num cubo. Um estudo da variação do rendimento de uma reação com $x_1 =$ tempo, $x_2 =$ temperatura e $x_3 =$ pressão, por exemplo, seria um caso típico. No caso de misturas de três componentes, $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, esta equação corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito num cubo que é mostrado na Figura 21 (a). As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as possíveis misturas de três componentes. A variação de uma dada propriedade pode ser representada pela superfície de resposta desenhada acima do triângulo, como mostra a Figura 21 (b). Representando essa superfície por suas curvas de nível obter-se-á um diagrama triangular como da Figura 21 (c).

De uma maneira geral, quando se esbarra em tais tipos de problemas, começa-se postulando um ou mais modelos em função da composição da mistura. Faz-se um planejamento experimental, especificando a composição. Finalmente, ajusta-se o modelo aos resultados experimentais, avaliando e comparado com os resultados de uma modelagem alternativa.

O modelo mais simples para uma mistura de dois componentes é o modelo aditivo ou linear (equação 3):

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 * x_1 + \beta_2 * x_2 + \varepsilon_1, \quad \dots(3)$$

Onde y_i representa o valor experimental de uma variável de interesse; β_0 , β_1 e β_2 são parâmetros do modelo e ε_i o erro aleatório associado a determinação do valor de y_i . Ajustando o modelo às observações feitas com essa finalidade obtém-se a expressão (equação 4):

$$y = b_0 + b_1 * x_1 + b_2 * x_2 \quad \dots (4)$$

Rearranjando os termos, pois a soma de $x_1 + x_2$ é sempre igual a 1, tem-se (equação 5):

$$y = (b_0 + b_1) * x_1 + (b_0 + b_2) * x_2 \quad \dots(5)$$

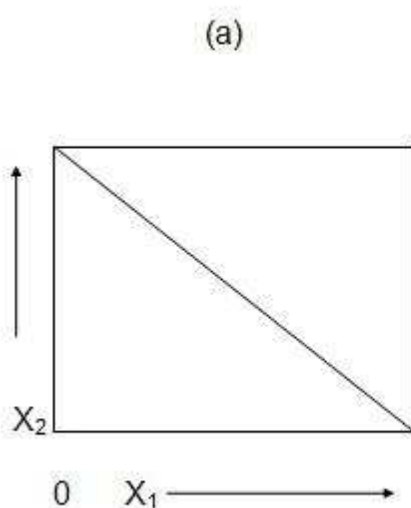


Figura 19 (a)

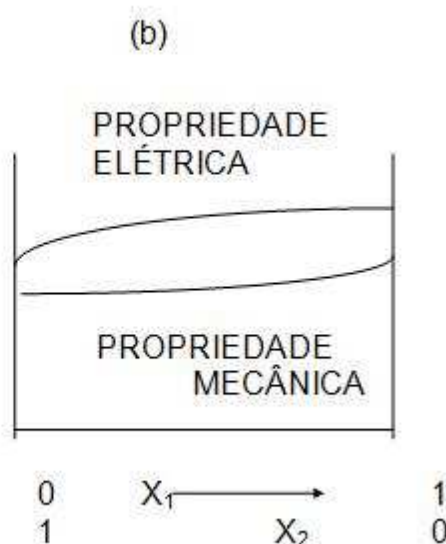


Figura 19 (b)

Figura 19 – Espaço experimental de duas variáveis

(a) O espaço experimental para processos com duas variáveis independentes inclui todos os pontos dentro do quadrante. O espaço experimental para misturas de dois componentes está limitado aos pontos sobre a reta $x_2 = 1 - x_1$.
 (b) Curvas representando a variação de duas propriedades de uma mistura binária com a sua composição.

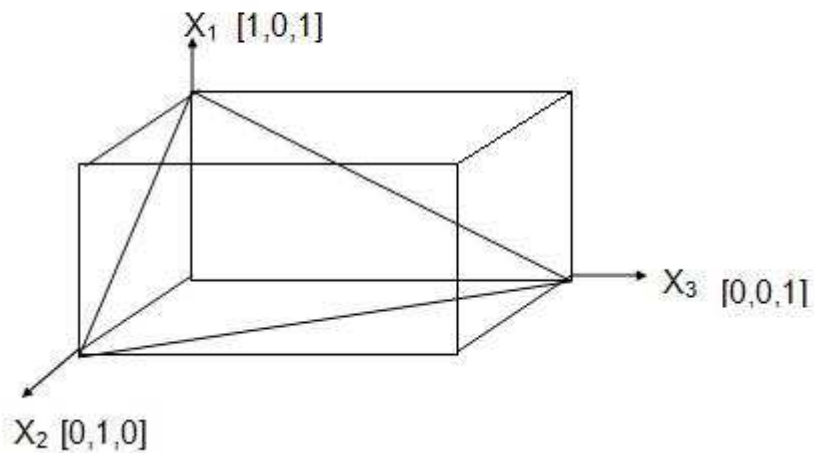


Figura 20 – Espaço experimental para três variáveis

O espaço experimental para processos com três variáveis independentes inclui todos os pontos dentro do cubo. O espaço experimental para misturas de três componentes restringe-se aos pontos pertencentes ao triângulo.

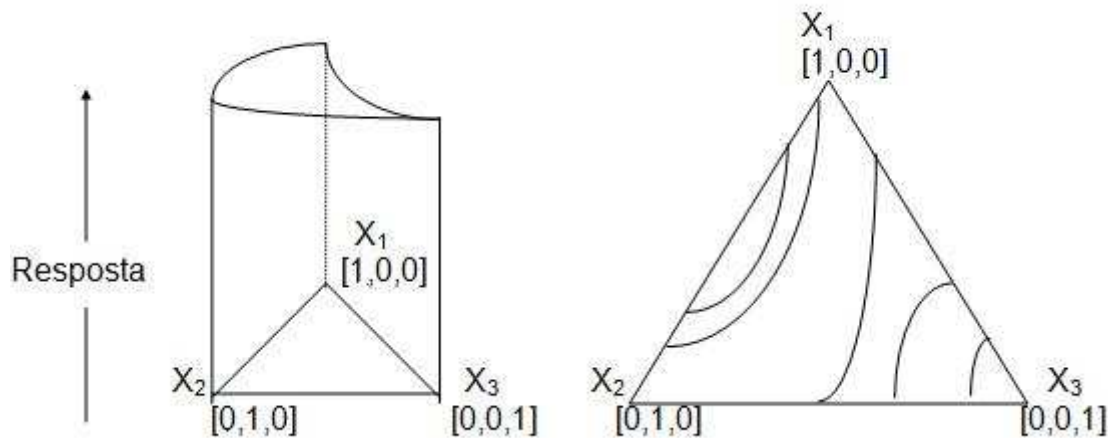


Figura 21 (a)

Uma superfície de resposta para todas as possíveis misturas de componentes 1, 2 e 3.

Figura. 21 (b)

Curvas de nível dessa Superfície de resposta

Figura 21 – Superfície de resposta e curva de nível

Fazendo $b_0 + b_1 = b_1^*$ e $b_0 + b_2 = b_2^*$, tem-se (equação 6):

$$y = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 \quad \dots\dots(6)$$

Introduzindo $x_1 + x_2 = 1$ como coeficiente de b_0 na equação 6, obtém-se (equação 7):

$$y = b_0^* (x_1 + x_2) + b_1^* x_1 + b_2^* x_2. \quad \dots(7)$$

Com este artifício, o modelo passa a ter apenas dois coeficientes a serem determinados ao invés dos três que aparecem na equação original. Para determiná-los são necessários somente dois ensaios distintos.

Quando $x_1 = 1$ e $x_2 = 0$, a equação 5 reduz-se a $y = b_1^* = y_1$, onde y_1 é a resposta observada para o componente 1 puro. Da mesma forma, quando $x_1 = 0$ e $x_2 = 1$, tem-se $y = b_2^* = y_2$. Assim, os dois coeficientes do modelo aditivo são idênticos às respostas dos respectivos componentes puros. Caso o modelo seja válido, é possível prever as propriedades de uma mistura qualquer sem a necessidade de preparar uma mistura. Esta situação é representada geometricamente na Figura 22. A superfície de resposta, que neste caso é unidimensional, é simplesmente a reta unindo os valores y_1 e y_2 . De acordo com este modelo, a resposta para uma mistura qualquer deve ser a média ponderada das respostas observadas para os componentes puros, tendo como peso as respectivas proporções na mistura. A precisão do modelo pode ser melhorada fazendo-se repetições na mistura e repetições dos ensaios com os componentes puros.

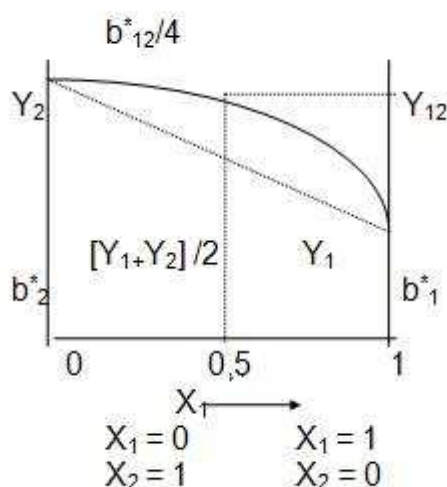


Figura 22 – Modelo linear para mistura de dois componentes

A reta tracejada representa um modelo linear para uma mistura de dois componentes $y = b_1^* x_1 + b_2^* x_2$. Os coeficientes de b_1 e b_2 são valores das respostas para os componentes 1 e 2 puros. O modelo quadrático é representado pela curva sólida. Além de incluir os termos do modelo linear, ele possui um termo que descreve a interação de dois componentes $b_{12}^* x_1 x_2$

O modelo linear para n componentes é dado pela equação 8:

$$y = \sum_{i=1}^n b_i x_i \quad \dots(8)$$

Embora os resultados dos componentes puros determinem completamente o modelo linear, é necessário se o modelo é mesmo adequado. Se os efeitos da composição da mistura nos valores da resposta forem mais complicados, o modelo linear não será suficiente, e um modelo mais sofisticado precisará ser utilizado.

A mais simples extensão do modelo linear é o modelo quadrático, que pode ser representado pela equação 9:

$$y = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_{12}^* x_1 x_2, \quad \dots(9)$$

Onde, $b_i = b_{0i} + b_{ii}$ para $i = 1, 2$, enquanto $b_{12}^* = b_{12} - b_{11} - b_{22}$. Tem-se, portanto apenas um coeficiente a mais que no modelo linear. Um planejamento experimental empregando um número mínimo de ensaios pode ser obtido simplesmente acrescentando, aos dois valores utilizados para determinar o modelo linear, uma outra medida feita numa mistura de composição qualquer. O bom senso e, também, a estatística sugerem que uma mistura contendo partes iguais dos dois componentes (1 : 1) seria a mais adequada. O valor da resposta para esta mistura é designado por y_{12} e corresponde a $x_1 = x_2 = 1/2$. Substituindo estes valores na equação 7 obtém-se a equação 10:

$$y_{12} = b_1^* (1/2) + b_2^* (1/2) + b_{12}^* (1/4), \quad \dots(10)$$

e, portanto, $b_{12}^* = 4 \cdot y_{12} - 2 \cdot (y_1 + y_2)$.

Tudo isso pode ser posto em termos de matrizes. A equação 7, que define o

modelo, pode ser reescrita como (equação 11):

$$y(x_1, x_2) = [x_1, x_2, x_1, x_2]^* \begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_{12}^* \end{bmatrix} \text{ ou } y = X \cdot b^* \quad \dots(11)$$

Usando para x_1 e x_2 os valores correspondentes puros e à mistura (1 : 1), pode-se escrever (equação 12):

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 1/4 & 1/4 \end{bmatrix}^* \begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_{12}^* \end{bmatrix} \quad \dots(12)$$

Pré-multiplicando essa equação pela inversa da matriz X obtem-se o vetor contendo os valores dos coeficientes (equação 13):

$$\begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_{12}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -2 & -2 & -4 \end{bmatrix}^* \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_{12} \end{bmatrix} \quad \dots(13)$$

Um modelo quadrático hipotético é representado por uma curva sólida situada acima da reta correspondente ao modelo linear. A diferença entre os valores previstos pelos dois modelos varia com a composição da mistura. Para uma mistura de n componentes a equação do modelo quadrático é a seguinte (equação 14):

$$y = \sum_{i=1}^n b_i \cdot x_i + \sum_{i < j}^{n,n} b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j, \quad \dots(14)$$

O modelo quadrático contém, além dos termos do modelo aditivo, termos cruzados que descrevem as interações entre dois componentes e, por isso, ele consegue reduzir satisfatoriamente os valores das respostas nos vértices (componentes puros) e nas arestas (misturas binárias) do triângulo de concentrações. Pode acontecer, no entanto, que efeitos não aditivos envolvendo a presença simultânea de três componentes sejam importantes na descrição da resposta de determinadas misturas ternárias (os pontos no interior do triângulo). Se esse for o caso, o modelo quadrático mostrar-se-á insuficiente, e será necessário acrescentar-lhe termos cúbicos, para dispor de uma equação realmente eficaz.

