UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

EMMANUEL PÉRES DE ARAÚJO

Preparação e caracterização de compósitos à base de polietileno, parafina e
nitrato de amônio para aplicação em propulsão híbrida

Lorena

2019

EMMANUEL PÉRES DE ARAÚJO

Preparação e caracterização de compósitos à base de polietileno, parafina e nitrato de amônio para aplicação em propulsão híbrida

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-Graduação (Doutorado) em Engenharia de Materiais na Área de Concentração: Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Dr. Ricardo Vieira

Co-orientador: Dr. Leonardo Henrique Gouvêa

Versão Corrigida

Lorena

2019

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Araújo, Emmanuel Péres de

Preparação e caracterização de compósitos à base de polietileno, parafina e nitrato de amônio para aplicação em propulsão híbrida / Emmanuel Péres de Araújo; orientador Ricardo Vieira; co-orientador Leonardo Henrique Gouvêa - Versão Corrigida. - Lorena, 2019.
253 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2019

1. Propulsão híbrida. 2. Híbridos mistos. 3. Parafina. 4. Polietileno. 5. Projeto de experimentos. I. Título. II. Vieira, Ricardo, orient. III. Gouvêa, Leonardo Henrique, co-orient.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, particularmente aos meus avós Hélio (*in memoriam*) e Clara e à minha tia Lasthenia (*in memoriam*), cujo apoio, dedicação e exemplos foram e continuam a ser fundamentais em minha vida.

Agradeço ao meu orientador, Dr. Ricardo Vieira, pela disponibilidade, pelo estímulo à criatividade e à independência intelectual e pela confiança em mim depositada.

Agradeço ao meu co-orientador, Dr. Leonardo Henrique Gouvêa, por me apresentar ao mundo instigante da propulsão híbrida e pelas sugestões pertinentes.

Agradeço ao Dr. Leandro José Maschio por todo o apoio prestado ao longo deste trabalho, pelas discussões produtivas e, sobretudo, pela amizade com que me honrou.

Agradeço a todos os profissionais do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LABCP-INPE), cuja colaboração foi essencial para a realização desta Tese, especialmente à Dra. Adriana Maria da Silva, à Dra. Sayuri Okamoto e aos Srs Francisco Carlos Nogueira de Almeida e Francisco Carlos Nogueira de Almeida Júnior.

Agradeço ao Dr. Diego David Pinzon Moreno e ao Me. Alexandre Dutra Golanda pelo apoio imprescindível na execução dos ensaios termomecânicos.

Agradeço ao Exército Brasileiro pela oportunidade de cursar o doutorado na Escola de Engenharia de Lorena – USP.

Finalmente, agradeço a Deus por me permitir a dádiva de conviver, trabalhar e aprender na Terra.

RESUMO

ARAÚJO, E.P. Preparação e caracterização de compósitos à base de polietileno, parafina e nitrato de amônio para aplicação em propulsão híbrida. 2019. 253 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

A propulsão híbrida é caracterizada primariamente pela diferença de fases e separação física entre combustível e oxidante. Esta configuração implica em vantagens potenciais quando se consideram, simultaneamente, os critérios de segurança, simplicidade e desempenho. Entretanto, apesar de ser pesquisada em uma ampla gama de aplicações há várias décadas, a propulsão híbrida ainda não atingiu um nível de maturidade tecnológica comparável ao das propulsões sólida e líquida. Isto decorre, em última análise, da própria natureza fenomenológica da combustão em sistemas híbridos. Coerentemente, o estudo de diferentes formulações para os combustíveis é uma das principais vertentes na busca pela sua viabilização. Neste domínio, a composição de parafinas com polietilenos tem sido vislumbrada como uma solução de compromisso, capaz de prover, simultaneamente, desempenho propulsivo adequado e qualidades mecânicas compatíveis com aplicações exigentes. A termogravimetria, a calorimetria exploratória diferencial, a análise termomecânica e a viscosimetria vêm sendo aplicadas à elucidação das propriedades térmicas e reológicas destas composições binárias, cujos métodos de preparação têm sido descritos de maneira superficial. Paralelamente, os híbridos mistos, caracterizados pela incorporação de certa parcela de um oxidante cristalino à formulação do combustível, têm sido objeto de avaliações planejadas e analisadas no escopo da modelagem de misturas, uma das ferramentas do Projeto de Experimentos. Assim, este trabalho desenvolveu um método de preparação em escala laboratorial de formulações ternárias polietileno de baixa densidade-parafina macrocristalina-nitrato de amônio e aplicou as técnicas analíticas supracitadas, aliadas a uma metodologia experimental sistemática com fulcro na modelagem de misturas, à avaliação da viscosidade dinâmica, do coeficiente de expansão térmica e da entalpia de fusão das formulações produzidas. Na sequência, o método das desejabilidades foi utilizado para definir uma composição de compromisso, a qual foi fabricada e avaliada em experimento confirmatório. Este experimento evidenciou um balanceamento adequado entre os desempenhos térmico, reológico e termomecânico das formulações ternárias desenvolvidas e seu vínculo com o método de preparação adotado, apontando, em síntese, sua aplicabilidade potencial à propulsão híbrida de mísseis táticos antitarro.

Palavras-chave: Propulsão híbrida. Híbridos mistos. Parafina. Polietileno. Projeto de experimentos. Desejabilidade.

ABSTRACT

ARAÚJO, E.P. Preparation and characterization of polyethylene-paraffin-ammonium nitrate-based composites for application in hybrid propulsion. 2019. 253 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Hybrid propulsion is primarily characterized by the phase difference and physical segregation between fuel and oxidizer. This design offers potential advantages under the simultaneous perspective of safety, simplicity and performance. Although hybrid propulsion has been researched in a wide range of applications for various decades, it has not attained so far a technology readiness level comparable to those of solid and liquid systems. This ultimately stems from the very nature of combustion in hybrid systems. Coherently, the study of a number of fuel formulation alternatives is one of the major fields in the research efforts for turning hybrid propulsion technically feasible. In this domain, compositions between paraffins and polyethylenes have been considered as an attractive trade-off solution, capable of providing both an adequate propulsive performance and a mechanical behavior prone to match demanding applications. Thermogravimetry, differential scanning calorimetry, thermomechanical analysis and viscosimetry have been applied to the elucidation of their thermal and rheological properties, while the preparation methods applied to these binary compositions have been poorly described. At the same time, mixed hybrids, which incorporate a certain amount of a solid crystalline oxidizer to the fuel, have been studied under the mixture modelling principles, one of the Design of Experiments tools. Therefore, this work developed a laboratory scale production method compatible with low density polyethylene-macrocrystalline paraffin-ammonium nitrate ternary mixtures and applied the aforementioned analytical techniques, combined with a systematic experimental methodology based on mixtures modelling, to the assessment of the dynamic viscosity, the linear coefficient of thermal expansion and the enthalpy of fusion of the mixtures. Next, desirability was applied to define a balanced formulation, which was produced and assessed in the scope of a confirmatory experiment. This experiment revealed an adequate commitment among the thermal, rheological and thermomechanical behaviors of the developed ternary composites and their link to the production protocol, showing, in short, their potential feasibility to the hybrid propulsion of anti-tank tactical missiles.

Keywords: Hybrid propulsion. Mixed hybrids. Paraffin. Polyethylene. Design of Experiments. Desirability.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Configuração típica de um foguete químico híbrido.....	21
Figura 2 - Diferentes tipos de motores híbridos.	34
Figura 3 - Desempenho de propulsores químicos no plano $\rho \cdot I_{sp} - I_{sp}$	38
Figura 4 - Esquema da combustão na camada limite em um propulsor híbrido clássico.	41
Figura 5 - Míssil anticarro Javelin no primeiro estágio de voo.....	53
Figura 6 - Acionamento do segundo estágio da propulsão do MSS 1.2 AC a cerca de 7 m do tubo lançador.	54
Figura 7 - Instabilidade da camada líquida de combustível e mecanismo de arraste de gotículas.	69
Figura 8 - Queima de parafina pura com oxigênio gasoso em câmara de combustão.	70
Figura 9 - Taxa de regressão versus fluxo mássico de oxidante para diversos pares combustível – oxidante.	71
Figura 10 - Parafina residual recolhida em câmara de pós-combustão.	77
Figura 11 - Relação entre a taxa de regressão do compósito EVA - cera microcristalina e a sua viscosidade a 120°C.....	81
Figura 12 - Limite de resistência à tração versus o teor em massa de parafina nos compósitos.	89
Figura 13 - Termograma DSC no trecho da fusão para os compósitos PEBD–parafina e dos materiais puros.	91
Figura 14 - Termograma TGA dos compósitos PEBD–parafina e dos materiais puros.	91
Figura 15 - Taxas de regressão dos compósitos PEBD–parafina e dos materiais puros.	92
Figura 16 - Cenário ampliado para as taxas de regressão dos compósitos PEBD–parafina.	93
Figura 17 - Estrutura da onda de combustão de um propelente sólido compósito formulado com PBLH e NH_4NO_3	106
Figura 18 - Diagrama ternário para a formulação de combustíveis híbridos mistos.	109