O Modelo Cúbico Completo para uma mistura de três componentes é dado pela equação 15:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i \cdot x_i + \sum_{i \leq j}^{3,3} b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i \leq j \leq k}^{3,3,3} b_{ijk} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k \quad \dots(15)$$

Usado nessa equação a identidade $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, chega-se à expressão (equação 16):

$$y = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + d_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + d_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + d_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3) + b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad \dots(16)$$

Esta equação tem dez termos e, portanto, seria necessário fazer no mínimo dez ensaios diferentes para determinar os valores de todos os seus coeficientes. Para muitas situações práticas um modelo destes é exagerado.

Muitas vezes uma equação contendo apenas um termo cúbico mostra-se capaz de descrever adequadamente a resposta em toda região experimental.

Essa equação que possui apenas um termo a mais que o modelo quadrático (e, portanto, requer apenas um ensaio adicional) define o Modelo Cúbico Especial. Ela é obtida suprimindo os termos em d_{ij}^* na equação 17:

$$y = b_1^* \cdot x_1 + b_2^* \cdot x_2 + b_3^* \cdot x_3 + b_{12}^* \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13}^* \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23}^* \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{123}^* \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad \dots(17)$$

O planejamento experimental normalmente empregado para determinar os valores dos coeficientes do Modelo Cúbico Especial é chamado Centróide Simplex. Para obtenção deste ponto é comum utilizar uma mistura ternária em partes iguais, (1/3, 1/3, 1/3). O coeficiente do termo cúbico é dado por :

$$b_{123}^* = 27 \cdot y_{123} - 12 \cdot (y_{23} + y_{13} + y_{23}) + 3 \cdot (y_1 + y_2 + y_3),$$

e y_{123} representa a resposta observada para a mistura ternária em partes iguais .

Para n componentes, o Modelo Cúbico Especial é representado pela equação (equação 18) :

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \cdot x_i + \sum_{i < j}^{n \ n} b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i, j, k}^{n \ n \ n} b_{ijk} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k \quad \dots(18)$$

3.11.5. Análise de variância (ANAVA)

A análise de variância é uma técnica estatística formulada para determinar se há uma variância significativa dos dados experimentais que é explicada por um modelo matemático:

Para uma melhor avaliação do modelo escolhido, foi necessário calcular o erro dos coeficientes e para uma melhor compreensão de como isto foi feito, é necessário fazer algumas definições.

a) *Resíduo*: se a resposta observada no experimento é Y_i e a resposta prevista pela equação de regressão é y_i , o resíduo deixado pelo modelo é: $e_i = Y_i - y_i$. Fica evidente que quanto menor o resíduo mais bem ajustado está o modelo escolhido.

b) *Soma quadrática em torno da média*: $SQ_T = \sum (\bar{y}_i - \bar{Y})^2$, sendo que \bar{Y} é a média global das observações .

c) Soma quadrática devido à regressão: $SQR = \sum (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum e_i^2$.

d) Soma quadrática residual: $SQ_r = \sum (y_i - Y_i)^2$.

Demonstra-se facilmente que $SQ_T = SQ_R + SQ_r$. O significativo é que uma parte da variação total das observações y_i em torno da média é descrita pela equação de regressão e o restante pelos resíduos. Quando maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Isto pode ser quantificado por meio da razão (equação 19):

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{\sum (y_i - \bar{Y})^2} \quad \dots(19)$$

O maior valor possível para R^2 é um e ele só ocorrerá se não houver resíduo algum e, portanto, toda a variação em torno da média é explicada pela regressão.

e) *Número de graus de liberdade da soma quadrática residual*: é a diferença entre o número de observação e o número de parâmetros estimados ($v_r = n - p$).

f) *Número de graus de liberdade da soma quadrática devida a regressão*: é o número de parâmetros menos um ($v_R = p - 1$).

g) *Número de graus de liberdade da soma quadrática em torno da média*: $v_T = v_R - v_r$.

h) *Variância amostral*: $V(x) = s^2 = [1/(n-1)] \cdot \sum (x_i - \bar{X})^2$, sendo x_i a i -ésima observação e o número total de observações na amostra.

i) *Covariância*: é a tendência de duas variáveis aleatórias se desviarem de forma mais ou menos conjunta em relação as respectivas médias e pode ser representada pela seguinte fórmula (equação 20):

$$\text{Cov}(x,y) = [1/(n-1)] \cdot \sum (x_i - \bar{X}) \cdot (y_i - \bar{Y}), \quad \dots(20)$$

sendo (x_i, y_i) observações individuais e (\bar{X}, \bar{Y}) médias amostrais.

j) *Matriz com variância*: antes de defini-la, há a necessidade de fazer duas hipóteses sobre o comportamento dos erros aleatórios: 1) $e_i \sim N(0, \sigma^2)$: significa que os erros aleatórios seguem uma distribuição normal, sendo σ^2 a variância populacional; 2) $\text{Cov}(e_i, e_j) = 0$: significa ter admitido que os erros

correspondentes as observações realizadas em valores diferentes da variável independente não são correlacionados. Logo, pode-se ter como expressão geral para a matriz covariância $V(b) = (X^t X)^{-1} \cdot \sigma^2$. Esta equação somente é válida para o ajuste por mínimo quadrados de modelo linear nos parâmetros. De um modo geral tem-se uma boa estimativa de erro substituindo a variância populacional σ^2 pela variância amostral s^2 .

h) Média quadrática segundo a regressão : $MQ_R = SQ_R/V_R$.

i) Média quadrática dos resíduos : $MQ_r = SQ_r/V_r$.

j) Distribuição F: quando não há relação entre fatores e respostas, a razão entre as médias quadráticas MQ_R e MQ_r segue uma distribuição F: $MQ_R / MQ_r \approx F_{V_R, v_r}$. Sugeriram Box e Wetz, (1993), que para uma regressão se não apenas significativa, mas também para fins preditivos, o valor da razão MQ_R / MQ_r deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor de F_{V_R, v_r} .

Para o cálculo dos erros deve-se empregar a equação 21:

$$V(b) = (X^t X)^{-1} \sigma^2 \quad \dots(21)$$

3.11.6. Metodologia da superfície de resposta

Uma superfície resposta é a representação matemática ou gráfica da conexão entre importantes variáveis independentes, fatores controlados e uma variável dependente. A maioria dos processos apresenta diversas variáveis dependentes, tais como produção, impurezas, e libras por hora de um subproduto. Tais respostas são normalmente uniformes e podem ser graduadas aproximadamente com curvas simples como famílias de círculos ou de parábolas. Normalmente trabalha-se com processos que possuem superfícies de respostas desconhecidas se fossem conhecidas, este trabalho seria desnecessário. A superfície de respostas é inicialmente desconhecida, mas podem-se obter melhorias a partir do momento em que descobre a direção a seguir. A regressão

múltipla pode ser utilizada na obtenção das curvas de resposta.

Resumindo, ela permite:

(1) A otimização (encontrar máximo ou mínimo)

(2) A criação de linhas de contorno (curvas de nível) e superfícies tridimensionais através de modelos matemáticos.

Para esta dissertação será usado o desenvolvimento fatorial completo, com Análise de Variantes (ANAVA) e Metodologia de Superfície de Resposta, para modelar matematicamente os resultados dos ensaios mecânicos, químicos e balísticos; principalmente a variável resposta, velocidade de queima, utilizando modelos empíricos do Programa Estatística.

3.11.7. Velocidade de queima – aparelho *strand burner*

A velocidade de queima de um propelente é uma de suas mais importantes características, sendo o ponto de partida para o projeto de qualquer foguete.

Para sua determinação têm sido usados dois equipamentos principais:

- a) o micromotor ou provete; e
- b) o *Strand Burner* (queimador de tiras).

O primeiro é de execução mais complexa e demorada por ser específico para cada propelente, além de estar sujeito a insucessos, especialmente no caso de propelentes. Entretanto, se satisfatoriamente desenvolvido, fornece com precisão os dados para o projeto do foguete real, pois reproduz com exatidão o fenômeno da queima.

O segundo é de execução simples uma vez que o mesmo equipamento pode ser empregado para qualquer propelente. Por outro lado, os dados fornecidos não são tão precisos quanto os do primeiro, porque as condições de queima são diferentes em vários aspectos daquelas do foguete real.

Entretanto os dois métodos de ensaio são utilizados e cada um apresenta uma vantagem se comparado com o outro. O *Strand Burner* fornece resultados menos detalhados, porém com menor custo e menor tempo, sendo de extrema utilidade em estudos preliminares de desenvolvimento de propelentes.

A importância fundamental do estudo nos dois equipamentos é a possibilidade de serem estabelecidas, para alguns propelentes, correlações entre

suas velocidades de combustão, o que elimina a necessidade de repetição dos estudos quando o mesmo propelente for utilizado em outro projeto.

No método do *Strand Burner*, os dados são obtidos em temperaturas e pressões específicas e o método apresenta limitações quando a velocidade de queima é maior que 76,2 mm/s (Figura 23).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. INTRODUÇÃO

A velocidade de queima de um propelente é uma de suas mais importantes características, sendo o ponto de partida para o projeto de qualquer foguete.

Para sua determinação têm sido usados dois equipamentos principais:

- a) o micromotor ou provete; e
- b) o *Strand Burner* (queimador de tiras).

O primeiro é de execução mais complexa e demorada por ser específico para cada propelente, além de estar sujeito a insucessos, especialmente no caso de propelentes.

Entretanto, se satisfatoriamente desenvolvido, fornece com precisão os dados para o projeto do foguete real, pois reproduz com exatidão o fenômeno da queima.

O segundo é de execução simples, já que o mesmo equipamento pode ser empregado para qualquer propelente a estudar ou ensaiar. Por outro lado, os dados por ele fornecidos não são tão precisos quanto os do primeiro, porque as condições de queima são diferentes em vários aspectos daquelas do foguete real.

Fato é que os dois métodos de ensaio são utilizados e cada um apresenta uma vantagem se comparado com o outro. O *Strand Burner* fornece resultados menos detalhados, porém com menor custo e menor tempo, sendo de extrema utilidade em estudos preliminares de desenvolvimento de propelentes.

A importância fundamental do estudo nos dois equipamentos é a possibilidade de serem estabelecidas, para alguns propelentes, correlações entre suas velocidades de combustão, o que elimina a necessidade de repetição dos estudos quando o mesmo propelente for utilizado em outro projeto.

No método do *Strand Burner*, os dados são obtidos em temperaturas e pressões específicas e o método apresenta limitações quando a velocidade de queima é maior que 76,2 mm/s.

4.2. PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO STRAND BURNER

No *Strand Burner*, a velocidade de queima é obtida queimando-se e medindo-se o tempo de queima de uma tira de propelente, de dimensões e forma padronizadas, inibida em suas faces laterais. A Fig. 24 mostra o funcionamento esquemático do aparelho.

Observa-se que o material propelente é ligado a três fios. O primeiro, o fio de ignição, tempo por finalidade iniciar sua queima, pois é aquecido ao rubro pela passagem de corrente elétrica. O segundo e o terceiro, ambos os fios fusíveis são rompidos pela passagem da chama e têm por finalidade dar partida e parar o cronômetro quando rompidos, respectivamente. A distância entre as seções retas do bastão por onde passa esses dois últimos fios é conhecida, e sua divisão pelo tempo registrado no cronômetro, até milésimo de segundo fornece a velocidade de queima do propelente através da expressão:

$$v_{\text{queima}} = \frac{\text{comprimento}}{\text{tempo de queima}}$$

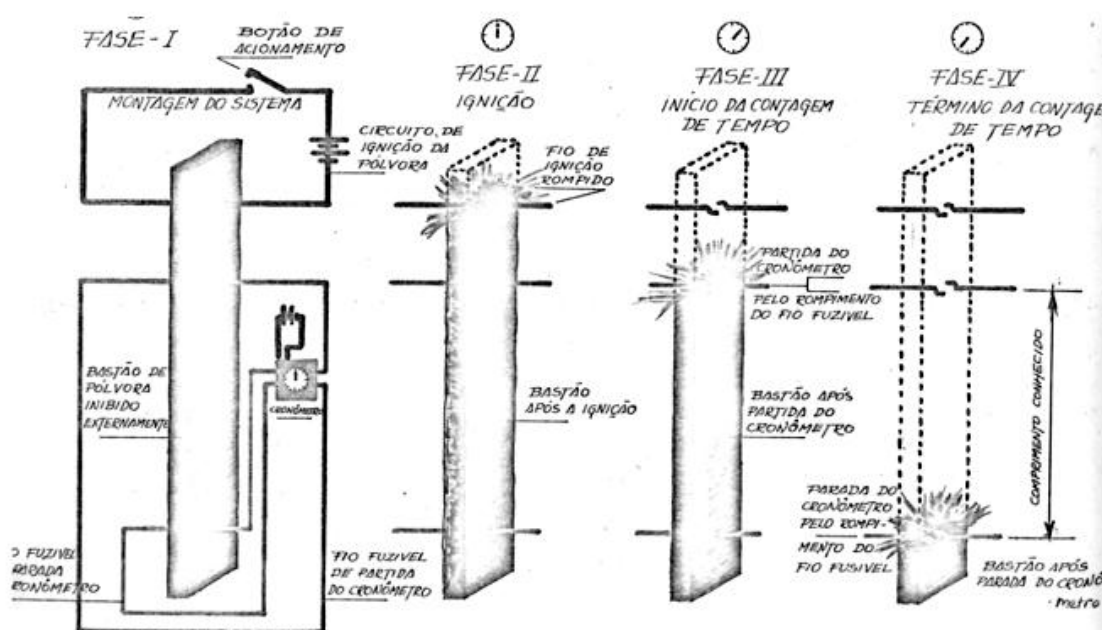


Figura 23 - Esquema básico de funcionamento do *Strand Burner*

4.3. DESCRIÇÃO DO SISTEMA

O *Strand Burner* é composto, basicamente, por quatro componentes funcionais, a saber:

- o painel de controle;
- a câmara de teste;
- o sistema de termostatização; e
- o sistema elétrico.