Figura 19 - Incrementos obtidos na taxa de regressão de combustíveis híbridos mistos em relação ao PBLH puro.	110
Figura 20 - Matérias-primas para o preparo das composições.....	126
Figura 21 - Molde de Al e acessórios desmontados (esquerda), parcialmente montados (direita superior) e completamente montados (direita inferior).	127
Figura 22 - Primeiro disco (esquerda) e segundo disco (direita).	129
Figura 23 - Amostras para os ensaios termomecânicos: padrão de Al (esquerda), parafina pura (centro) e composição PEBD-Parafina-NH ₄ NO ₃ (direita).....	130
Figura 24 - Amostras para os ensaios térmicos: composições PEBD-Parafina-NH ₄ NO ₃	130
Figura 25 - Avaliação da viscosidade Brookfield da glicerina em condições-padrão (esquerda) e nas condições ajustadas (direita).	134
Figura 26 - Curvas I_{sp} teórico versus razão O/F para os combustíveis e oxidantes.	151
Figura 27 - Curvas $\rho \times I_{sp}$ teórico versus razão O/F para os combustíveis e oxidantes.	151
Figura 28 – I_{sp} teórico máximo obtido pelos combustíveis queimando com O ₂ gasoso e pelo propelente sólido base dupla.....	154
Figura 29 - $\rho \times I_{sp}$ teórico máximo obtido pelos combustíveis queimando com O ₂ gasoso e pelo propelente sólido base dupla.....	154
Figura 30 - Gráfico ternário para a região delineada no Planejamento Experimental 00.....	163
Figura 31 - Gráfico ternário para a região delineada no Planejamento Experimental 01.....	166
Figura 32 - Peças produzidas no Planejamento Experimental 01.	169
Figura 33 - Detalhes das peças Novo_5V_06, Novo_1V_02 e Novo_2V_01.	170
Figura 34 - Ensaio de ignição-extinção da peça Novo_3V_02.	171
Figura 35 - Gráfico ternário para a região delineada no Planejamento Experimental 02.....	174
Figura 36 - Diagrama de blocos do método de preparação das composições. ..	175
Figura 37 - Algumas das operações do método de preparação das composições.	176
Figura 38 - Peças produzidas no Planejamento Experimental 02.	177

Figura 39 - Discos obtidos a partir de algumas das peças do Planejamento Experimental 02.....	178
Figura 40 - Viscosidades dinâmicas correspondentes ao Planejamento Experimental 02.....	179
Figura 41 - Gráfico ternário para a região delineada no Planejamento Experimental 03.....	183
Figura 42 - Peças produzidas no Planejamento Experimental 03.....	184
Figura 43 - Peças New_9C(2)_00 (esquerda) e Nouv_9C(2)_00 (direita).	185
Figura 44 - Termograma TGA para as réplicas do centroide do Planejamento Experimental 03.....	186
Figura 45 - Termogramas DSC (acima) e TGA (abaixo) das posições radiais externa, média e interna da peça Nouv_9C(2)_00.....	187
Figura 46 - Discos obtidos a partir das peças do Planejamento Experimental 03 em ordem decrescente de homogeneidade macroscópica.....	190
Figura 47 - Termogramas DSC (acima) e TGA (abaixo) das posições radiais externa, média e interna da peça Nouv_5C(1)_00.....	192
Figura 48 - Termograma TGA das posições radiais externa, média e interna da peça Nouv_5C(1)_00 e materiais puros.	193
Figura 49 - Contrações volumétricas das peças do Planejamento Experimental 03.	198
Figura 50 - Termograma DSC das composições binárias PEBD608-parafina macrocristalina no trecho de resfriamento.	199
Figura 51 - ΔT_{picos} DSC cristalização de composições binárias PEBD608-parafina macrocristalina.....	200
Figura 52 - Entalpias de cristalização das composições binárias PEBD608-parafina macrocristalina obtidas no trecho de resfriamento.....	203
Figura 53 - Viscosidades dinâmicas correspondentes ao Planejamento Experimental 03.....	206
Figura 54 - Superfície de resposta ajustada às viscosidades dinâmicas a 130°C.	208
Figura 55 - Curvas de nível da superfície de resposta ajustada às viscosidades dinâmicas a 130°C.....	208
Figura 56 - Traços de respostas de Cox para a superfície de resposta ajustada às viscosidades dinâmicas a 130°C.....	209

Figura 57 - Curvas de deformação linear dos centroides do Planejamento Experimental 03.....	211
Figura 58 - Coeficientes lineares de expansão térmica (-30 a 30°C) obtidos no Planejamento Experimental 03.	212
Figura 59 - Superfície de resposta ajustada aos coeficientes lineares de expansão térmica (-30 a 30°C).	214
Figura 60 - Curvas de nível da superfície de resposta ajustada aos coeficientes lineares de expansão térmica (-30 a 30°C).....	214
Figura 61 - Traços de respostas de Cox para a superfície de resposta ajustada aos coeficientes lineares de expansão térmica (-30 a 30°C).....	215
Figura 62 - Termograma DSC no trecho da fusão para uma das réplicas do centroide do Planejamento Experimental 03.	217
Figura 63 - Entalpias de fusão obtidas no Planejamento Experimental 03.....	218
Figura 64 - Superfície de resposta ajustada às entalpias de fusão.	220
Figura 65 - Curvas de nível da superfície de resposta ajustada às entalpias de fusão.....	220
Figura 66 - Traços de respostas de Cox para a superfície de resposta ajustada às entalpias de fusão.....	221
Figura 67 - Gráficos para as desejabilidades individuais e composta obtidas na segunda otimização.....	226
Figura 68 - Peça obtida no experimento confirmatório.	227
Figura 69 - Disco obtido a partir da peça produzida no experimento confirmatório.	228
Figura 70 - Termogramas DSC (acima) e TGA (abaixo) das posições radiais externa, média e interna da peça produzida no experimento confirmatório.....	229
Figura 71 - Estimativas teóricas de $\rho \times I_{sp}$ para o Planejamento Experimental 03 e o experimento confirmatório.	232

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Desempenho teórico de propulsores químicos.	37
Tabela 2 - Comparação entre os mecanismos de combustão das propulsões sólida e híbrida clássica.	44
Tabela 3 - Dados comparativos entre os mísseis anticarro Javelin e MSS 1.2 AC.	55
Tabela 4 - Propriedades das parafinas macro e microcristalina.....	67
Tabela 5 - Taxas de regressão ajustadas para combustíveis poliméricos e parafínicos.....	72
Tabela 6 - Cristalinidades e temperaturas de fusão para polietilenos.....	83
Tabela 7 - Algumas propriedades de interesse dos polietilenos.	85
Tabela 8 - Coeficientes de expansão térmica linear dos compósitos PEBD-parafina e dos materiais puros.....	90
Tabela 9 - Comparação hierarquizada entre as taxas de regressão de polímeros puros e combustíveis à base de parafina.....	94
Tabela 10 - Cristalinidades, entalpias e temperaturas de fusão dos polietilenos e do polipropileno isotático.....	95
Tabela 11 - Composição e desempenho típico de um gerador de gases formulado com NH_4NO_3	103
Tabela 12 - Alguns dados comparativos entre os oxidantes cristalinos NH_4ClO_4 e NH_4NO_3	105
Tabela 13 - Transições de fase do NH_4NO_3	113
Tabela 14 - Efeitos relativos e absolutos das principais abordagens técnicas para incremento da taxa de regressão.....	115
Tabela 15 - Prováveis interfaces entre requisitos de combustíveis híbridos e os itens da mistura ternária proposta.	119
Tabela 16 - Matérias-primas para o preparo das composições.	122
Tabela 17 - Distribuição granulométrica do NH_4NO_3 <i>in natura</i>	124
Tabela 18 - Distribuição granulométrica do NH_4NO_3 moído.....	124
Tabela 19 - Sequência de operações para o pré-tratamento do NH_4NO_3 analítico.	125

Tabela 20 - Parâmetros dos ensaios térmicos ajustados para o equipamento STA449F3.....	137
Tabela 21 - Verificação das respostas da termobalança do STA449F3.	140
Tabela 22 - Materiais para a calibração da temperatura e da entalpia do STA449F3.	141
Tabela 23 - Resultados da calibração de temperatura e entalpia do STA449F3.	142
Tabela 24 - Parâmetros dos ensaios termomecânicos ajustados para o equipamento DMA242E.....	144
Tabela 25 - Combustíveis e oxidantes selecionados para as estimativas teóricas iniciais.	148
Tabela 26 - Dados para os combustíveis e oxidantes.	150
Tabela 27 - Propelente sólido base dupla para comparações com os sistemas híbridos.	153
Tabela 28 - Levantamento inicial de variáveis para a preparação das composições em escala laboratorial.....	159
Tabela 29 - Limites adotados no Planejamento Experimental 00.....	162
Tabela 30 - Formulação dos experimentos no Planejamento Experimental 00..	163
Tabela 31 - Limites adotados no Planejamento Experimental 01.....	165
Tabela 32 - Formulação dos experimentos no Planejamento Experimental 01..	166
Tabela 33 - Vértices do Planejamento Experimental 01.	167
Tabela 34 - Avaliação geral das peças produzidas no Planejamento Experimental 01.....	171
Tabela 35 - Limites adotados no Planejamento Experimental 02.	173
Tabela 36 - Formulação dos experimentos no Planejamento Experimental 02..	173
Tabela 37 - Avaliação geral das peças produzidas no Planejamento Experimental 02.....	180
Tabela 38 - Limites adotados no Planejamento Experimental 03.....	182
Tabela 39 - Formulação dos experimentos no Planejamento Experimental 03..	183
Tabela 40 - Alguns dados quantitativos para as posições radiais externa, média e interna da peça Nouv_9C(2)_00.....	188
Tabela 41 - Algumas temperaturas de <i>onset</i> e <i>offset</i> para a decomposição térmica de materiais puros e composições.	195
Tabela 42 - Dados dimensionais das peças do Planejamento Experimental 03.	196

Tabela 43 - Análise da variância para o modelo linear ajustado às viscosidades dinâmicas a 130°C obtidas no Planejamento Experimental 03.....	207
Tabela 44 - Análise da variância para modelo quadrático reduzido ajustado aos coeficientes lineares de expansão térmica (-30 a 30°C) obtidos no Planejamento Experimental 03.	213
Tabela 45 – Análise da variância para o modelo quadrático reduzido ajustado às entalpias de fusão obtidas no Planejamento Experimental 03.....	219
Tabela 46 - Parâmetros definidos para a primeira otimização segundo o método das desejabilidades.....	224
Tabela 47 - Resultados da primeira otimização realizada por meio do método das desejabilidades.	224
Tabela 48 - Parâmetros definidos para a segunda otimização por meio do método das desejabilidades.....	225
Tabela 49 - Resultados da segunda otimização realizada por meio do método das desejabilidades.	225
Tabela 50 - Alguns dados quantitativos para as posições radiais externa, média e interna do experimento confirmatório.....	230
Tabela 51 - Respostas teóricas e experimentais para o experimento confirmatório.	231

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Anticarro
AN	<i>Ammonium Nitrate</i>
AP	<i>Ammonium Perchlorate</i>
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analyzer</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EVA	Etileno Vinil Acetato
GOx	Oxigênio Gasoso
LCTE	<i>Linear Coefficient of Thermal Expansion</i>
LOx	Oxigênio Líquido
MFI	<i>Melt Flow Index</i>
MSS	Míssil Superfície-Superfície
PBLH	Polibutadieno Líquido Hidroxilado
PEAD	Polietileno da Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	Polietileno Linear de Baixa Densidade
PMMA	Polimetacrilato de Metila
PSAN	<i>Phase Stabilized Ammonium Nitrate</i>
SEBS	<i>Styrene Ethylene Butylene Styrene Copolymer</i>
STA	<i>Simultaneous Thermal Analyzer</i>
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i>
TMA	<i>Thermomechanical Analysis</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	Considerações iniciais	21
1.2	Motivação	27
1.3	Objetivos.....	29
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
2.1	Fundamentos de sistemas propulsivos químicos	31
2.2	Propulsão híbrida.....	33
2.2.1	Fundamentos da propulsão híbrida.....	33
2.2.2	Breve histórico da propulsão híbrida	39
2.2.3	Modelagem da combustão em sistemas híbridos clássicos	41
2.2.4	Vantagens e desvantagens da propulsão híbrida	47
2.2.5	Aplicação da propulsão híbrida a mísseis táticos.....	51
2.2.6	Abordagens para a viabilização da propulsão híbrida.....	62
2.3	Panorama geral e proposta de trabalho.....	114
3	MATERIAIS E MÉTODOS	122
3.1	Preparação das composições	122
3.2	Caracterização das composições	129
3.2.1	Preparação das amostras para as caracterizações.....	129
3.2.2	Ensaio reológico.....	131
3.2.3	Ensaio térmico.....	136
3.2.4	Ensaio termomecânico	143
3.2.5	Avaliação preliminar da capacidade de ignição e extinção.....	145
3.3	Estimativas teóricas e análises estatísticas	146
3.4	Definição da pressão de câmara e dos combustíveis e oxidantes para as estimativas teóricas iniciais	146

3.5	Estimativas teóricas iniciais do desempenho termoquímico	148
3.6	Estimativas teóricas do desempenho termoquímico das composições de interesse.....	155
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	157
4.1	Desenvolvimento do método de preparação das composições	157
4.1.1	Definição inicial da região experimental.....	161
4.1.2	Primeira restrição da região experimental.....	165
4.1.3	Segunda restrição da região experimental.....	172
4.1.4	Terceira restrição da região experimental	181
4.2	Ensaio reológico – avaliação da viscosidade dinâmica.....	206
4.3	Ensaio termomecânico	211
4.4	Ensaio térmico – entalpia de fusão.....	216
4.5	Experimento confirmatório	223
5	CONCLUSÕES	234
6	PERSPECTIVAS E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE.....	237
	REFERÊNCIAS	238

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

A propulsão híbrida é caracterizada primariamente pela diferença de fases e separação física entre combustível e oxidante. Uma definição rigorosa estabelece a propulsão híbrida como uma classe de propulsão química a bipropelentes em que um dos propelentes é armazenado no estado líquido e o outro no estado sólido (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

A Figura 1 ilustra o esquema da propulsão híbrida clássica, em que o combustível no estado sólido é acomodado na própria câmara de combustão, enquanto o oxidante, no estado líquido (ou gasoso) é armazenado em recipiente separado, sendo injetado na câmara de combustão apenas no momento do acionamento e ignição do sistema.

Figura 1 - Configuração típica de um foguete químico híbrido.

Fonte: Adaptado de (ALTMAN; HOLZMAN, 2007)

Esta configuração implica em vantagens potenciais em relação a suas contrapartes sólida e líquida bipropelente, quando se consideram, simultaneamente, os critérios de segurança, simplicidade e desempenho (CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010; KARABEYOGLU *et al.*, 2011; PASTRONE, 2012).

O ganho em segurança é obtido mediante a segregação física entre combustível e oxidante, associada às fases distintas em que ambos se encontram. Esta

configuração dificulta a queima acidental do motor e possibilita a interrupção do seu funcionamento na ocorrência de alguma anomalia, recurso que pode ser crítico no caso de missões tripuladas. Neste sentido, o acidente do ônibus espacial *Challenger*, em 1986, provocado por uma falha na vedação entre os segmentos de um dos *boosters* a propelente sólido (WRIGHT, 2002), ensejou avaliações patrocinadas pela NASA quanto à aplicabilidade da propulsão híbrida ao primeiro estágio daqueles veículos lançadores (ALTMAN; HOLZMAN, 2007).

O requisito de segurança tem ganhado especial relevo nas aplicações militares, nas quais se buscam sistemas de armas que não sejam acionados por estímulos indesejados, mas de ocorrência plausível durante o seu ciclo de vida, como o impacto de projéteis, o aquecimento rápido ou lento e a detonação por simpatia ou por projeção de cargas moldadas (BAKER, 2017; SUTTON; BIBLARZ, 2017). A obtenção de sistemas capazes de funcionar adequadamente apenas quando acionados pelo operador, denominados de “munições insensíveis”, tem ensejado pesquisas teóricas e aplicadas, abrangendo tanto as cargas explosivas como os propelentes, particularmente nos países que compõem a Organização do Tratado do Atlântico Norte (BAKER, 2017; UNITED STATES OF AMERICA DEPARTMENT OF DEFENSE, 2011).

A simplicidade é atingida, em relação à propulsão líquida, pelo fato de que apenas um dos elementos estará na fase líquida ou gasosa, ou seja, a princípio reduz-se pela metade a estrutura necessária para armazenar e movimentar o oxidante (propulsão híbrida clássica) ou o combustível (propulsão híbrida reversa) até a câmara de combustão, em que o outro elemento estará armazenado.

Quanto ao desempenho, elegendo o impulso específico (I_{sp}) como figura de mérito, entendido como o quociente do empuxo gerado pelo peso de propelente ejetado por unidade de tempo (SUTTON; BIBLARZ, 2017), verifica-se que a propulsão híbrida usualmente é superior à propulsão sólida e inferior à líquida. Sob o prisma do produto da massa específica do propelente (ρ) pelo I_{sp} , $\rho \times I_{sp}$, o qual indica a densidade energética do sistema propulsivo, tem-se que a propulsão híbrida é superior à propulsão líquida, mas inferior à sólida (KARABEYOGLU *et al.*, 2011).