4.3.1. Painel de controle

Na parte frontal do Painel de Controle são encontrados a unidade de comando e controle de tempo, manômetros (medidores de pressão), válvulas, conexões e o conjunto de tubos necessários à operação da câmara de teste. O painel ainda é equipado com uma lâmpada fluorescente, interruptores e tomadas de energia elétrica além de uma pequena mesa de anotações. (Fig. 24a)

Na parte traseira existe uma linha de gás, à qual deve ser ligado o suprimento, e um tanque de compensação ligado a câmara de teste, que permite que a pressão se mantenha constante ao longo do teste. (Fig. 24b)



Figura 24 (a)



Figura 24 (b)

Figura 24 – Painel de Controle , (a) vista Frontal, (b) vista posterior

4.3.2. Câmara de teste

A câmara de teste (Fig. 25 (b)) consiste da cabeça de teste (Fig. 25 (a)), da célula de teste e da câmara auxiliar de acondicionamento, à qual chegam separadamente conexões de entrada e saída de gás, o que permite uma eficiente purga dos produtos da combustão.



Figura 25 (a)

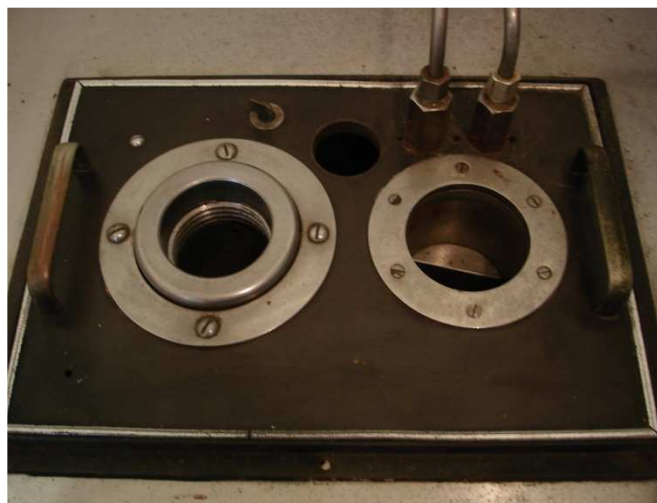


Figura 25 (b)

Figura 25 – (a) Cabeça de Teste, (parte frontal e traseira), (b) Câmara de Teste

4.3.3. Sistema de termostatização

O gabinete condicionador (Fig. 26) proporciona um banho de temperatura constante, com a refrigeração e o aquecimento necessário para manter a temperatura em qualquer ponto pré-estabelecido, entre -60 e 150°C embora o histórico dos ensaios mostra que apenas temperaturas entre 20 e 60°C foram utilizadas.

O sistema (Fig. 27) possui uma bomba que aspira o fluido do fundo e lança-o nas paredes laterais da câmara. Os controles termorreguladores e interruptor principal encontram-se na face frontal do gabinete.

A célula de teste e a câmara auxiliar de acondicionamento são presos a uma

tampa e suspensas na câmara interna. O conjunto dispõe ainda de um termômetro e de um orifício de enchimento. O fluido normalmente usado é uma mistura água-etilenoglicol ou água-glicerina.



Figura 26 – Sistema de Termostatização

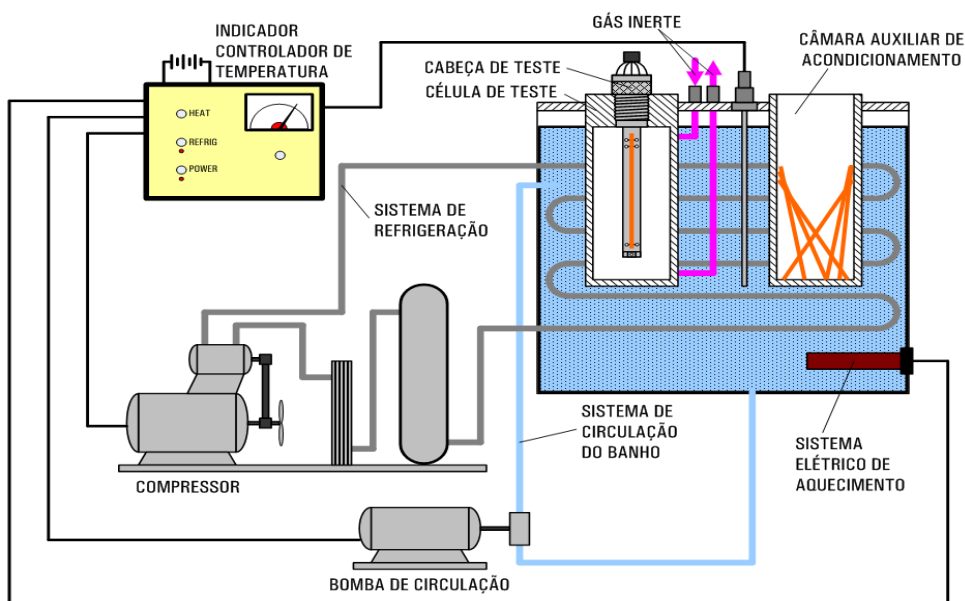


Figura 27 - Sistema de Termostatização

As soluções a serem utilizadas no banho do *Strand Burner* a fim de se operá-lo de -10°C até 50°C podem seguir uma das três receitas abaixo apresentadas¹:

1 BARBOSA, J. L. A. Soluções para o Strand Burner. Piquete: FPV - Laboratório Balístico, 1974.

Tabela 15 – Soluções usadas no banho do *Strand Burner*

	Componentes	Porcentagens	Volumes
Solução 1	Água	66 %	22,07 L
	Glicerina	34%	11,26 L
Solução 2	Água	63%	24,04 L
	Etileno Glicol	37%	13,93 L
Solução 3	Água	72 %	23,98 L
	Glicerina	9%	3,21 L
	Etileno Glicol	19%	6,13 L

4.3.4. Sistema elétrico

O sistema elétrico consiste do seguinte:

- (1) A face frontal do painel contém dois interruptores Fig. 28 (a), um dos quais comanda a lâmpada do painel. O outro está disponível para qualquer outra ligação extra que se deseje comandar (um exaustor, por exemplo). Atrás do painel existe uma tomada dupla, que pode estar fixa ao receptáculo da lâmpada ou ao dos interruptores Fig. 28 (b). Necessita-se de energia em 115V, 15A, 50 Hz.



Figura 28 (a)



Figura 28 (b)

Figura 28 – (a) Interruptores da face frontal do painel, (b) Tomadas na parte traseira do painel.

- (2) A unidade de comando e controle de tempo Fig. 29 (a) montada no painel e consiste do cronômetro, dos circuitos à base de relés, do transformador de ignição e dos botões de teste e ignição. O botão

POWER alimenta o cronômetro. Na face traseira da caixa da unidade de comando, há uma entrada de energia para o sistema e uma saída tetrapolar para o cabo que liga a unidade à cabeça de teste. No gabinete estão os interruptores que comandam o termorregulador Fig. 29 (b): o POWER, que alimenta o conjunto e aciona a bomba de circulação, o HEAT e o COOL, que comandam respectivamente o aquecimento e a refrigeração.



Figura 29 (a)



Figura 29 (b)

Figura 29 – (a) Unidade de Comando e Controle do Tempo e Indicação da Temperatura do Banho, (b) Comandos do Termorregulador

4.4. PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS

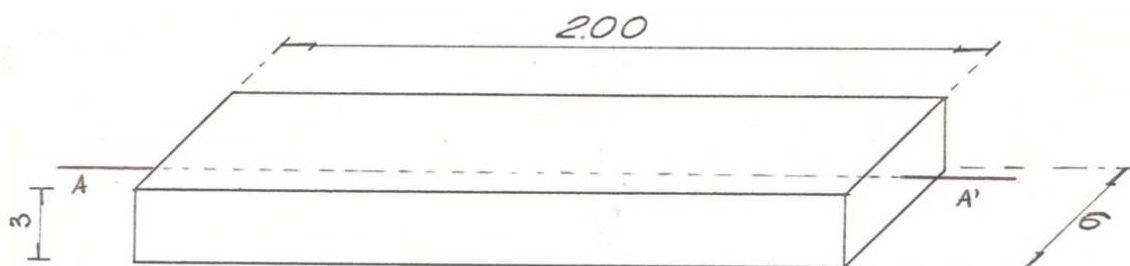
4.4.1. Preparação do bastão

4.4.1.1. Corte preliminar

A SEBD² envia para o Setor de Ensaio Balísticos os *strands* medindo 200 x 6 x 3 mm (Fig. 30). As tiras são preparadas pelo corte no sentido perpendicular da direção de laminação da manta de pólvora, sendo acondicionados de maneira a não receber gorduras ou contaminação. Todo o manuseio do propelente nessa fase deve ser procedido com o uso de luvas, a fim de evitar a contaminação das amostras e do técnico com a nitroglicerina do propelente. A eventual

contaminação da amostra pode prejudicar a aderência do inibidor ao bastão.

O propelente deve ser cortado utilizando-se um cortador ou uma guilhotina, tomando-se cuidado de manter dimensão maior paralela à direção de laminação final.



A–A' paralela a direção de laminação final.

Figura 30 - Dimensões do Bastão após Corte Inicial

4.4.1.2. Inibição e Acabamento

Uma vez cortados os bastões, eles devem ser levemente lixados em suas superfícies laterais com uma lixa fina para retificação das superfícies e arestas. Em seguida, devem ser inibidos em suas faces laterais para que a chama se propague apenas no sentido longitudinal.

O processo de inibição pode utilizar dois tipos de inibidores. O primeiro, especificado pelo Governo Americano, consta de duas soluções. O segundo, uma simplificação do primeiro, usa apenas uma solução e é denominado “*Quick Dip*”.

4.4.1.3. Preparação da Solução Inibidora

Os *strands* devem ser pendurados em suportes, para receberem a inibição pelo cálice apropriado, sem contato manual. No caso da inibição especificada pelo governo norte americano (doravante Tipo Governo), o suporte dos bastões deve ter dimensões adequadas para caber na estufa. Em seguida deve ser

preparada a solução de inibição.

Ambos os inibidores devem ser preparados imediatamente antes de seu emprego. Sempre que as soluções passarem de um dia para outro, (o que deve ser evitado) a viscosidade deve ser medida novamente. Sempre que as condições na sala em que se encontrarem as soluções fugirem das recomendadas por mais de 2 horas, elas devem ser rejeitadas. A Tabela 16, a seguir apresenta as composições das soluções inibidoras:

Tabela 16 - Composição das soluções inibidoras

Inibidor	Composição em massa)	Viscosidade ³ cP)
GOV 1	PVCA ⁴	24 - 36
GOV 2	PVA ⁵	80 - 110
QUICK DIP	Estane 5740 x 110 ⁶ 0,35% Geon 443 ⁷ ou Selvic 547 5 ^a 1A 9,15% Cloreto de Metileno PA 90,50%	60 - 80

³ Viscosidade medida em viscosímetro BROOKFIELD modelo RV, bastão n°. 1 a 50 rpm na faixa de temperatura de 21,1 a 26,7°C (70 a 80°F). Os valores mais baixos da viscosidade são observados a 26,7°C e os valores mais altos, a 21,1°C.

⁴ PVCA: copolímero cloreto de polivinila – acetato de polivinila

⁵ PVA: acetato de polivinila

⁶ Estane: Poliéster (Poliol + Ácido Isocianico), marca registrada da BF Goodrich Chemical Co., contendo grupos isocianato livres (-NCO), que reagem com os grupos hidroxila (OH) livres da nitrocelulose propiciando uma ligação química inibidor-propelente, o que permite a inibição em uma só imersão.

⁷ GEON 443: PVCA de alto peso molecular (marca registrada de BF Goodrich Chemical Co.).

No caso da solução QUICK DIP, cabem as seguintes recomendações:

- a) Para inibir 50 *strands*, são suficientes 300g da solução. (Obs: o cloreto de metileno é altamente volátil).
- b) A solução precisa ser bem homogeneizada. Para tal, usamos um agitador magnético, que normalmente gasta de 90 a 180 minutos, já que o estane é de difícil dissolução (verificar posteriormente o peso).
- c) No preparo da solução de inibição a temperatura ambiente deverá ser menor que 35°C e a umidade relativa menor que 80%.
- d) Durante a mistura convém que o frasco seja tampado para minimizar as perdas por evaporação.
- e) A viscosidade deve ser checada periodicamente e ajustada com o Cloreto de Metileno para voltar a viscosidade original. Uma solução inibidora muito espessa leva a obtenção de uma taxa de queima incorreta.

4.4.1.4. Inibição

Trinta minutos antes da inibição deve-se desengordurar os *strands* (normalmente com tricloroetileno), para melhorar a aderência. Em seguida, coloca-se a solução de inibição no cálice de vidro apropriado. Este cálice deverá ser elevado até os *strands* proporcionando um banho lento nos mesmos, de baixo para cima, mergulhando-os na solução inibidora do cálice. Após 15 minutos repete-se o banho, e após 30 minutos, faz-se um terceiro banho. Costuma-se demorar 5 segundos subindo com o cálice e 5 segundos descendo com o mesmo.