É preciso considerar outra vantagem potencial da propulsão híbrida em comparação às propulsões sólida e líquida, qual seja, a adequação à saúde humana e ao meio-ambiente. Diferentemente dos propelentes sólidos, cujas formulações consagradas contemplam, via de regra, a utilização de percloratos e/ou de óxidos ou sais orgânicos de cobre e chumbo, os quais geram gases de exaustão tóxicos e/ou corrosivos (KUBOTA, 2002a, 2002b; SUTTON; BIBLARZ, 2017), a propulsão híbrida prescinde destes aditivos, o que permite obter exaustões com menor potencial agressivo. Consideração análoga pode ser feita quanto à propulsão líquida a bipropelentes, que tem utilizado oxidantes como o tetróxido de nitrogênio (N_2O_4) e combustíveis como a hidrazina (N_2H_4) e seus derivados, reconhecidamente tóxicos e cancerígenos (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

A preocupação com os reflexos sobre a saúde humana e sobre o meio-ambiente dos materiais utilizados na formulação de propelentes tem ganhado importância, constituindo uma linha de pesquisas denominada “*Green Propellants*” (BRINCK, 2014). Interessante notar também que esta preocupação abrange todo o ciclo de vida do sistema propulsivo, desde a obtenção e manipulação das matérias-primas, passando pela fabricação, transporte, armazenamento, utilização e disposição, não estando, portanto, meramente restrita à toxicidade dos gases de exaustão (BÖHNLEIN-MAUSS; KRÖBER, 2017).

À luz destas avaliações comparativas preliminares, a literatura menciona, dentre as aplicações potenciais da propulsão híbrida (ALTMAN; HOLZMAN, 2007):

- a) foguetes de sondagem, campo em que a propulsão híbrida tem encontrado considerável aceitação tanto na comunidade acadêmica como em grupos amadores dedicados à experimentação com foguetes (KOBALD *et al.*, 2018; OKNINSKI, 2018);
- b) geradores de gases quentes, pobres ou ricos em combustível, estudados para utilização em sistemas aspirados como *ramjets* e *scramjets* (LEE; LEE, 2017a, 2017b);
- c) engenhos espaciais, particularmente na etapa de inserção em órbita, devido às possibilidades de variação (modulação) do empuxo e de interrupções e retomadas do funcionamento do motor (CHANDLER *et al.*, 2011; JENS *et al.*, 2018; MCKNIGHT *et al.*, 2015);

- d) mísseis táticos, particularmente naqueles em que a missão requer duas fases distintas de operação, a saber, aceleração (lançamento) e cruzeiro (voo até o alvo), para as quais a possibilidade de modulação do empuxo, associada à propulsão híbrida, é bastante desejável (AUSTIN JR. *et al.*, 2010; KUO; CHIAVERINI, 2007; MAZZETTI; MEROTTO; PINARELLO, 2016; VICKLAND, 1967).

Apesar das vantagens e das aplicações potenciais elencadas e a despeito de ser conhecida e pesquisada desde a década de 1930, a propulsão híbrida ainda não logrou atingir um nível de maturidade tecnológica comparável ao das propulsões sólida e líquida (KARABEYOGLU *et al.*, 2011; KUO; CHIAVERINI, 2007; LECCESE; CAVALLINI; PIZZARELLI, 2019). O relativo atraso do desenvolvimento tecnológico da propulsão híbrida em relação às demais pode ser explicado por uma série de fatores, dentre os quais é possível destacar:

- a) a própria natureza fenomenológica da combustão em sistemas híbridos, a qual difere dos fenômenos verificados na propulsão sólida (chamas pré-misturadas ou intermediárias entre difusivas e pré-misturadas) e na propulsão líquida a bipropelente (chamas difusivas) (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; KUO; CHIAVERINI, 2007);
- b) as baixas taxas de regressão dos polímeros usualmente aplicados como combustíveis em motores híbridos (RISHA *et al.*, 2007);
- c) o comprometimento da eficiência de combustão e a degradação das qualidades mecânicas associados à utilização da parafina pura como combustível, apesar de suas taxas de regressão reconhecidamente superiores às dos combustíveis híbridos tradicionais (VEALE *et al.*, 2017);
- d) a elevada maturidade tecnológica (FRANÇA JUNIOR; GALDINO, 2019) das propulsões sólida e líquida, a qual se traduz em desempenho confiável e robusto numa variada gama de aplicações civis e militares, com décadas de pesquisas aplicadas embasando novos avanços, como se verificou recentemente nos testes bem-sucedidos do lançador *Falcon Heavy* pela empresa norte-americana *SpaceX* (SPACE X, 2013, 2018; SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Diversas abordagens têm sido estudadas para viabilizar tecnicamente a propulsão híbrida, entre as quais é possível citar:

- a) a adoção de blocos combustíveis com múltiplos canais para o escoamento do oxidante, de sorte a aumentar a área exposta à queima e por consequência a vazão mássica de combustível (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; PASTRONE, 2012; VEALE *et al.*, 2017);
- b) a utilização de injetores que induzam um padrão centrífugo ao escoamento do oxidante pelo canal do combustível, o que tende a incrementar sua taxa de regressão em virtude do maior fluxo de calor da zona de chama para a superfície do combustível, observada nestas condições (HITT; FREDERICK JR., 2017; PASTRONE, 2012);
- c) o emprego de parafinas puras como combustíveis, conforme sugerido pelos trabalhos de Karabeyoglu *et al.*, em função do considerável aumento da taxa de regressão em relação aos polímeros tradicionalmente empregados como combustíveis em sistemas híbridos (KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL, 2002);
- d) a preparação de composições entre polímeros clássicos como o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) ou os polietilenos e as parafinas, de sorte a obter um equilíbrio entre qualidades mecânicas e taxas de regressão aceitáveis (CARDOSO *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2015; MCCULLEY, 2012).

A composição de parafinas com polímeros tem sido vislumbrada como uma solução de compromisso entre a integridade estrutural frente a solicitações termomecânicas e taxas de regressão aceitáveis. Embora o PBLH e outros polímeros venham recebendo considerável atenção, os polietilenos parecem promissores não só em função de sua compatibilidade química com as parafinas, mas, sobretudo, porque se beneficiam do cabedal de resultados experimentais acumulados nas pesquisas em torno dos materiais de mudança de fase. Estes são materiais capazes de absorver, armazenar e liberar quantidades consideráveis de energia, na forma de calor latente, num intervalo bem definido de mudança de fase (RAJAGANESH, 2013).

Estes resultados sugerem que a termogravimetria, a calorimetria exploratória diferencial, a análise termomecânica e a viscosimetria são ferramentas analíticas

bastante úteis na elucidação da estrutura e das propriedades térmicas e reológicas das composições polietilenos-parafinas, estas últimas particularmente relevantes à luz da teoria da combustão da camada líquida híbrida (KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL, 2002). Estes estudos também sugerem que composições à base de polietileno de baixa densidade (PEBD) e de parafina macrocristalina têm potencial para aplicação como combustíveis em motores híbridos, não apenas em função de sua compatibilidade química, mas principalmente porque ambos são capazes de formar uma camada hidrodinamicamente instável de combustível fundido (KIM *et al.*, 2010, 2015; KIM; MOON; KIM, 2015). Neste contexto, ao contrário do que se verifica em combustíveis formulados apenas com parafinas, o método de preparação destas composições e seus possíveis vínculos com os materiais utilizados e com seu desempenho não têm recebido a necessária atenção (KRUPA; LUYT, 2001a; PISCITELLI *et al.*, 2015; SACCONI *et al.*, 2015; STOBBER *et al.*, 2019).

Paralelamente, os híbridos mistos, caracterizados pela incorporação de certa parcela de um oxidante cristalino à formulação do combustível (KUO; CHIAVERINI, 2007), não têm despertado tanto interesse quanto a utilização de aditivos metálicos, talvez por receio quanto ao comprometimento da segurança decorrente da definição estrita da propulsão híbrida, embora já tenham se provado capazes de realçar satisfatoriamente as taxas de regressão do PBLH, mediante incorporação de cerca de 20 a 30% em peso de perclorato de amônio (FREDERICK, JR. *et al.*, 2005, 2007). As crescentes preocupações quanto à saúde humana e ao meio-ambiente, somadas a considerações específicas de aplicações militares, como a indesejável formação de plumas visíveis, poderiam motivar a substituição do perclorato de amônio pelo nitrato de amônio (FORSYTH, 2016; JOS; MATHEW, 2017; KUBOTA, 2002c).

Também parece lícito afirmar que os estudos experimentais no domínio da propulsão híbrida tem se fundamentado extensivamente na avaliação da taxa de regressão, um ensaio destrutivo que, além de agregar custos ao desenvolvimento de sistemas híbridos, está sujeito a efeitos de escala e a uma gama de variáveis que, possivelmente, dificultam ou até mesmo impedem sua padronização, o que, por sua vez, torna arriscada a comparação entre resultados oriundos de diferentes estudos (JENS *et al.*, 2018; PASTRONE, 2012; VEALE *et al.*, 2017). Neste sentido,

as técnicas analíticas mencionadas anteriormente podem gerar subsídios interessantes para a seleção preliminar de formulações de combustíveis, com fundamento em suas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas (EVANS; KARABEYOGLU, 2017; KIM *et al.*, 2015; KIM; MOON; KIM, 2015; KOBALD *et al.*, 2017; KRUPA; MIKOVÁ; LUYT, 2007).

Por outro lado, a utilização de ferramentas no campo do Planejamento de Experimentos, especificamente a modelagem de misturas (CORNELL, 1990; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010), nos estudos acerca dos híbridos mistos, além de agregar uma desejável sistematização experimental, pode tornar a interpretação dos seus resultados muito mais confiável em relação a outros trabalhos (FREDERICK, JR. *et al.*, 2007; FREDERICK; WHITEHEAD, 2009).

Em síntese, a composição ternária PEBD-parafina macrocristalina-nitrato de amônio parece ter potencial para prover, simultaneamente, incremento na taxa de regressão do PEBD puro, suporte estrutural adequado à parafina e densidade energética, qualidades necessárias a um combustível que possa ter sua aplicação cogitada em motores híbridos para aplicações militares.

1.2 Motivação

O Plano Estratégico do Exército para o período 2016 a 2019 elenca, em seu Anexo A – Plano de Obtenção de Capacidades Materiais, a área de pesquisa em mísseis e defesa antimísseis, particularmente a linha de pesquisa em propelentes e explosivos, como primeira prioridade no rol de projetos de desenvolvimento de Produtos de Defesa. Também estão incluídas neste rol as áreas de pesquisa de novos materiais para uso militar, de tecnologias furtivas, de propelentes e iniciadores ambientalmente seguros (*Green Ammunition*) e de munições *lead-free* (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2017).

O referido Plano vai além, incluindo o míssil superfície-superfície 1.2 anticarro (MSS 1.2 AC) na relação de projetos prioritários para a Força Terrestre (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2017). Trata-se de um sistema de armas portátil, concebido para

emprego anticarro, ou seja, contra veículos de combate, por tropas de infantaria, com alcances de 500 a 2000 m. Seu desenvolvimento teve início na década de 1980 (BASTOS, 2012), com a aprovação do protótipo pelo Exército Brasileiro tendo ocorrido em 2008 (COMANDO LOGÍSTICO, 2009; ESTADO-MAIOR DO EXÉRCITO, 2008). Encontra-se atualmente em fase de operação e avaliação técnico-operacional para a viabilização de lotes piloto de encomendas pelas Forças Armadas Brasileiras e/ou para exportação (ESCRITÓRIO DE PROJETOS DO EXÉRCITO BRASILEIRO, 2018).

Seu conjunto propulsor é formado por dois estágios a propelente sólido, sendo o primeiro utilizado para ejetar o míssil do seu container lançador, queimando completamente no interior do tubo, e o segundo, acionado alguns segundos após a ejeção do míssil, provê a trajetória de cruzeiro até o alvo designado pelo atirador (ARAÚJO; SIGNORINI, 2009; CENTRO TECNOLÓGICO DO EXÉRCITO, 2015a, 2015b; COSTA, 2000).

A propulsão sólida, ora utilizada neste míssil e em outros engenhos análogos, como o míssil anticarro norte-americano Javelin, emprega materiais contendo metais pesados, elementos halogenados e/ou espécies orgânicas nocivas, que podem afetar negativamente seu ciclo de vida (COSTA, 2000; SUTTON; BIBLARZ, 2017; UNITED STATES ARMY INFANTRY SCHOOL, 2008).

Neste sentido, as vantagens potenciais da propulsão híbrida parecem suficientemente atrativas, sobretudo no que tange à segurança e à adequação à saúde humana e ao meio-ambiente, para justificar um estudo de caráter preliminar quanto à sua aplicabilidade a um sistema de armas tático como um míssil anticarro (KUO; CHIAVERINI, 2007; MAZZETTI; MEROTTO; PINARELLO, 2016; PAL; KUMAR; LI, 2019).

Assim, este trabalho se propôs a explorar as potencialidades de técnicas analíticas como a termogravimetria, a calorimetria exploratória diferencial, a análise termomecânica e a viscosimetria, avaliando as respostas experimentais das composições ternárias PEBD–parafina macrocristalina–nitrato de amônio em termos de:

- a) viscosidade dinâmica do combustível fundido, a qual deve ser minimizada, segundo a teoria da camada líquida hidrodinamicamente instável, de modo que o arraste de gotículas seja favorecido;
- b) coeficiente linear de expansão térmica, o qual deve se comportar, idealmente, em relativa proximidade ao perfil da parafina pura, para atender satisfatoriamente às exigências termomecânicas a que o bloco combustível pode estar sujeito durante seu ciclo de vida, particularmente pela aplicação de choques térmicos;
- c) entalpia de fusão do combustível, h_{fus} , a qual deve ser minimizada sob atmosfera parcialmente oxidativa.

No âmbito dos ensaios térmicos, também foram avaliados qualitativamente os perfis de decomposição térmica das formulações e as miscibilidades entre o PEBD e a parafina macrocristalina, ambos sob atmosfera parcialmente oxidativa. Estas últimas foram quantificadas por meio dos deslocamentos das temperaturas dos picos destes itens na etapa de cristalização.

1.3 Objetivos

Este trabalho aplicou as técnicas analíticas supracitadas, aliadas a uma metodologia experimental sistemática com fulcro na modelagem de misturas, como ferramentas para a seleção preliminar de formulações para combustíveis potencialmente utilizáveis na propulsão híbrida de mísseis táticos anticarro como o MSS 1.2 AC. Para tanto, os seguintes objetivos foram definidos:

- a) desenvolver um método de fabricação de composições ternárias PEBD–parafina macrocristalina–nitrato de amônio em escala laboratorial, capaz de produzir amostras dimensionalmente regulares, ou seja, isentas de grandes defeitos estruturais, e macroscopicamente homogêneas;
- b) avaliar as respostas experimentais das composições produzidas segundo o método delineado no subitem anterior em ensaios térmicos, reológicos e termomecânicos;

- c) ajustar modelos a estas respostas, verificar sua qualidade e identificar uma formulação de compromisso entre elas;
- d) conduzir experimento confirmatório com a formulação de compromisso, avaliando as novas respostas obtidas e comparando-as às respectivas previsões teóricas geradas pelos modelos ajustados.

A abordagem delineada neste estudo não foi identificada em nenhum dos trabalhos publicados na literatura aberta examinados pelo autor e tem o potencial de trazer alguma contribuição para a elevação do nível de maturidade tecnológica da propulsão híbrida no domínio das aplicações militares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fundamentos de sistemas propulsivos químicos

Propulsão, num sentido amplo, é o ato de alterar o estado de movimento ou repouso de um corpo. Sistemas propulsivos geram a força capaz de mover corpos inicialmente em repouso ou de alterar a velocidade e/ou de superar resistências quando um corpo se encontra em movimento imerso em um fluido. Na propulsão a jato, a ejeção de matéria é a responsável pelas alterações no movimento ou repouso do corpo (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Propulsão a foguetes é uma classe de propulsão a jato que produz empuxo mediante a ejeção de matéria acumulada, denominada propelente. Propulsão a dutos é uma classe de propulsão a jato que utiliza principalmente o meio circundante como fluido de trabalho, associado a propelentes estocados, sendo, por esse motivo, muitas vezes denominada de “propulsão aspirada” (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

A fonte de energia mais utilizada na propulsão a foguetes é a energia química armazenada nos propelentes e liberada por meio de reações de combustão ou por decomposição térmica ou catalítica. Outras fontes de energia, como a nuclear, a elétrica e a solar também têm sido objeto de pesquisas. Contudo, a energia química, historicamente a primeira a ser explorada para fins propulsivos, continua a ser a mais largamente empregada (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

No campo da propulsão química, foram desenvolvidas e aplicadas até o momento três vertentes, classificadas segundo o estado físico em que se encontram combustível(is) e oxidante(s). É preciso destacar que todas elas são fundamentadas na liberação da energia armazenada nas ligações químicas de propelentes, mediante reação de combustão ou decomposição térmica/catalítica.

Na propulsão sólida, combustível(is) e oxidante(s) encontram-se intimamente misturados numa única fase sólida homogênea ou heterogênea, constituindo o chamado grão ou bloco propelente, o qual é fabricado segundo parâmetros

geométricos apropriados e é armazenado na câmara de combustão. Na propulsão líquida, combustível e oxidante encontram-se na fase líquida. Esta é subdividida em dois ramos, a saber: monopropelentes líquidos, decompostos mediante ação térmica e/ou catalítica na câmara de combustão, e bipropelentes, em que o combustível e o oxidante líquidos são armazenados em reservatórios distintos, sendo alimentados na câmara de combustão mediante pressurização ou bombeamento por turbo bombas. Finalmente, na propulsão híbrida, combustível e oxidante se encontram em fases distintas e fisicamente separados.