É importante que nesta operação o contato do operador seja apenas com o cálice (Fig. 31), e não com o bastão.



Figura 31– Cálice de Inibição

As seguintes condições e procedimentos devem ser observados durante a inibição para cada tipo de processo de inibição:

Tabela 17 – Condições e procedimentos para inibição

Inibição tipo GOVERNO	Inibição tipo QUICK DIP
<p>Controles durante a inibição:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Temperaturas: na sala de inibição: $24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ na estufa: $38 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ – Umidade relativa na sala de inibição: $40 \pm 15 \%$ 	<p>Controles durante a inibição:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Temperatura: na sala de inibição: $< 35^\circ \text{C}$ – Umidade relativa na sala de inibição: $< 80\%$
<p>Procedimentos:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Mergulhar o bastão na solução GOV 1. Deixa secar por no mínimo 20 min. 2) Mergulhar novamente na solução GOV 1 (5 s para imergir o bastão e 5 s para retirá-lo). Secar por no mínimo 20 min. 3) Mergulhar o bastão na solução GOV 2. Secar por 60 min. 4) Mergulhar novamente na solução GOV 2. Secar por 60 min. 5) Mergulhar pela terceira vez na solução GOV 2. Secar por 60 min. 6) Secar em estufa por $15 \leq t \leq 20 \text{ h}$. 	<p>Procedimentos:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Mergulhar o bastão lentamente na solução. Deixar secar por 30 min.

A queima do material inibido deve ocorrer até no máximo 48 horas após a secagem.

4.4.1.5. Corte final, acabamento e acondicionamento

Após a secagem, os *strands* deverão ser cortados nas dimensões finais (Fig. 14) e perfurados nas posições corretas. Esta etapa é realizada com o auxílio de uma matriz própria: a Máquina Cortadora-perfuradora (Fig. 33).

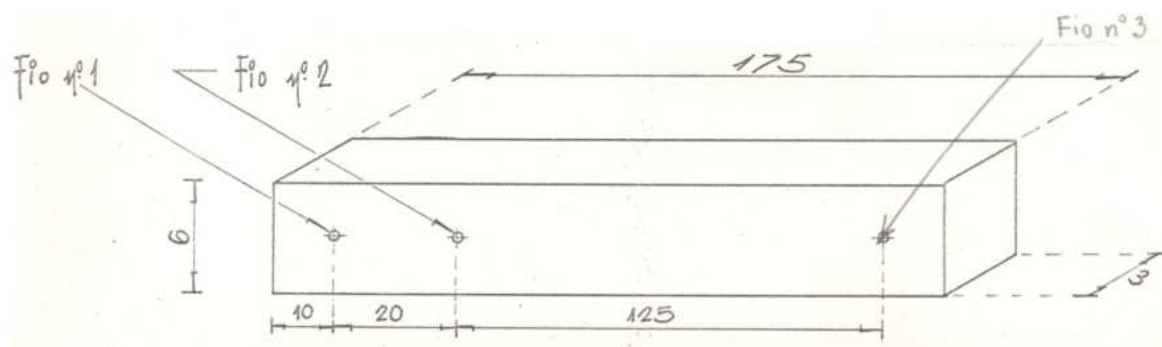


Figura 32 – Dimensões Finais do Bastão



Figura 33 - Máquina Cortadora-perfuradora

A próxima operação é a colocação dos fios. É conveniente que seja efetuada imediatamente antes do emprego do bastão para a queima ou imediatamente antes da colocação na estufa ou no refrigerador³. Esse cuidado previne a quebra dos fios, o que às vezes obstrui o orifício do bastão.

No 1º orifício coloca-se o fio de ignição. No 2º e 3º furos coloca-se o fio fusível.

⁸ A colocação na estufa ou no refrigerador visa acondicionar o material em temperaturas diferentes da ambiente para testes especiais.

Tabela 18 – Resistências ignitoras

Fio nº	Material / Especificação	Finalidade
1	Fio tipo “de ignição” Níquel cromo 0,0357 ohm/cm	Iniciar a queima do bastão ao tornar-se rubro pela passagem da corrente.
2	Fio tipo Fusível chumbo macio 1 Ampère	Dar partida ao cronômetro, quando rompido pela passagem da chama.
3	Fio tipo Fusível chumbo macio 1 Ampère	Parar o cronômetro quando é rompido pela passagem da chama.

Em seguida os *strands* devem ser colocados na câmara auxiliar de acondicionamento, ao lado da célula de teste, até serem usados.

4.4.2. Preparação da câmara de condicionamento

Para executarmos tiros na temperatura escolhida para o teste, é necessário ligar o condicionador térmico com antecedência, a fim de se obter a temperatura de trabalho.

Uma vez que a câmara esteja preenchida com solução água-etilenoglicol ou água-glicerina, devem-se ligar as duas chaves existentes no abrigo (uma do transformador e a outra do aparelho).

Em seguida liga-se a chave (Fig. 34) existente na parede ao lado do painel do Strand Burner. A partir daí teremos corrente em todo sistema.



Figura 34 - Chave elétrica geral do *Strand Burner*.

No condicionador, as 3 chaves HEAT, REFRIG e POWER devem ser ligadas. Em seguida, coloca-se o ponteiro vermelho, existente no painel de temperatura, no ponto em que se deseja a estabilidade. Nesta condição, o aparelho, manterá uma temperatura razoavelmente estável. Já foi verificado que esta temperatura indicada defasa ligeiramente da temperatura da câmara teste (que deve ser a considerada), necessitando mudança no posicionamento do ponteiro vermelho até encontrarmos o ponto ideal.

Deve-se aguardar que a temperatura se estabilize no valor desejado por no mínimo, 1 hora antes de se iniciar o teste.

4.4.3. Preparação do sistema de pressão

Inicialmente, verifica-se se todas as válvulas do sistema de pressão e painel estão fechadas. Após isto, atarraxa-se a cabeça de teste no seu alojamento existente no condicionador. Esta operação deve ser feita somente com o auxílio das mãos (às vezes é necessário lubrificar a borracha da cabeça de teste com óleo, silicone ou vaselina para melhor atarraxá-la). Observo que deve ser atarraxada até o final da rosca, caso contrário poderá ocasionar danos na borracha de vedação.

A próxima operação será a ligação dos cilindros de nitrogênio no sistema existente na parte externa do prédio coletor de admissão. Isto será feito com o auxílio do sistema de engate rápido existente. As mangueiras devem ser colocadas nas garrafas com auxílio de chave própria para melhor vedação.

Abrindo-se as válvulas dos cilindros, o manômetro indicara a pressão disponível. Caso deseje trabalhar a pressões mais elevadas, deve ser utilizado um sistema reforçador com depósito de gás em alta pressão.

É conveniente usar as garrafas de nitrogênio individualmente para melhor aproveitamento das mesmas. Pode-se, entretanto ligá-las no circuito, mas abrindo-se somente a válvula de uma delas.

Em seguida, alimenta-se o sistema abrindo as válvulas na seguinte ordem:

- 1) abrir totalmente a válvula da garrafa de nitrogênio;
- 2) abrir a válvula externa do circuito de pressão;

3) no painel do aparelho, abrir totalmente a válvula SURGE TANK (Fig. 36) até obter-se na célula de teste e no TANQUE DE EQUILÍBRIO (SURGE TANK), a pressão desejada para o teste, fechando-a a seguir.

Neste ponto todo o sistema estará alimentado e pronto para as experiências (tiros).



Figura 35 - Painel de Válvulas (Válvulas Surge Tank, LP Supply e HP Supply, respectivamente)

4.4.4. Rotina das operações realizadas e repetidas para cada tiro

O primeiro passo consiste em colocar um *strand* na cabeça de teste, ligando-se os três fios cuidadosamente aos respectivos contatos na cabeça de teste atarraxando os seis parafusos manualmente. Deve-se tomar cuidado para não romper os fios de contato, e retirar os seus excessos, com o auxílio de um alicate de bico. Feita esta operação, levamos a cabeça de teste o mais rápido possível para alojamento.

Em seguida, deve-se atarraxar firmemente a cabeça de teste à rosca de seu alojamento. Não há necessidade de empregar ferramentas.

Acopla-se à cabeça de teste o cabo tetrapolar que vem da unidade de comando e ligam-se os interruptores RECEPTACLE (Fig.36 a) e POWER ON (Fig.36 b). Nesta ocasião as luzes indicativas de START e STOP deverão acender, indicando a continuidade do fornecimento de corrente ao bastão e que os contatos elétricos no bastão estão perfeitos. Desliga-se o POWER ON a fim

de poupar seu mecanismo.



Figura 36 (a)



Figura 36 (b)

Figura 36 - (a) Interruptor Receptable On (centro), (b) Interruptor Power On (centro)

Na sequência, fecham-se as válvulas de saída da câmara FULL EXHAUST e METER EXHAUST e abre-se total e lentamente a válvula SURGE TANK para igualar (equilibrar) as pressões na câmara e no tanque de compensação.

Se a pressão disponível no circuito de baixa pressão for suficiente, pressurizar o sistema através da válvula LP SUPPLY GAUGE (Fig.35) até se atingir a pressão de trabalho, fechando-a a seguir. Caso contrário, usar a HP SUPPLY GAUGE (Fig. 35), mantendo a LP SUPPLY GAUGE fechada. (Fechar a válvula, antes da queima).

Neste momento, a temperatura da câmara possivelmente irá subir. Aguarda-se, então, que ela volte a temperatura de trabalho. Atingida a temperatura de trabalho, aguarda-se 10 minutos para as pólvoras já anteriormente acondicionadas à temperatura. Caso contrário, aguarda-se 30 minutos. Neste intervalo, ligamos o interruptor POWER ON e testamos novamente a continuidade e o cronômetro comprimindo CLOCK TEST. Zera-se, então, o cronômetro agindo sobre a alavanca de retorno.

Neste ponto estará tudo pronto para tiro. Faz-se então uma verificação final na temperatura e pressão, registrando-as para controle.

Estando tudo "OK", efetua-se a queima do propelente acionando o botão IGNITION. No momento do tiro o cronômetro registrará o tempo, a temperatura da câmara subirá cerca de 5°C e a pressão também subirá ligeiramente.

Após o tiro, desliga-se POWER ON e faz-se à leitura do tempo registrado no cronômetro com precisão da leitura de 10^{-3} s, anotando-o.

A próxima operação será a de descarregar os gases da câmara de teste, para reinício das operações. Para isto, fecha-se a válvula SURGE TANK e abre lentamente a válvula EXHAUST. Ao final, abre-se a válvula FULL EXHAUST, que sempre permanece fechada, e purga-se ligeiramente o sistema com gás oriundo da válvula LP SUPPLY GAUGE.

Retira-se a cabeça de teste com auxílio da chave. Para limpá-la, usa-se estopa seca e retira-se com uma pinça dos resíduos dos fios de contato. Após cerca de 10 tiros é necessário uma limpeza com água ou acetona na cabeça de teste, em virtude de os contatos elétricos ficarem sujos e oxidados. Feita a limpeza na cabeça de teste, ela está pronta para a execução de outros ensaios.

As operações seguintes serão repetidas tantas vezes quantos tiros forem realizados.

4.5. CALIBRAÇÃO

Os manômetros do equipamento devem ser calibrados, no mínimo, duas vezes por ano.

Os termômetros usados serão verificados uma vez ao ano.

4.6. TESTES E MANUTENÇÃO

A ocorrência de vazamentos na linha de gás é um dos problemas mais comuns do *Strand Burner*. Convém que com a indicação sonora de vazamento, percorra-se a linha de gás com uma esponja ensaboadada para localizá-lo.

4.7. PROCESSOS DE AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO QUÍMICO E BALÍSTICO

4.7.1. Processos de análises químicas e físicas

Os processos utilizados para verificação das variáveis resposta secundárias, são os processos de análises que determinam a estabilidade química e aprovação técnica do propelente, além do método utilizado para determinar a variável resposta primária, no caso, a velocidade de queima do propelente utilizando o equipamento *Strand Burner*.

4.7.2. Estabilidade química de pólvoras e propelentes

As análises químicas realizadas em pólvoras, propelentes e explosivos para determinar a sua estabilidade química, seguem o manual T9-1903 e as Normas do Exército Brasileiro/Técnico (NEB/T). De acordo com o manual T9-1903, a pontuação dos métodos determinados pela NEB/T deve ser somada e dependendo do valor obtido fica definido qual o grau de estabilidade química da amostra de explosivo ou pólvora/propelente. Segundo a norma NEB/T M 230 (Pólvoras-Estabilidade Química, Prova de Bergmann-Junk a 120 °C e 132 °C) utiliza-se o método de ensaio para Prova Bergmann-Junk. A norma NEB/T M 231 (Pólvoras-Estabilidade Química, Prova Alemã a 120 °C e 134,5 °C) determina o uso do método de ensaio para a prova Alemã e a Norma NEB/T M 232 (Pólvoras-Estabilidade Química, Prova de armazenagem a 100 °C), regulamenta o uso do Método de Ensaio para Prova de Armazenamento.