Neste ponto é necessário introduzir algumas figuras de mérito relevantes (SUTTON; BIBLARZ, 2017). A primeira delas, o impulso específico, abreviado como I_{sp} , é um parâmetro de importância capital na avaliação e comparação de sistemas propulsivos. Corresponde ao quociente entre o empuxo produzido pelo sistema, F , e o peso do propelente (fluido de trabalho) ejetado por unidade de tempo, $\dot{m} \times g_0$, onde $\dot{m}$ representa a vazão mássica total do fluido de trabalho obtido a partir da combustão ou decomposição do propelente e g_0 designa a aceleração da gravidade. No Sistema internacional de Unidades (SI), o I_{sp} é expresso em segundos. A Equação 1 apresenta sua definição matemática.

$$I_{sp} = \frac{F}{\dot{m} \times g_0} \quad (1)$$

É instrutivo observar que este parâmetro reflete simultaneamente o nível de empuxo obtido pelo sistema propulsivo, como a própria natureza do fluido de trabalho utilizado, ou seja, para um valor fixo do empuxo, fluidos com menor massa molecular média resultarão em um maior I_{sp} .

A razão de mistura, denotada como O/F , é bastante utilizada nas propulsões líquida e híbrida, sendo definida como o quociente adimensional entre as vazões mássicas de oxidante, $\dot{m}_o$, e de combustível, $\dot{m}_f$, expressas em kg/s no SI. A Equação 2 apresenta sua definição.

$$O / F = \frac{\dot{m}_o}{\dot{m}_f} \quad (2)$$

Finalmente, o produto da massa específica média do propelente (combustível e oxidante), ρ , pelo I_{sp} é um importante indicador da densidade energética de sistemas propelidos a foguete, sendo crítico em engenhos sujeitos a restrições severas em termos de volume. É denotado como $\rho \times I_{sp}$, sendo expresso no SI em $s \cdot kg/m^3$.

A avaliação do I_{sp} e do $\rho \times I_{sp}$ em uma ampla faixa de razões O/F é prática comum nas propulsões líquida e híbrida, principalmente em etapas preliminares de projeto, justamente em função da separação física entre combustível e oxidante e pela possibilidade de variar a proporção entre eles a fim de melhorar o desempenho propulsivo (CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010; COSTA; VIEIRA, 2010; COSTA *et al.*, 2008; GOUVÊA; VIEIRA; COSTA, 2006; KARABEYOGLU *et al.*, 2011). A chamada razão O/F ótima corresponde aproximadamente à proporção estequiométrica entre combustível e oxidante, ou seja, à razão de equivalência próxima à unidade (TURNS, 2013).

2.2 Propulsão híbrida

2.2.1 Fundamentos da propulsão híbrida

Propulsão híbrida é uma classe de propulsão química a bipropelentes em que um dos propelentes é armazenado no estado líquido (ou gasoso) e o outro no estado sólido (SUTTON; BIBLARZ, 2017). Foguetes químicos que empregam este conceito são denominados motores híbridos ou sistemas propulsivos híbridos, não havendo nomenclatura universalmente aceita (SUTTON; BIBLARZ, 2017). Sua configuração clássica é caracterizada pelo combustível no estado sólido e pelo oxidante no estado líquido. O combustível é usualmente um bloco cilíndrico, contendo um ou mais canais ao longo de seu eixo longitudinal para escoamento do oxidante, chamados de portas. É alojado em uma câmara de combustão, à qual está conectado um tanque de oxidante (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; KUO; CHIAVERINI, 2007; SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Além da configuração clássica, outras abordagens possíveis para sistemas híbridos são apresentadas na Figura 2. A configuração reversa (ou inversa, motor “b” na Figura 2) apresenta o combustível no estado líquido e o oxidante no estado sólido. Esta alternativa foi objeto de um número consideravelmente menor de estudos em relação ao projeto clássico (SUTTON; BIBLARZ, 2017). Outras possibilidades envolvem a configuração híbrida mista, em que certo percentual de oxidante cristalino (usualmente, perclorato ou nitrato de amônio) é adicionado ao combustível sólido, o qual queima com o suprimento adicional de oxidante injetado na própria câmara de combustão e/ou em uma câmara de pós-combustão. Nestes casos, o combustível é classificado como um propelente sólido rico em combustível, também denominado gerador de gases. No arranjo gerador de gases (motor “c” na Figura 2), o oxidante não é alimentado no canal do combustível, mas apenas na câmara de pós-combustão. Finalmente, o arranjo combinado (motor “d” na Fig. 3) incorpora elementos das configurações clássica e de geradores de gases, pois o oxidante é injetado simultaneamente no canal do propelente sólido rico em combustível e na câmara de pós-combustão (KUO; CHIAVERINI, 2007).

Figura 2 - Diferentes tipos de motores híbridos.

Fonte: Adaptado de (KUO; CHIAVERINI, 2007)

Entre os combustíveis já avaliados em motores híbridos, polímeros têm sido historicamente os materiais de escolha (ALTMAN; HOLZMAN, 2007). Em virtude da considerável experiência científico-tecnológica acumulada na utilização de materiais poliméricos na produção de propelentes sólidos (GUANAES;

BITTENCOURT, 2008), particularmente na formulação de propelentes compósitos (usualmente denominados propelentes composite), amplamente baseada no polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH ou HTPB na sigla em inglês), este material tem sido objeto frequente de pesquisas no campo da propulsão híbrida (CARDOSO *et al.*, 2017; CHIAVERINI, 2007; HU; GUANJIE; RASHID, 2017; KARABEYOGLU, 2017; SINHA; SRIDHAR; KISHNAKUMAR, 2016; SUTTON; BIBLARZ, 2017). Além disso, a produção relativamente simples e segura, a partir de uma mistura do PBLH com um agente de cura, associada às possibilidades de inclusão de metais em pó para incremento do conteúdo energético e de aditivos para enrijecimento mecânico e para aumento da densidade explicam o interesse de que o PBLH tem sido objeto na propulsão híbrida (CHIAVERINI, 2007).

Entretanto, a literatura também aponta que os custos consideráveis envolvidos na obtenção do PBLH e na produção do polímero termofixo mediante reticulação, em processo batelada, podem prejudicar sua disponibilidade (HEISTER; WERNIMONT, 2007; WERNIMONT; HEISTER, 2000). Em contraste, os polietilenos (PE) são polímeros termoplásticos semicristalinos, pertencentes à família das poliolefinas, produzidos em larga escala pela indústria química mundial (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2003). Seu desempenho termoquímico teórico é próximo ao obtido com o PBLH (HEISTER; WERNIMONT, 2007). Além disso, os polietilenos também são passíveis de aditivação (CHEN; WOLCOTT, 2015, 2014; KRUPA; MIKOVÁ; LUYT, 2007). Outros aspectos comparativos entre o PBLH e os polietilenos serão abordados adiante. O polimetacrilato de metila (PMMA) também tem sido estudado como combustível na propulsão híbrida (JENS *et al.*, 2018; KARABEYOGLU, 2017; LOHNER *et al.*, 2006; RABINOVITCH *et al.*, 2018).

Quanto aos oxidantes, embora o oxigênio líquido (LO_x) seja um material praticamente ideal do ponto de vista do desempenho propulsivo, sua natureza criogênica o torna inviável para muitas aplicações. Os sistemas de armazenamento e bombeamento tornam-se dramaticamente mais complexos quando o LO_x é utilizado (HEISTER; WERNIMONT, 2007; SUTTON; BIBLARZ, 2017). Em muitas finalidades espaciais e militares, a armazenabilidade do oxidante é desejável, se não mandatória, face às restrições da missão. Assim, sempre houve forte motivação para o estudo e desenvolvimento de oxidantes armazenáveis para

aplicação na propulsão híbrida. Neste sentido, é possível enumerar o tetróxido de nitrogênio (N_2O_4), o ácido nítrico (HNO_3) e suas variantes como o ácido nítrico fumegante (RFNA na sigla em inglês) e o ácido nítrico fumegante inibido (IRFNA na sigla em inglês, o qual consiste no RFNA aditivado com menos de 1% de fluoreto de hidrogênio, HF, para redução de sua corrosividade). O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o óxido nitroso (N_2O) e até mesmo o oxigênio gasoso (GO_x), que embora seja armazenável, tem sido relegado principalmente a estudos em escala laboratorial devido à sua baixa densidade, completam esta relação (HEISTER; WERNIMONT, 2007).

Alguns exemplos de combinações de pares combustível-oxidante de interesse prático para sistemas híbridos são listados na Tabela 1, juntamente com estimativas teóricas do seu impulso específico, I_{sp} , da massa específica média do propelente (combustível e oxidante), ρ , e do produto $\rho \times I_{sp}$. Também estão incluídos dados para alguns motores sólidos e líquidos bipropelentes. Todos os valores teóricos apresentados consideram uma pressão de câmara de 1000 psi (aproximadamente 6,89 MPa) e expansão ótima ao nível do mar. Os pares híbridos e líquidos tiveram o I_{sp} avaliado nas respectivas razões O/F ótimas. Para os sistemas híbridos, os cálculos adotaram a hipótese da composição de equilíbrio, enquanto para os sistemas sólidos e líquidos bipropelentes foi considerada a composição de câmara fixa para os gases de combustão (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Tabela 1 - Desempenho teórico de propulsores químicos.

Sistema	Combustível	Oxidante	ρ (g/cm ³)	I_{sp} (s) ao nível do mar	$\rho \times I_{sp}$ (s·g/cm ³)
Híbrido	Polibutadieno líquido hidroxilado, PBLH	Oxigênio líquido, Lox	1,06	298,4	316
	PBLH	Óxido nitroso, N ₂ O	1,74	266,4	464
	Polietileno, PE	Peróxido de hidrogênio, H ₂ O ₂ 90%	1,31	266,1	349
	Polietileno, PE	H ₂ O ₂ 98%	1,33	275,7	367
Sólido	18% Ligante polimérico e 4-20% alumínio	Perclorato de amônio, NH ₄ ClO ₄ , 66-78%	1,69	262	443
	11% Ligante polimérico e 7% aditivos	Nitrato de amônio, NH ₄ NO ₃ , 82%	1,51	192	290
Líquido bipropelente	H ₂	LO _x	0,26	386	100
	Hidrazina, N ₂ H ₄	LO _x	1,06	301	319
	N ₂ H ₄	Tetróxido de nitrogênio, N ₂ O ₄	1,20	283	340

Fontes: (HEISTER; WERNIMONT, 2007; SUTTON; BIBLARZ, 2017)

Os dados da Tabela 1 permitem algumas análises comparativas quanto ao desempenho dos propulsores químicos. Elegendo o impulso específico (I_{sp}) como figura de mérito, verifica-se que a propulsão híbrida usualmente é superior à propulsão sólida e inferior à líquida (CHIAVERINI, 2007). Sob o prisma do $\rho \times I_{sp}$, que indica a densidade energética do sistema propulsivo, tem-se que a propulsão híbrida é superior à propulsão líquida, mas inferior à sólida.

Esta análise pode ser melhor visualizada pelo exame da Figura 3, em que os nichos ocupados pelas propulsões sólida, líquida e híbrida face aos critérios combinados do I_{sp} e do $\rho \times I_{sp}$ ficam evidentes (KARABEYOGLU *et al.*, 2011). Na Figura 3 está indicada a região de desempenho ideal, ou seja, aquela delimitada simultaneamente por altos valores de I_{sp} e $\rho \cdot I_{sp}$. Propelentes químicos que

eventualmente se enquadrem nesta região ideal devem ser capazes de proporcionar elevado desempenho propulsivo (I_{sp}) e alta densidade energética ($\rho \times I_{sp}$), a qual se reflete em excelente compactação do par combustível-oxidante.

Figura 3 - Desempenho de propulsores químicos no plano $\rho \cdot I_{sp} - I_{sp}$.

Fonte: Adaptado de (KARABEYOGLU *et al.*, 2011)

Combinados, estes dois indicadores sugerem que o nicho de aplicações mais promissoras para motores híbridos parece estar em sistemas que requeiram uma faixa moderada de I_{sp} e de $\rho \times I_{sp}$, o que excluiria, a princípio, os grandes veículos lançadores, para os quais a propulsão líquida ainda parece ser a melhor solução (HOWELL, 2018; SPACE X, 2013; SUTTON; BIBLARZ, 2017). Analogamente, sistemas propulsivos em que a compactação se revista de importância capital, como mísseis táticos e estratégicos lançados a partir de plataformas navais (submarinos, fragatas, corvetas, etc.) tendem a continuar confiando na propulsão sólida para o cumprimento de suas missões (SUTTON; BIBLARZ, 2017), em que pesem os riscos associados ao armazenamento de quantidades consideráveis de propelentes sólidos em espaços confinados. No caso destas plataformas militares, estes riscos acabam por se tornar aceitáveis frente àqueles relativos à manipulação de oxidantes líquidos (KUO; CHIAVERINI, 2007).

Um exemplo instrutivo das repercussões práticas destes indicadores em termos de dimensionamento de motores a propulsão híbrida foi apresentado Heister e Wernimont, que delinearam os projetos preliminares do estágio inicial de um veículo

lançador. O patamar superior obtido pelo sistema PE-H₂O₂ frente ao par PBLH-LO_x em termos de $\rho \times I_{sp}$ permitiu a redução do comprimento do estágio de 28 m para 24,8 m. Consequentemente, foi possível obter uma diminuição de 20% na massa inerte do sistema, resultante também da simplificação derivada da escolha do H₂O₂ em lugar do LO_x (HEISTER; WERNIMONT, 2007).

2.2.2 Breve histórico da propulsão híbrida

Os primórdios do desenvolvimento da propulsão híbrida remontam à década de 1930, período em que as propulsões sólida e líquida experimentavam avanços técnicos significativos (ALTMAN; HOLZMAN, 2007). A propulsão sólida encontrava-se então na dianteira tecnológica, em virtude principalmente do conhecimento acumulado após séculos de utilização da pólvora negra (AKHAVAN, 2004; UNITED STATES OF AMERICA DEPARTMENT OF THE ARMY, 1984). Contudo, os riscos consideráveis associados aos propelentes sólidos, em função da mistura íntima de combustíveis e oxidantes, levaram pesquisadores como Robert Goddard a estudar com afinco a propulsão líquida. Estes trabalhos alcançaram êxito após cerca de vinte e dois anos, com o lançamento, em 1935, de um foguete a bipropelentes líquidos que atingiu uma altitude de 1,9 km (ALTMAN; HOLZMAN, 2007).

O primeiro lançamento de um engenho precursor dos sistemas híbridos ocorreu em agosto de 1933, na antiga União Soviética, fruto dos trabalhos desenvolvidos pelo Grupo de Estudo dos Motores a Reação (GIRD). O foguete projetado por Mikhail K. Tikhonravov produzia um empuxo de 500 N por 15 s e alcançou uma altitude de 1,5 km, sendo propelido a gasolina gelificada e oxigênio líquido. Embora não se enquadre estritamente na definição em vigor para a propulsão híbrida, este dispositivo é considerado o primeiro engenho híbrido a realizar um voo bem-sucedido (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010).

Nas décadas seguintes e até os dias atuais, diversos estudos têm levado a avanços importantes para a viabilização técnica da propulsão híbrida (ALTMAN;

HOLZMAN, 2007; CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010; HITT; FREDERICK JR., 2017; KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL, 2002; PASTRONE, 2012), alguns dos quais serão abordados adiante. É preciso destacar o marco representado pela modelagem da combustão em sistemas híbridos clássicos, desenvolvida a partir da década de 1960 por Marxman e colaboradores (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; KUO; CHIAVERINI, 2007). Esta modelagem evidenciou a importância da taxa de regressão como indicador quantitativo específico da propulsão híbrida e tem proporcionado, desde então, embasamento para a investigação teórica e experimental dos fenômenos termoquímicos envolvidos (CHIAVERINI, 2007; KUO; CHIAVERINI, 2007).

A taxa de regressão, denotada por $\dot{r}$, é definida como a velocidade com que a superfície do combustível sólido regride em virtude da sua vaporização e/ou liquefação, provocada pela transferência de calor por radiação e convecção, a partir das vizinhanças da zona de chama estabelecida no interior da camada limite definida pelo escoamento de oxidante (SUTTON; BIBLARZ, 2017). A taxa de regressão afeta diretamente a vazão mássica de combustível produzida na queima e se reflete no empuxo produzido pelo motor híbrido (KUO; CHIAVERINI, 2007; SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Consequentemente, o relativo atraso do desenvolvimento tecnológico da propulsão híbrida em relação às propulsões sólida e líquida pode ser explicado, em última análise, pela própria natureza fenomenológica da combustão em sistemas híbridos (KUO; CHIAVERINI, 2007). Esta difere dos fenômenos verificados na propulsão sólida, a saber, chamas pré-misturadas ou intermediárias entre difusivas e pré-misturadas, e na propulsão líquida a bipropelentes, quais sejam, chamas difusivas turbulentas e independentes da formação de camada limite (KUBOTA, 2002d, 2002a, 2002b; SUTTON; BIBLARZ, 2017). Assim, de sorte a lançar elementos para esclarecer o assunto, discute-se brevemente a seguir o mecanismo de combustão em sistemas híbridos.

2.2.3 Modelagem da combustão em sistemas híbridos clássicos

Na configuração clássica de sistemas híbridos o bloco combustível não contém oxidante, de modo que a combustão ocorre apenas em fase gasosa. Isto distingue as taxas de regressão de combustíveis em motores híbridos das taxas (ou velocidades) de queima de propelentes sólidos. Neste contexto, a fase gasosa deve ser entendida como a mistura de fluidos, quais sejam, combustível e oxidante vaporizados, contida na camada limite definida pelo escoamento de oxidante no(s) canal(is) do bloco combustível (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Combustíveis poliméricos devem ser vaporizados para que a combustão ocorra. Assim, a taxa de regressão está intrinsecamente relacionada ao acoplamento entre a dinâmica dos fluidos (oxidante e combustível vaporizados) no canal do bloco e os processos de transferência de calor para a superfície do combustível. Sabe-se que a maior parte da combustão se dá em uma zona de chama estreita contida na camada limite definida pelo escoamento do oxidante sobre a superfície do combustível. A transferência de calor para esta superfície ocorre segundo os mecanismos de convecção e radiação (SUTTON; BIBLARZ, 2017). A Figura 4 ilustra estas ideias básicas, destacando o escoamento de oxidante pelo canal do combustível, a vaporização do combustível sólido e a formação da zona de chama.