A norma de ensaio de Abel (Norma IMBEL 1.M.11.N.164), também destinada ao controle de estabilidade de explosivos, não está discriminada por ser específica para explosivos primários, no caso em questão seria utilizada apenas na nitroglicerina (NGL) e na massa primária (mistura de NC, NGL e centralite) que são consideradas matérias primas para a produção do propelente.

4.7.3. Estabilidade química de pólvoras - prova alemã a 120 °C

Esta Norma prescreve o método de ensaio para a execução da Prova Alemã a 120 °C, destinada à avaliação da Estabilidade química de pólvoras.

DESCRIÇÃO DO MÉTODO: Aplica-se a este método o princípio da decomposição artificial da pólvora (cerca de 20 gramas), mediante aquecimento da amostra na presença de um papel indicador em um bloco termostático elétrico, em liga leve de metal para tubos de ensaio. Com o tubo de ensaio fechado, inicia-se a contagem do tempo. Quando o papel indicador mudar de cor em toda sua extensão, a primeira etapa da prova estará concluída, sendo o "tempo de viragem" ("VIR"), medido em minutos e anotado. Após a obtenção do "VIR", um tubo de ensaio vazio e limpo, é cheio com solução de iodo diluída, e servirá de referência colorimétrica para obtenção do tempo da segunda etapa da prova. Uma solução diluída de iodo é preparada. A prova prossegue com as observações dos tubos de 5 em 5 minutos, até que pela primeira vez vapores nitrosos se façam visíveis, o que se constata pela cor castanha idêntica à cor do tubo de referência, ou pelo contraste de cor com uma prova em branco. O tempo em minutos, decorrido entre o início do aquecimento e a situação descrita anteriormente é o "tempo de vapores" ("VAP"). Prossegue repetindo-se de 5 em 5 minutos o rápido exame visual da massa, até que qualquer amostra comece, visivelmente, a se decompor, inflamar ou explodir, para obtenção do tempo da terceira etapa da prova, onde o tempo decorrido entre o início do aquecimento e a situação descrita anteriormente é o "tempo de explosão" ("EXP"), após 300 minutos, a contar do início do aquecimento, se a situação do "EXP" não se caracterizar, a prova será interrompida, sendo o valor do "EXP" considerado maior que 300 minutos.

APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS: O três tempos em minutos, "VIR", "VAP" e "EXP", permitirão que seja atribuído à pólvora, um certo número de pontos, de acordo com a tabela 19. Os pontos obtidos fornecem um indicador da estabilidade química da pólvora, que deve ser necessariamente analisada integrada com as demais provas de estabilidade, conforme previsto no Manual T9 -1903.

Tabela 19 - Pontuação para a Prova Alemã a 120°C

	Classes de Estabilidade Química		
	Pólvora BD	VIR > 50 VAP > 70 EXP > 300	30 < VIR < 50 40 < VAP < 70 240 < EXP < 300
Pontos Obtidos	2	1	0

Fonte: NEB/T M 231

4.7.4. Estabilidade química de pólvoras - "Bergmann-Junk"

Esta Norma prescreve o método de ensaio para a prova de "Bergmann-junk" a 120 °C, destinada a avaliação da estabilidade química de pólvoras de base dupla.

DESCRIÇÃO DO MÉTODO: Aplica-se a este método o princípio da decomposição artificial da pólvora mediante aquecimento da amostra e determinação do volume gasoso desprendido em bloco termostático elétrico, para tubos de ensaio e alojamentos similares, para os termômetros de contato e o Tubo de "Bergmann", que é um tubo de ensaio de vidro incolor tipo "Pyrex". Este é dotado de um tubo - prolongamento com bulbos, tampas de vidro com e sem furos, usado como dispositivo para selo de absorção da quantidade analisada de pólvora de base dupla. Cerca de 5g da pólvora a ser ensaiada é colocada no tubo, acoplado no seu prolongamento 20 mL de solução de KI 4,5%, para absorção do NO deslocado. O conjunto é deixado em um bloco termostático por 5 horas. A solução é recolhida em balão volumétrico após resfriada e uma alíquota é titulada com tiosulfato de sódio, usando goma de amido como indicadores.

O número **V** de mililitros de NO deslocados por grama de pólvora ensaiada, segundo a fórmula:

$$V = (v) \times (f) \times (0,224) \text{ mL NO/g;}$$

onde: v = volume de solução de tiosulfato de sódio, em mL.

f = fator da solução de tiosulfato de sódio.

APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS: A quantidade

em mililitros obtidos na fórmula, permite que seja atribuído à prova, um certo número de pontos, de acordo com a Tabela 20 - Interpretação dos resultados.

Tabela 20 - Interpretação dos resultados prova Bergmann-Junk

Base Dupla (BD)					
Valores de "V"	V<1,4	1,4<V<1,7	1,7<V<2,0	2,0<V<2,3	V>2,3
Pontos Obtidos	4	3	2	1	0

Fonte: NEB/T M 230

Os pontos obtidos nesta prova, fornecem um indicador da estabilidade química da pólvora ensaiada, que deve ser necessariamente analisada integralmente com as demais provas de estabilidade conforme previsto no manual T9-1903.

4.7.5. Estabilidade química de pólvoras prova de armazenamento

Esta Norma prescreve o método de ensaio para a prova de Armazenamento a 100 °C, destinada a avaliação da estabilidade química de pólvoras.

DESCRIÇÃO DO MÉTODO: Aplica-se a este método o princípio da decomposição artificial da pólvora, mediante aquecimento de 10,0g ± 0,1g de amostra em um bloco termostático elétrico para tubos de ensaio, com tampa, que ficarão abertos durante as primeiras 8 horas, a fim de eliminar a umidade da amostra. Verifica-se a cada 24 horas o desprendimento de vapores nitrosos, abrindo o tubo para facilitar a oxidação do óxidos de nitrogênio. O aparecimento de vapores nitrosos na cor marrom avermelhada determina o final do ensaio.

APRESENTAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS: O resultado da prova é expresso em dias, sendo definido por uma das relações da Tabela 21 – Pontuação para a prova de armazenamento.

Tabela 21 - Pontuação para a prova de armazenamento a 100 °C

Tipo de Pólvora	Resultado da Prova (dias)			
Base Tríplice	$t \geq 3$	$3 > t \geq 2$	$2 > t \geq 1$	$t < 1$
Base Dupla	$t \geq 3$	$3 > t \geq 2$	$2 > t \geq 1$	$t < 1$
Base Simples sem Cobertura	$t \geq 3$	$3 > t \geq 2$	$2 > t \geq 1$	$t < 1$
Base Simples com Cobertura	$t \geq 3$	$3 > t \geq 2$	$2 > t \geq 1$	$t < 1$
Pontos Obtidos	3	2	1	0

Fonte: NEB/T M 232

Os pontos obtidos nesta prova fornecem um indicador da estabilidade química da pólvora, que deve ser necessariamente analisada integralmente com as demais provas de estabilidade conforme previsto no manual T9-1903.

4.7.6. Ensaio de tração

O procedimento de análise física empregado em propelentes é o Método de Ensaio de Tração.

DESCRIÇÃO DO MÉTODO: Medição da resistência física à tração da massa do propelente através do uso de um aparelho de tração, um paquímetro, e uma régua. O aparelho de tração com seus dispositivos seguram a amostra com medidas específicas e a tracionam até esta se romper. Através de um gráfico de tração x alongamento, gerado pelo aparelho, a leitura das propriedades da amostra.

4.8. PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES NA SEÇÃO DE LABORATÓRIO EXPERIMENTAL (SLB) DA FPV/IMBEL

Tabela 22 – Composições empregadas neste trabalho

4.8.1 Experimento BD109 – Padrão

NITROCELULOSE	48,59 %	
NITROGLICERINA	35,54 %	
ETIL CENTRALITE	<u>2,33 %</u>	
	86,46 %	
MASSA PRIMARIA TIPO 4 - BASE SECA	86,46 %	2594,1 g
TRiacETINA	4,73 %	141,9 g
DIBUTILFTALATO	3,22 %	96,6 g
CERA DE ABELHA	0,28 %	8,4 g
CROMATO DE COBRE	1,52 %	45,6 g
PLASTABIL (ESTEARATO NEUTRO DE CHUMBO)	1,89 %	56,7 g
SULFATO DE POTÁSSIO	1,70 %	51,0 g
CONGO ROUGE	<u>0,19 %</u>	<u>5,7 g</u>
	100,0 %	3000,0 g
TAXA DE AGUA		25,50%
MASSA PRIMARIA TIPO 4 - BASE ÚMIDA	89,56 %	3482,0 g
TRiacETINA	3,65 %	141,9 g
DIBUTILFTALATO	2,48 %	96,6 g
CERA DE ABELHA	0,22 %	8,4 g
CROMATO DE COBRE	1,17 %	45,6 g
PLASTABIL (ESTEARATO NEUTRO DE CHUMBO)	1,46 %	56,7 g
SULFATO DE POTÁSSIO	1,31 %	51,0 g
CONGO ROUGE	<u>0,15 %</u>	<u>5,7 g</u>
	100,00 %	3887,9 g (Continua)

(Continuação)

Composições empregadas neste trabalho**4.8.2 EXPERIMENTO BD109 - 1**

NITROCELULOSE	48,59 %	
NITROGLICERINA	35,54 %	
ETIL CENTRALITE	2,33 %	
	86,46 %	
	%	
MASSA PRIMARIA TIPO 4 - BASE SECA	86,46 %	2594,1 g
TRiacETINA	4,73 %	141,9 g
DIBUTILFTALATO	3,22 %	96,6 g
CERA DE ABELHA	0,28 %	8,4 g
CROMATO DE COBRE	1,19 %	35,7 g
PLASTABIL (ESTEARATO NEUTRO DE CHUMBO)	2,22 %	66,6 g
SULFATO DE POTÁSSIO	1,70 %	51,0 g
CONGO ROUGE	0,19 %	5,7 g
	99,99 %	<u>3000,0 g</u>
TAXA DE AGUA		27,50%

MASSA PRIMARIA TIPO 4 - BASE ÚMIDA	89,81 %	3578,0 g
TRiacETINA	3,56 %	141,9 g
DIBUTILFTALATO	2,42 %	96,6 g
CERA DE ABELHA	0,21 %	8,4 g
CROMATO DE COBRE	0,90 %	35,7 g
PLASTABIL (ESTEARATO NEUTRO DE CHUMBO)	1,67 %	66,6 g
SULFATO DE POTÁSSIO	1,28 %	51,0 g
CONGO ROUGE	0,14 %	5,7 g
	<u>100,00 %</u>	<u>3984,0 g</u>

4.8.3 EXPERIMENTO BD109 - 2

NITROCELULOSE	48,59 %
NITROGLICERINA	35,54 %
ETIL CENTRALITE	2,33 %
	86,46 %

(Continua)

(Continuação)

Composições empregadas neste trabalho

MASSA PRIMARIA TIPO 4 - BASE SECA	86,46 %	2594,1 g
TRiacETINA	4,73 %	141,9 g
DIBUTILFTALATO	3,22 %	96,6 g
CERA DE ABELHA	0,28 %	8,4 g
CROMATO DE COBRE	2,22 %	66,6 g
PLASTABIL (ESTEARATO NEUTRO DE CHUMBO)	1,19 %	35,7 g
SULFATO DE POTÁSSIO	1,70 %	51,0 g
CONGO ROUGE	0,19 %	5,7 g
	99,99 %	<u>3000,0 g</u>

TAXA DE AGUA**27,50%**

MASSA PRIMARIA TIPO 4 - BASE ÚMIDA	89,81 %	3578,0 g
TRiacETINA	3,56 %	141,9 g
DIBUTILFTALATO	2,42 %	96,6 g
CERA DE ABELHA	0,21 %	8,4 g
CROMATO DE COBRE	1,67 %	66,6 g
PLASTABIL (ESTEARATO NEUTRO DE CHUMBO)	0,90 %	35,7 g
SULFATO DE POTÁSSIO	1,28 %	51,0 g
CONGO ROUGE	0,14 %	5,7 g
	<u>100,00 %</u>	<u>3984,0 g</u>

4.8.4 EXPERIMENTO BD109 - 3

NITROCELULOSE	48,59 %	
NITROGLICERINA	35,54 %	
ETIL CENTRALITE	2,33 %	
	86,46 %	
	%	
MASSA PRIMARIA TIPO 4 - BASE SECA	86,46 %	2594,1 g
TRiacETINA	4,38 %	131,4 g
DIBUTILFTALATO	2,98 %	89,4 g
CERA DE ABELHA	0,28 %	8,4 g
CROMATO DE COBRE	1,40 %	42,0 g
PLASTABIL (ESTEARATO NEUTRO DE CHUMBO)	2,60 %	78,0 g

(Continua)

(Continuação)

Composições empregadas neste trabalho

SULFATO DE POTÁSSIO	1,70 %	51,0 g
CONGO ROUGE	0,19 %	<u>5,7 g</u>
	99,99 %	3000,0 g

TAXA DE AGUA**27,50%**

MASSA PRIMARIA TIPO 4 - BASE

ÚMIDA	89,81 %	3578,0 g
TRIACETINA	3,30 %	131,4 g
DIBUTILFTALATO	2,24 %	89,4 g
CERA DE ABELHA	0,21 %	8,4 g
CROMATO DE COBRE	1,05 %	42,0 g
PLASTABIL (ESTEARATO NEUTRO DE CHUMBO)	1,96 %	78,0 g
SULFATO DE POTÁSSIO	1,28 %	51,0 g
CONGO ROUGE	0,14 %	<u>5,7 g</u>
	100,00 %	3984,0 g

4.8.5 EXPERIMENTO BD109 - 4

NITROCELULOSE	48,59 %
NITROGLICERINA	35,54 %
ETIL CENTRALITE	2,33 %
	86,46 %

MASSA PRIMARIA TIPO 4 - BASE

SECA	86,46 %	2594,1 g
TRIACETINA	4,38 %	131,4 g
DIBUTILFTALATO	2,98 %	89,4 g
CERA DE ABELHA	0,28 %	8,4 g
CROMATO DE COBRE	2,60 %	78,0 g
PLASTABIL (ESTEARATO NEUTRO DE CHUMBO)	1,40 %	42,0 g
SULFATO DE POTÁSSIO	1,70 %	51,0 g
CONGO ROUGE	0,19 %	<u>5,7 g</u>
	99,99 %	3000,0 g

TAXA DE AGUA**27,50%**

(Continua)

(Continuação)

Composições empregadas neste trabalho

MASSA PRIMARIA TIPO 4 - BASE

ÚMIDA	89,81 %	3578,0 g
TRIA CETINA	3,30 %	131,4 g
DIBUTILFTALATO	2,24 %	89,4 g
CERA DE ABELHA	0,21 %	8,4 g
CROMATO DE COBRE	1,96 %	78,0 g
PLASTABIL (ESTEARATO NEUTRO DE CHUMBO)	1,05 %	42,0 g
SULFATO DE POTÁSSIO	1,28 %	51,0 g
CONGO ROUGE	0,14 %	5,7 g
	<u>100,00 %</u>	<u>3984,0 g</u>

4.9. ETAPAS DO PROCESSO DE FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

1- Pesar todas as matérias primas necessárias e reservar;

Adicionar ± 80% da massa primaria Tipo 4 (Figura 37);



Figura 37 - Adição de Massa Primária

2- Adicionar o Cromato de Cobre e deixar macerar por 5 minutos (Figuras 38 e 39);



Figura 38 - Cromato de Cobre



Figura 39 - Adição de Cromato de Cobre

- 3- Adicionar o Plastabil (Estearato Neutro de Chumbo) e deixar macerar por 5 minutos (Figuras 40 e 41);

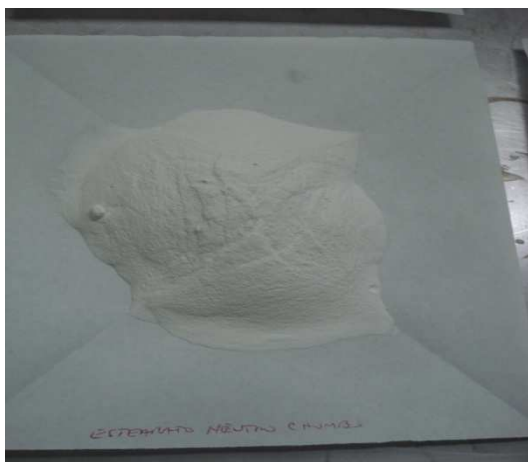


Figura 40 – Plastabil
(Estearato Neutro de Chumbo)



Figura 41 - Adição de Plastabil
(Estearato Neutro de Chumbo)

- 4- Adicionar o Sulfato de Potássio e deixar macerar por 5 minutos (Figuras 42 e 43);

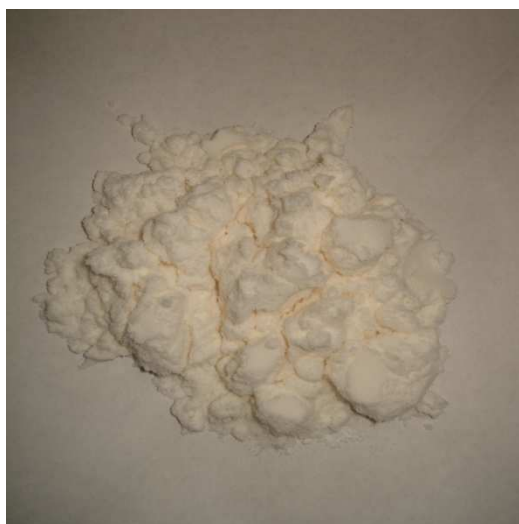


Figura 42 - Sulfato de Potássio



Figura 43 - Adição de Sulfato de Potássio

- 5- Adicionar o Congo Rouge e deixar macerar por 5 minutos (Figuras 44 e 45);



Figura 44 - Congo Rouge



Figura 45 - Adição de Congo Rouge

- 6- Enquanto macera, fundir a Cera de Abelha, Dibutilftalato (Figuras 46, 47 e 48);



Figura 46 - Cera Virgem de Abelha



Figura 47 – Dibutilftalato



Figura 48 - Adição da Cera de Abelha e do Dibutilftalato

7- Adicionar o material fundido e a Triacetina no macerador (Figuras 49 e 50);



Figura 49 - Triacetina



Figura 50 - Adição da Triacetina

8- Adicionar o restante da massa primaria e deixar macerando por 1,5 horas. (Figuras 51 e 52);



Figura 51 - Adição do restante da massa primaria



Figura 52 - Restante da massa primaria depois de misturada



Figura 53 - Laminação Preliminar
Fase 1



Figura 54 - Laminação Preliminar
Fase 2



Figura 55 - Laminação Preliminar
Fase 3



Figura 56 - Laminação Preliminar
Fase 4



Figura 57 - Colocação da manta nas latas para cura

Transportar a massa para a oficina de Base Dupla (BD)

Aquecer a laminadora (maquina 03 e maquina 04)

Manter laminadoras aquecidas a uma temperatura de 50°C;

Espessura 2,0mm – 01 passada

Espessura 1,9mm – 01 passada

Espessura 1,7mm – 01 passada

Espessura 1,5mm – 01 passada

Espessura 1,4mm – 01 passada

Espessura 1,3mm – 01 passada

Após laminação colocar as mantas em lata de alumínio e estas no termostato;

Regular a temperatura do termostato para 70°C e manter por 24 horas.
(Figuras 59, 60, 61, 62, 63 e 64)

LAMINAÇÃO FINAL:



Figura 58 - Laminação Final – Fase 1



Figura 59 - Laminação Final – Fase 2



Figura 60 - Laminação Final – Fase 3



Figura 61 - Laminação Final – Fase 4



Figura 62 - Corte das tiras para teste químicos e balísticos



Figura 63 - Corte das gravatas para teste mecânico

Transportar as mantas do termostato para as laminadoras na oficina BD

Aquecer a laminadora (maquina

Manter laminadoras aquecidas a uma temperatura de 73°C;

Espessura 6,0mm – 03 passadas

Espessura 5,5mm – 03 passadas

Espessura 5,0mm – 03 passadas

Espessura 4,5mm – 03 passadas

Espessura 4,0mm – 03 passadas

Espessura 3,5mm – 03 passadas

Espessura 3,0mm – 03 passadas

Espessura 2,0mm – 03 passadas

Em seguida fazer a operação inversa

Espessura 3,0mm – 03 passadas

Espessura 3,5mm – 03 passadas

Espessura 4,0mm – 03 passadas

Espessura 4,5mm – 03 passadas

Espessura 5,0mm – 03 passadas

Espessura 5,5mm – 03 passadas

Ajustar para 5,0mm para retirar amostra para análise de propriedade mecânica

Espessura 4,0mm – 03 passadas

Espessura 3,0mm – 03 passadas

Retirar amostra para análise de densidade, potencial aparente, estabilidade química completa e enviar para Seção de Laboratório Químico (SLQ)

Retirar amostra para análise de Stand-Burner (40 tiras) e enviar para Seção de Laboratório Balístico (SLB).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. AVALIAÇÃO DOS DESEMPENHOS MECÂNICOS, QUÍMICOS E BALÍSTICOS

Nas tabelas 25, 26 e 27 encontram-se as especificações técnicas da BD 109 Padrão

Tabela 25 – Especificação Balísticas da BD 109 - Padrão

ENSAIO BALÍSTICO		
PARÂMETRO	UNIDADE	FAIXA
Velocidade média de queima nas pressões de 60 a 150 bar a 20°C	mm/s	13,5 a 18,5

Fonte : IMBEL - FPV

Tabela 26 – Especificações Químicas e Físicas da BD 109 - Padrão

ENSAIOS QUÍMICOS E FÍSICOS		
PARÂMETRO	UNIDADE	FAIXA
Potencial Aparente	Cal/g	810 a 910
Armazenamento a 100°C	Dia	≥ 3
Prova de Estabilidade Alemã a 120°C Viragem: sem cobertura	Minuto	> 45
Prova de Estabilidade Alemã a 120°C Vapores: sem cobertura	Minuto	> 65
Prova de Estabilidade Alemã a 120°C Explosão	Hora	> 5
Prova Bergmann-Junk a 120°C	mL NO/g	< 1,80
Densidade da massa a 20°C ± 2°C	g/cm ³	1,6

Fonte : IMBEL - FPV

Tabela 27 – Especificações Mecânicas da BD 109 - Padrão
ENSAIOS MECÂNICOS (20°C ± 2°C)

PARÂMETRO	UNIDADE	FAIXA
Sm (Resistência máxima à tração)	Kgf/cm ²	≥ 26
ε _r (Elongação máxima)	%	≥ 18

Fonte : IMBEL - FPV


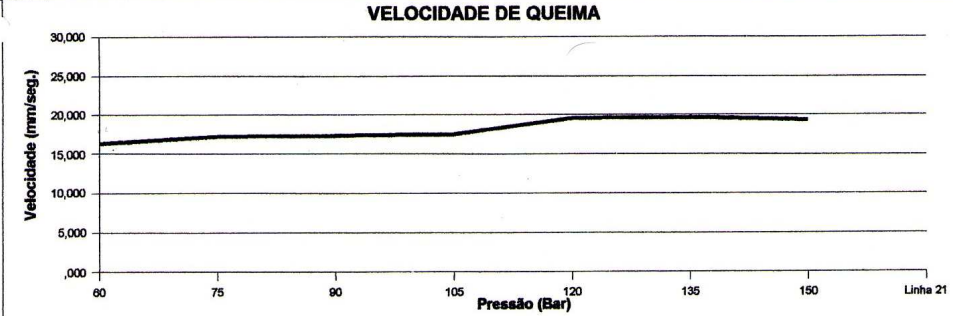
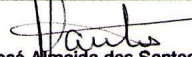
		VELOCIDADE DE COMBUSTÃO DE PROPELENTE EM ATMOSFERA INERTE		BOLETIM Nº. 012/08	
PÓLVORA : BD 109		Lote: 02/07/08			
FINALIDADE : Experiência					
REFERÊNCIA: Ris 126/08 – SEBD					
RESULTADOS					
Temp. (°C)	PRESSÃO		Velocidade Média (mm/seg.)	Desvio Padrão (mm/seg.)	Nº. de Ensaio
	PSI	BAR			
20	870	60	16,242	0,360	3
20	1088	75	17,181	0,240	3
20	1305	90	17,294	0,080	3
20	1523	105	17,484	0,020	3
20	1740	120	19,475	0,280	3
20	1958	135	19,609	0,160	3
20	2176	150	19,273	0,140	3
Equipamento : Queimador de Tiras (Strand Bumer) Atlantic - Mod. 721 Atmosfera : Nitrogênio Comercial Inibição : <input checked="" type="checkbox"/> Padrão FPV <input checked="" type="checkbox"/> Laminada <input type="checkbox"/> Estrudada <input type="checkbox"/> Outra <input type="checkbox"/> Cortada do grão					
OBS :					
VELOCIDADE DE QUEIMA 					
DATA	VISTO		Divulgação		
20/08/08	 José Almeida dos Santos Chefe da SLQ / SLB		SEBD	SELB	

Figura 64 - Representa os resultado da velocidade de queima da pólvora BD 109 Padrão no Strand Burner da da SLB

Resultado de análise velocidade x pressão da Amostra Padrão de propelente (Tabela 28)

Tabela 28 - Resultados dos Ensaio Químicos.

ENSAIOS	PARÂMETROS	PADRÃO	A	B	C	D
Densidade da Massa 20°C ± 2°C	1,6 g/cm ³	1,6412 g/cm ³	1,6616 g/cm ³	1,6623g/cm ³	1,6092 g/cm ³	1,6037g/cm ³
Potencial Aparente	810 a 910 Cal/g	854 cal/g	843 cal/g	857 cal/g	856 cal/g	868 cal/g
Estabilidade Alemã a 120°C:						
Viragem	> 45 min.	140 min	140 min	140 min	120 min	120 min
Vapores	> 65 min.	170 min	170 min	170 min	150 min	150 min
Explosão	> 5 hora	> 5 horas	> 5 horas	> 5 horas	> 5 horas	> 5 horas
Bergman Junk a 120 °C	< 1,80 mL NO/g	1,45mL NO/g	1,54 mL NO/g	1,52mL NO/g	1,52mL NO/g	1,52mL NO/g
Armazenamento a 100 °C	≥ 3 Dia	>3 dias	>3 dias	>3 dias	>3 dias	>3dias

Tabela 29 - Identificação dos Fatores mais significativos para Velocidade de Queima

Fatores	Níveis	
	Baixo (-)	Alto (+)
A Proporção Sal de Pb / Sal de Cu	0,54	1,86
B Teor de Modificadores Balísticos	3,41	4,00

Segue abaixo o cálculo da variável reduzida VR da amostra Padrão da BD-109, representado na Figura 56

VR = Valor – Ponto Médio

$$\Delta/2$$

$$\Delta = 1,86 - 0,54 = 1,32$$

$$\Delta/2 = 0,66$$

Padrão BD 109:

$$\text{Fator A} = 1,25 \quad \text{VR} = \frac{1,25 - 1,2}{0,66} = 0,076$$

Padrão BD 109:

$$\text{Fator B} = 3,41 \quad \text{VR} = \frac{3,41 - 3,71}{0,3} = -1$$

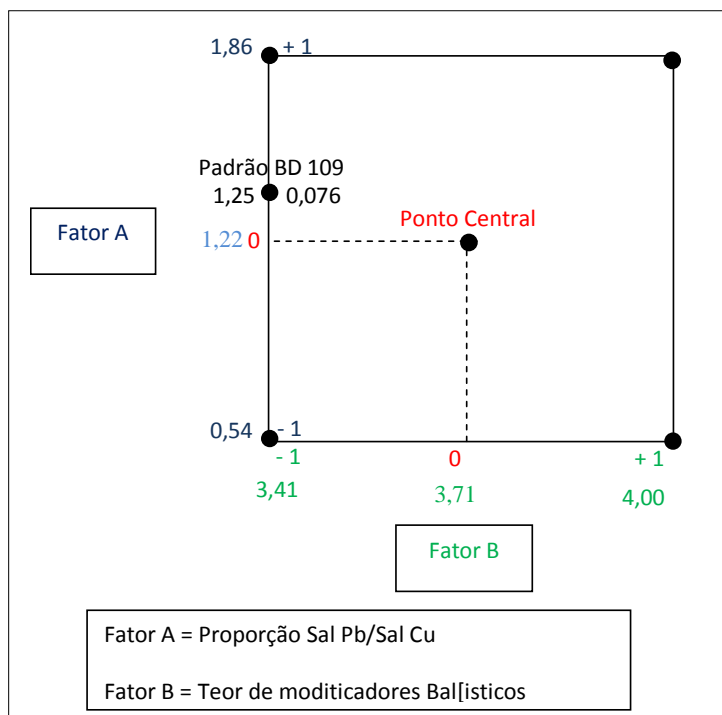


Figura 65 - Representação da variável reduzida VR do Padrão da Pólvora BD-109

Tabela 30 - Resultado dos ensaios mecânicos, químicos e balísticos – Variáveis respostas contínuas

Experimentos	Fator A	Fator B	Ensaio Mecânicos			Ensaio Químicos		Ensaio Balístico
			Elongação Máxima (%)	Resistência Máxima à Tração (Kgf/cm ²)	Densidade da Massa (g/cm ³)	Potencial Aparente (Cal/g)	Prova Bergman – Junk a 120° C (mL NO/g)	Velocidade de Queima na pressão de 105 bar a 20° C
1	-	-	32,60	64,34	1,6623	857	1,52	15,889
2	+	-	35,60	48,90	1,6616	843	1,54	16,574
3	-	+	33,64	75,80	1,6037	868	1,52	16,583
4	+	+	27,09	47,83	1,6092	856	1,52	16,528
5	0	0	25,60	89,74	1,5581	826	1,63	19,531
6	0	0	26,30	91,27	1,5375	818	1,63	19,633
7	0	0	23,90	91,58	1,5754	836	1,66	19,379
Padrão 1	+0,076	-	31,90	47,79	1,6412	854	1,45	18,867
Padrão 2	+0,076	-	29,30	70,58	1,6292	820	1,29	19,556

Conforme as respostas da tabela 25, e utilizando o Programa STATISTICA, nenhum dos efeitos dos fatores das interações foram significativos, ou seja, os testes $t_{\text{calculados}}$ foram < que os testes $t_{\text{críticos}}$ para 95% de confiança.

Portanto o modelo matemático preditivo para 2 fatores representado na equação 23:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 \dots\dots\dots (22)$$

não consegue reproduzir com confiabilidade necessária para que se possa extrair dos seus resultados, conclusões estatisticamente válidas.

A Tabela 26, mostra matriz experimental estudada com objetivo de verificar os efeitos dos fatores A (Proporção Sal Pb/Sal de Cu) e B (Teor de modificadores balísticos) no resultado final de velocidade de queima da pólvora BD 109.

Para verificar se os fatores acima descritos possuem algum efeito na velocidade de queima da pólvora em estudo, foi necessário calcular o desvio padrão, variância e erro experimental, conforme descrito na Tabela acima.

Tabela 31 - Matriz de experimentos utilizando os Fatores A e B.

Exp	Fator A	fator B	Velocidade de queima	Desvio padrão	Variância	erro
1	-	-	15,89	1,84	3,39	
2	+	-	16,57	1,16	1,34	
3	-	+	16,58	1,15	1,32	
4	+	+	16,53	1,20	1,45	
5	0	0	19,53	1,80	3,24	
6	0	0	19,63	1,90	3,62	
7	0	0	19,38	1,65	2,72	
média			17,73	10,70	2,44	1,56

Para calcular o erro experimental foram realizados os seguintes passos:

1- Cálculo do grau de liberdade:

Número de réplicas por experimento menos 1.

$$v = 2 \text{ (duplicatas)} - 1 = 1 \text{ (grau de liberdade para cálculo erro experimental)}$$

2- Cálculo da variância Global:

(variância global)

Sp^2 variância global

v_i grau de liberdade

Si^2 desvio padrão

$$Sp^2 = \frac{\sum v_i . Si^2}{\sum v_i}$$

3- Cálculo do erro experimental:

(Erro experimental)

Sp erro experimental

Sp^2 variância global

$$Sp = \sqrt{Sp^2}$$

4- Cálculo do teste de significância dos efeitos:

(Teste de significância)

$$t_{calc} = \frac{|efeto|}{Sp}$$

5- Cálculo do t calculado:

$$t_{calc} \geq t_{crítico}$$

Os efeitos são significantes, considera o modelo matemático da equação 23 e elimina os fatores que seu t calculado < t crítico.

6- Cálculo da Significância:

Com base nos valores da Tabela 31, foram calculados os valores para t calc. para cada um dos efeitos principais e de suas interações. O teste de significância são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 - Teste de significância para os efeitos:

Cálculo dos Efeitos		t calc	significância
EA	0,32	0,20	Não significativo
EB	0,32	0,21	Não significativo
EAB	-0,37	0,24	Não significativo
t crítico para 95% confiança	2,365		

Com os resultados obtidos para o t_{calc} . (Tabela 32) para cada fator, e comparado com o $t_{\text{crítico}}$ (retirado da tabela tstudent para um intervalo de 95% de confiança), conclui-se que o modelo matemático preditivo para dois fatores considerando o modelo fatorial completo 2^2 , de duas variáveis de dois níveis, representado na equação 27, não consegue reproduzir com a confiabilidade necessária para que possa extrair dos seus resultados, conclusões estatisticamente válidas.

$$y = \text{média geral} + E_A/2 A + E_B/2 B + E_{AB}/2 AB$$

$$y = 17,73 + 0,16 A + 0,16B - 0,185 AB \quad \dots(23)$$

Assim, não há relação entre os fatores de entrada com a velocidade de queima da BD 109, provavelmente por imperfeições no sistema de medição e/ou ruído de processo.

Utilizando os dados da tabela 30 no programa Minitab, para cálculo dos efeitos sobre alongação máxima, resistência máxima à tração, densidade da massa, potencial aparente, estabilidade química prova de Bergman-Junk e Velocidade de Queima, temos os seguintes resultados respectivamente abaixo descritos nas figuras e tabelas:

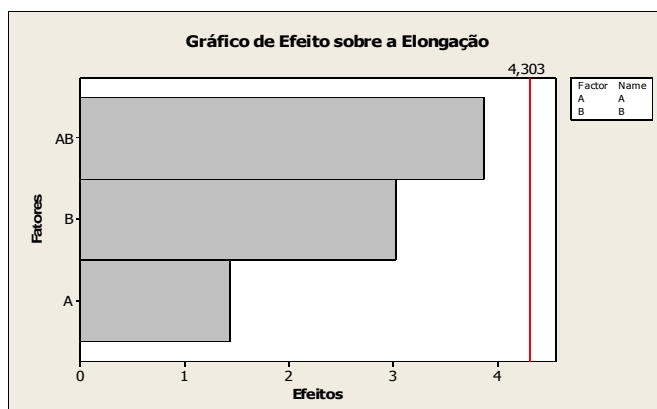


Figura 66: Gráfico de Efeito sobre a Elongação.

Tabela 33: Resultados de Estimativa dos efeitos na Elongação Máxima

Termos	Efeitos	Coef SE
	32.233	0.6171
A	-1.775	-0.888
B	-3.735	-1.868
A*B	-4.775	-2.388

$$\text{Equação Elongação: } Y = 32,233 - 0,888 A - 1,868 B - 2,388 AB \quad \dots(24)$$

Influencia dos fatores nas propriedades do propelente onde o fator A representa a relação entre a quantidade de sais modificadores balísticos estearato de chumbo e cromato de cobre, enquanto o fator B representa a concentração do total de modificador balístico, já o caso fator AB representa a influencia da ação integrada entre os fatores em uma propriedade específica do propelente.

Sendo assim, para propriedade mecânica elongação, a interação dos fatores AB é a que mais se evidencia, contribuindo negativamente nesta propriedade, portanto o aumento do teor de modificador balístico reduz o efeito da elongação da massa.~

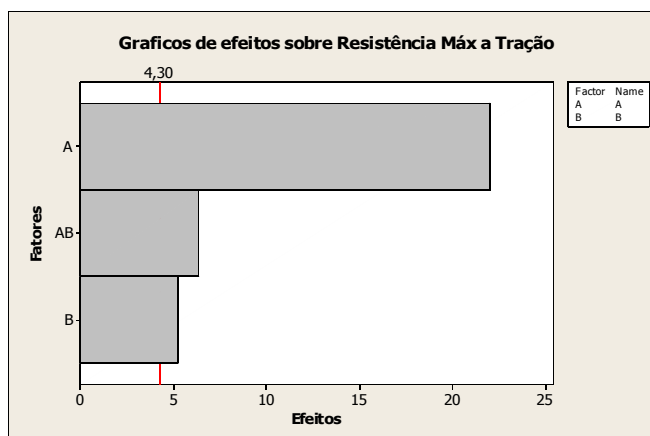


Figura 67: Gráfico de Efeito sobre a Resistência Máx. a Tração.

Tabela 34: Resultados de Estimativa dos efeitos na Resistência Máx. a Tração.

Termos	Efeitos	Coef SE
	59.22	0.4926
A	-21.71	-10.85
B	5.19	2.60
A*B	-6.27	-3.13

Equação Resistência Máx. a Tração: $Y = 59,22 - 10,85 A + 2,60 B - 3,13 AB$ (25)

Para o caso da resistência a tração o fator A se mostrou preponderante com contribuição negativa, ou seja, quanto maior a relação entre estearato de chumbo e cromato de cobre, menor será a resistência à tração.



Figura 68: Gráfico de Efeito sobre a Densidade de Massa.

Tabela 35: Resultados de Estimativa dos efeitos na Densidade de Massa.

Termos	Efeitos	Coef SE
	1.63420	0.009487
A	0.00240	0.00120
B	-0.05550	-0.02775
A*B	0.00310	0.00155

Equação Densidade de Massa: $Y = 1,6342 + 0,0012 A - 0,0277 B + 0,00155 AB$ (26)

Considerando o efeito sobre a densidade da massa, observamos que a influencia do fator B é preponderante sobre os demais, também negativamente, ou seja, quanto maior a concentração de modificadores balísticos, menor a densidade da massa.

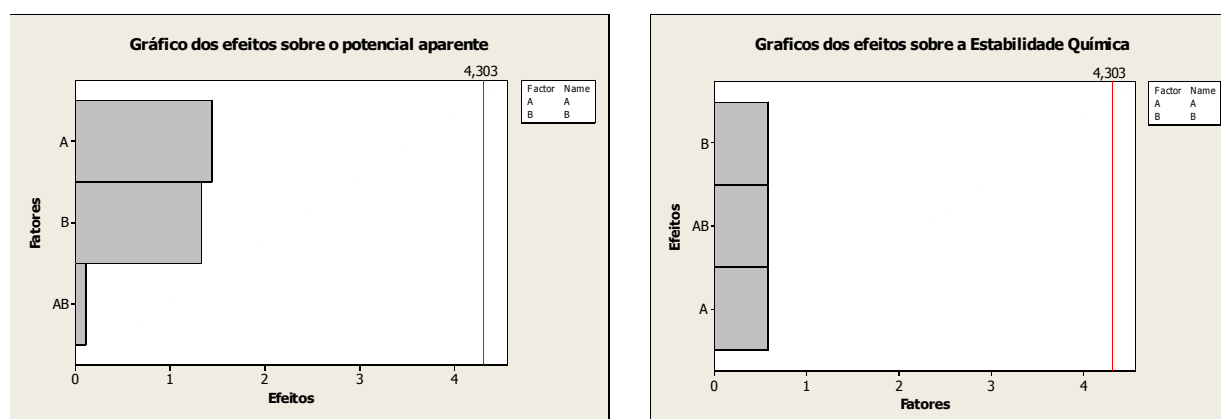


Figura 69: Gráfico de Efeito sobre o Potencial Aparente e Estabilidade Química.

Tabela 36: Resultados de Estimativa dos efeitos no Potencial Aparente.

Termos	Efeitos	Coef SE
	856.00	4.509
A	-13.00	-6.50
B	12.00	6.00
A*B	1.00	0.50

Equação Potencial Aparente: $Y = 856 - 6,5 A + 6,0 B + 0,5 AB$... (27)

Tabela 37: Resultados de Estimativa dos efeitos para a Estabilidade Química.

Termos	Efeitos	Coef SE
	1.52500	0.008660
A	0.01000	0.00500
B	-0.01000	-0.00500
A*B	-0.01000	-0.00500

Equação Estabilidade Química: $Y = 1,525 + 0,005 A - 0,005 B - 0,005 AB \dots(28)$

Para os casos de potencial aparente e estabilidade química, os fatores A, B e AB não apresentaram influencia, sendo assim, a presença de modificadores balísticos não interferiu nestas propriedades.

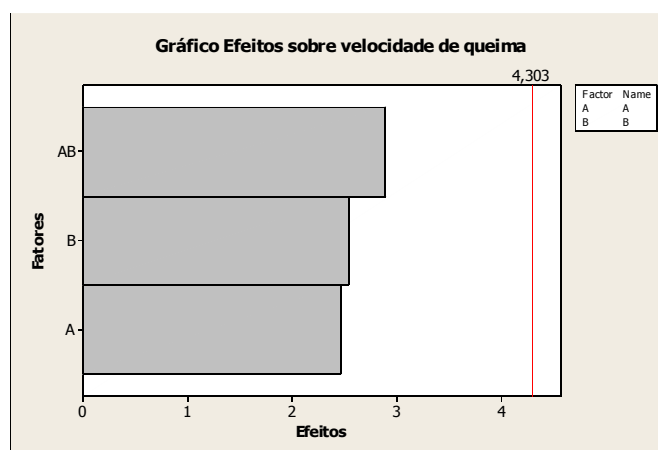


Figura 70: Gráfico de Efeito sobre a Velocidade de queima.

Tabela 38: Resultados de Estimativa dos efeitos na Velocidade de queima.

Termoa	Efeitos	Coef SE
	16.3935	0.06391
A	0.3150	0.1575
B	0.3240	0.1620
A*B	-0.3700	-0.1850

Equação Velocidade de queima: $Y = 16,3935 + 0,1575 A + 0,162 B - 0,185 AB \dots (29)$

No caso da velocidade de queima que é o objeto deste estudo, os fatores A e B como AB possuem influencia similar sobre a velocidade de queima, sendo o fator AB o que mais influencia. É interessante ressaltar que os fatores A e B influenciam de forma positiva, contudo a interação dos dois fatores é negativa,

sendo assim, pára uma otimização da composição um dos dois fatores deverá ser mantido baixo.

6. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados para os ensaios mecânicos e químicos estão em conformidade com as especificações técnicas do produto.

A resposta à velocidade de queima (teste balístico) não resultou em dados estatisticamente significativos.

O objetivo principal deste trabalho foi elaborar uma equação matemática, que representasse a relação entre os fatores (variáveis contínuas) escolhidos com a resposta definida.

Concluiu-se que através do estudo realizado com este planejamento, calculando os efeitos e suas interações é que as variáveis escolhidas não tiveram efeito significativo no resultado final, pois o “t” calculado para cada efeito foi menor que o “t” crítico para o intervalo de 95% de confiança.

Este trabalho se insere na Estratégia Braço Forte, prevista na Estratégia Nacional de Defesa (END), aprovada por meio do Decreto Nr 6.703, de 18 de dezembro de 2008, onde se enquadra o desenvolvimento de sistemas de armas que necessitam dos catalisadores em pesquisa neste trabalho, particularmente o Míssil superfície-superfície 1.2 e o Morteiro 120 mm com propulsão adicional (artilharia anti-aérea).

De outra forma, trata-se de gerar informações sobre os modificadores balísticos que podem ser aproveitadas em trabalhos futuros, voltados para a nacionalização de material estratégico, de consumo monitorado pelos países produtores e que depende de autorização do governo do País fornecedor para exportação.

Em termos técnicos, este trabalho, tendo em vista a aplicação do planejamento de experimentos, proporcionará melhores condições para a interpretação estatística dos resultados obtidos, agregando maior confiabilidade às pesquisas em andamento no âmbito do Sistema de Ciência e Tecnologia do Exército Brasileiro.

Fica como sugestões:

- Executar ensaios balísticos com maior rigor experimental e maior

número de re replicatas variando as pressões.

- Caso não haja modelo matemático com resultados significativos, revisar os ensaios com os outros fatores de entrada ou considerar este planejamento de experimentos como delineamento de misturas.

REFERÊNCIAS

A. J. BELLAMY, J. M. BELLERBY, M. H. SAMMOUR. Stabilizer reactions in cast double base rocket propellants. Part VII: Effect of lead-based ballistic modifiers on the reactions of propellant stabilizers during simulated aging of cast double base solid propellants. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 21, n.2, p. 85-89, April 1996. Article first published online: 4 OCT 2004.

APTE, S. e YANG, V. Unsteady flow evolution and combustion dynamics of homogeneous solid propellant in a rocket motor. **Combustion and flame**, v. 131, p. 110-131 (2002)

BARBOSA, ANTÔNIO C. P.; RAMOS, E. C.; MALIZIA, P. F. P. ; VILLELA, T. E. A. **Estudo Preliminar do mecanismo da queima de propelentes sólidos aplicados à pólvora base tripla utilizada no canhão Light Gun**. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2004(Projeto final de curso).

BARRÈRE, M.; WILLIAMS, F. A. Comparison of combustion instabilities found in various types of combustion chambers. In: SYMPOSIUM (INTERNATIONAL) ON COMBUSTION, 11., 1968 Pittsburgh. **Proceedings...** Pittsburgh: The Combustion Institute, 1969. p.169-181

Barrère, M. **Introduction to nonsteady burning and combustion stability**. New York: American Institute of Aeronautics and Astronautics Publication, 1992.

BOX, G.E.P.; WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function**. University of Wisconsin ,1993, Tec Report n 9.

BROWN, R. S.; CULICK, F.E.C.; ZINN, B. T., Experimental methods for combustion admittance measurements. In: Boggs, T. L. ; Zinn, B. (eds). **Experimental diagnostics in combustion of solids**. New York: American Institute of Aeronautics and Astronautics, v.63, p. 191-220, 1978. Progress in Astronautics and Aeronautics.

Brown, C. D. **Spacecraft propulsion**. Washington: AIAA, 1995. AIAA education series.

FIFER, R. A.; LANNON, J. A. Effect of pressure and some lead salts on the chemistry of solid propellant combustion. **Combustion and flame**, v. 24, p. 369-380, 1975.

GRAHAM, W. H. e NEIDERT, J. B. The mechanism of lead catalysis of double-base rocket propellant combustion: Super-rate burning and the plateau/mesa phenomena. **Combustion and flame** , v.95, p. 240-243,1993.

IMBEL. INDÚSTRIA DE MATERIAL BÉLICO DO BRASIL, norma: **1.M.11.N.164**. Ensaio de ABEL.

KUBOTA, N. et alii, The Mechanism of super – rater burning of catalyzed double base propellants, Office of Naval Research , national Technical Information Service, 1973

KUBOTA, N., et alii, **aerospace and mechanical Sciences** -, Guggenheim laboratories, 1973.

KUBOTA, N. Combustion characteristics of rocket propellants. Kuo, K.K. Summerfield, M (eds). **Fundamentals of solid –propellant combustion. Progress in Astronautics and Aeronautics**, v.90, p. 1-52, 1984.

Lengellé, G., Duterque J., Trubert J.F., Combustion of Solid Propellants, **Internal Aerodynamics in Solid Rocket Propulsion**, 2002.

M. H. SAMMOUR. Influence of chemical interaction of ballistic modifiers on the chemical stability of double base propellants. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**. v. 23, n. 5, p. 266-271, 1998.

MIL-STD-286C, Method 803.1.1, **Linear Burning Rate of Propellants (Strand Burner Method)**.

ARMAZENAMENTO, CONSERVAÇÃO, TRANSPORTE E DESTRUIÇÃO DE MUNIÇÕES, EXPLOSIVOS E ARTIFÍCIOS, Portaria nº107 EME, **MANUAL TÉCNICO T9-1903**, 1970.

MULAN, B. , ZHONGXING, J., **The effects of NO on the combustion process of double base propellants**,1980.

NAKKA, R. Richard Nakka's Experimental Rocketry Site. c2003 disponível em: <http://members.aol.com/ricnakk/static.html>, acessado em 2012.

NAKKA, R. Rocket Motor Static Testing. c2008 disponível em: <http://members.aol.com/ricnakk/static.html>, acessado em 2012.

NORBERT EISENREICH, THOMAS S. FISHER, GESA LANGER, STEFAN KELZENBERG, VOLKER WEISER. Burn rate models for gun propellants. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**. v. 27, n. 3, p.142-149, 2002.

NEB. NORMA DO EXÉRCITO BRASILEIRO. **NEB/T M-231**. Estabilidade química de pólvoras – prova alemã a 120 °C

NEB. NORMA DO EXÉRCITO BRASILEIRO. **NEB/T M-232**. Estabilidade química de pólvoras – prova de armazenamento.

NUNES, J. N. ; **Strand Burner : fundamentos e operação**. Piquete, Comando do Exército, 2009.(Apostila da Fábrica Presidente Vargas).

PRICE, E. W. Review of the combustion instability characteristics of solid propellants. In: Penner, S. S. **Advanced in tactical Rocket Propulsion**. cap. 5, 1968.

Price, E.W. Recent advances in solid propellant combustion instability. In: SYMPOSIUM (INTERNATIONAL) ON COMBUSTION, 12., 1969, Pittsburgh. **Proceedings...**Pittsburgh: [s.n], p.101-113, 1969.

PRICE, E.W. **Combustion instability in solid rocket motors**. Baltimore: Chemical Propulsion Information Agency Publication, v. 1, 1977.

ROBERT L.; GEISLER, R. A. ; FREDERICK JR., M. G. In: Historical overview and solid rocket motor fundamentals. Encyclopedia of Aerospace Engineering. Published Online: 15 DEC 2010.

ROGER A., VADIM B. . Mechanism of Propellant Combustion Submitted to a High Plasma Flux. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**. v. 23, n. 2, p. 118-121, 2008.

SAM S. S., GARY A. F. . Solid propulsion: ignition transients and combustion instability. **Encyclopedia of Aerospace Engineering**. 2010.

SCHROEDER, M. A. et. al. Condensed-phase during combustion of solid gun propellants. I. nitrate ester propellants. **Combustion and flame**, v 126, p. 1569-1576, 2001 .

SINGH H. ,RAO, K.R. K., **Platonization in Double-Base Rocket Propellants**, v. 15, n.11, 1977.

SINGH H., SHEKHAR H. , Problems associated with the combustion modeling of solid rocket propellants , **Armament R&D Establishment**, Pashan, 1978.

SINGH H. ,RAO, K.R. K., **Thermal decomposition studies of catalysed double base propellants**, v. 93, n. 2, Indian Acad. Sci. , 1984

SINGH, H., RAO, K. R. K. Mechanism of combustion of catalyzed double base propellants. **Combustion and flame**, v.71, p. 205-213, 2008.

SUTTON, G. P. **Rocket propulsion elements**: an introduction to the engineering of rockets. 10.th. , New York: John Wiley , p.456-473, 2002.

T'ien, J. S., Theoretical analysis of combustion instability. In: Kuo, K.K.; Summerfield, M. **Fundamentals of solid** –propellant combustion American. Washington: Institute of Aeronautics and Astronautics Publication, v.90, p.791-840, 1984.

The Merck Index, **an Enciclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**. 10.ed. Rahway, N.J., p.1792, p.2623, p.3728, p.6453, p.7688, p.7915, p.9407, 2007.

THOMAS L. J., JOANNA M. A. Solid Propulsion: Motor interior ballistics – modeling and design. In: **Encyclopedia of Engineering**, 2010.

TSENG, I. S.e YANG, V. Combustion of a double-base homogeneous propellant in a rocket motor. **Combustion and flame**, v.96, p. 325-342 ,1994.

VALENÇA, U. S.; Instruções para Funcionamento do 6º Grupo- 1ªParte, Piquete, Fábrica Presidente Vargas,1967, Apostila do Ministério do Exército .

VALENÇA, U. S.; Instruções para Funcionamento do 6º Grupo- 2ªParte, Piquete, Fábrica Presidente Vargas,1967, Apostila do Ministério do Exército .

WILLIAMS, F. A. **Combustion theory**. p.294-367, 2. ed. Menlo Park: Benjamin/Cummings, 1985.

YANG D., SONG H., LI S.. The interrelation between the thermal decomposition of lead salt and the platonization mechanism of double-base propellants. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**. v.23, n. 2, p. 77-81, 1998.

ZANOTTI, C. e GIULIANI, P. Pressure deflagration limit of solid rocket propellants: Experimental results. **Combustion and flame** , v. 98, p.35-45, 1994.

ZHANG, Ju, JACKSON, T. L. A model for erosive burning of homogeneous propellants. **Combustion and flame**, v.157, p. 397-407 ,2010.

ZINN, B.T. **Combustion instabilities**. São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 1998.