Figura 4 - Esquema da combustão na camada limite em um propulsor híbrido clássico.

Fonte: Adaptado de (LECCESE; CAVALLINI; PIZZARELLI, 2019)

O combustível vaporizado em virtude da transferência de calor difunde-se da superfície até a zona de chama, enquanto o oxidante alcança esta zona por

mecanismo de difusão turbulenta, a partir da região de escoamento livre (externa à camada limite). A zona de chama se estabelece numa região, dentro da camada limite, definida exclusivamente pela estequiometria favorável à combustão. Sua espessura é governada principalmente pelas velocidades com que as reações de oxidação (combustão) ocorrem. Estas velocidades, por sua vez, dependem das pressões e temperaturas desenvolvidas na zona de chama e em suas vizinhanças (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

A combustão depende, portanto, da mistura difusiva de oxidante que flui através do canal com o combustível polimérico vaporizado (CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010). Esta é uma característica particular dos sistemas híbridos, derivada de sua natureza multifásica e consiste em um obstáculo considerável em termos de eficiência de combustão.

Esta especificidade impõe a definição de um parâmetro quantitativo próprio para mensurar a evolução temporal da queima. Uma vez que a combustão em sistemas híbridos é caracterizada fundamentalmente pela formação de uma zona de chama difusiva, inserida na camada limite formada pelo escoamento turbulento do oxidante (SUTTON; BIBLARZ, 2017), não cabe empregar o conceito de velocidade de queima típico da propulsão sólida, pois este reflete a ocorrência da combustão numa região muito próxima da superfície do propelente sólido, segundo os mecanismos de chamas pré-misturadas ou intermediários entre chamas difusivas e pré-misturadas (KUBOTA, 2002a, 2002b; SUTTON; BIBLARZ, 2017).

De acordo com a modelagem sucintamente descrita, elaborada por Marxman e colaboradores (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; KUO; CHIAVERINI, 2007), a taxa de regressão do combustível pode ser expressa de maneira simplificada pela Equação 3 (SUTTON; BIBLARZ, 2017):

$$\dot{r} = a \times G_o^n \quad (3)$$

Em que G_o representa o fluxo mássico de oxidante e os parâmetros “a” e “n” são experimentais. A taxa de regressão, $\dot{r}$, costuma variar de 0,05 a 0,2 in/s (aproximadamente 1,27 a 5,1 mm/s), “n”, o expoente adimensional, oscila entre 0,4 e 0,8 e o coeficiente “a” depende da combinação combustível-oxidante e do padrão de escoamento de oxidante vigente na câmara. Este coeficiente expressa, entre

outros, o efeito do coeficiente de sopro, grandeza esta inversamente associada à entalpia de vaporização do combustível (LECCESE; CAVALLINI; PIZZARELLI, 2019; SUTTON; BIBLARZ, 2017). Em unidades SI, com $\dot{r}$ em m/s e G_o em $\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$, “a” é quantificado em $\text{m}^{1+2n}\cdot\text{kg}^{-n}\cdot\text{s}^{n-1}$ (PASTRONE, 2012).

Para um bloco combustível dotado de canal circular único, de raio R , o fluxo mássico G_o pode ser expresso pela Equação 4:

$$G_o = \frac{\dot{m}_o}{\pi \times R^2} \quad (4)$$

De sorte que a taxa de regressão pode ser escrita conforme a Equação 5:

$$\dot{r} = a \times \left(\frac{\dot{m}_o}{\pi \times R^2} \right)^n \quad (5)$$

É fundamental distinguir este mecanismo daqueles relativos às propulsões sólida e líquida, nas quais combustíveis e oxidantes encontram-se no mesmo estado físico. Na primeira, a combustão é caracterizada pelas chamas pré-misturadas (propelentes homogêneos) ou intermediárias entre pré-misturadas e difusivas (propelentes compósitos e base dupla modificados em compósitos). Na propulsão líquida a bipropelentes, o mecanismo de combustão é típico de chamas difusivas turbulentas e independentes da formação de camada limite nas etapas de injeção, atomização, vaporização, misturação e reação propriamente dita (KUBOTA, 2002a, 2002b; SUTTON; BIBLARZ, 2017).

A fenomenologia da combustão em sistemas híbridos clássicos, aqui sucintamente descrita, faz com que as taxas de regressão de combustíveis poliméricos sejam inferiores em relação às velocidades de queima usuais em propelentes sólidos por uma ordem de magnitude (PASTRONE, 2012). A Tabela 2 apresenta uma comparação entre as propulsões sólida e híbrida clássica quanto aos respectivos mecanismos de combustão e velocidades de queima/taxas de regressão. Como exposto anteriormente, a propulsão híbrida clássica deve ser entendida como aquela em que o combustível se encontra no estado sólido e o oxidante no estado líquido.

Tabela 2 - Comparação entre os mecanismos de combustão das propulsões sólida e híbrida clássica.

Parâmetro	Propulsão sólida	Propulsão híbrida clássica
Mecanismo de combustão	Mecanismo de chamas pré-misturadas (homogêneos) ou intermediário entre chamas pré-misturadas e difusivas (heterogêneos)	Mecanismo de chama difusiva contida em camada limite turbulenta
Indicador quantitativo do avanço da combustão	Velocidade de queima do propelente, r_b	Taxa de regressão do combustível, $\dot{r}$
Modelagem do indicador	$r_b = a \times p_1^n$	$\dot{r} = a \times G_o^n$
Faixa usual do indicador (mm/s)	0,05 a 75	1 a 5

Fonte: Adaptado de (KUBOTA, 2002e; SUTTON; BIBLARZ, 2017)

A propulsão líquida não foi incluída nesta análise comparativa porque o seu mecanismo de combustão, tipicamente de chamas difusivas em meio líquido e/ou gasoso fortemente turbulento e independente da formação de camada limite, difere dos mecanismos difusivos encontrados na propulsão sólida heterogênea e híbrida clássica. Ainda com relação às duas últimas, é instrutivo entender que há uma diferença importante entre seus mecanismos difusivos, qual seja, nos propelentes sólidos heterogêneos, a mistura íntima entre combustíveis e oxidantes sólidos tende a facilitar estes mecanismos, o que não ocorre na propulsão híbrida. É por isto que, mesmo apresentando similitudes do ponto de vista da modelagem da queima, propelentes híbridos e sólidos heterogêneos exibem desempenhos marcadamente distintos (KUBOTA, 2002b; SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Dada a dificuldade em obter taxas de regressão comparáveis às velocidades de queima de propelentes sólidos (SUTTON; BIBLARZ, 2017), projetos de motores híbridos clássicos de alto empuxo requerem que a geometria do combustível contemple múltiplos canais para escoamento do oxidante, denominados de portas, de modo a aumentar a área exposta à queima. Trata-se de uma abordagem compensatória às baixas taxas de regressão típicas dos polímeros usualmente

empregados como combustíveis, tais como o PBLH, o PE e o PMMA (ALTMAN; HOLZMAN, 2007).

Outros fatores, além das pressões e temperaturas vigentes na zona de chama, afetam a formação da camada limite e, portanto, a taxa de regressão de combustíveis em sistemas híbridos:

- a) a formulação do combustível;
- b) o comprimento e área da seção reta do(s) canal(is) do bloco combustível;
- c) o fluxo mássico de oxidante pelo(s) canal(is) do bloco combustível.

Os dois últimos fatores sugerem que as relações de transferência de calor entre a fase gasosa e a fase sólida dependem fortemente do regime de escoamento laminar ou turbulento estabelecido na camada limite (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

A formulação do combustível, entendida como a seleção dos seus componentes e a definição de suas proporções, afeta significativamente suas taxas de regressão, as quais estão associadas à energia necessária para converter o combustível da fase sólida para a fase gasosa. A entalpia de vaporização, denotada por h_v , é um termo genérico frequentemente utilizado para designar a energia envolvida nos mecanismos de decomposição de combustíveis poliméricos em motores híbridos. Ela inclui a energia necessária para romper as cadeias dos polímeros (entalpia de despolimerização), bem como, a energia requerida para gaseificar os fragmentos formados (entalpia de gaseificação) (KUO; CHIAVERINI, 2007; SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Em combustíveis poliméricos isentos de aditivos metálicos, em que predominam os mecanismos convectivos de transferência de calor, baixas entalpias de vaporização tendem a produzir altas taxas de regressão (SUTTON; BIBLARZ, 2017), como expresso pela Equação 6 (GANY, 2007; KUO; CHIAVERINI, 2007):

$$\dot{r} = \frac{\dot{q}_w}{\rho_f \times h_v} \quad (6)$$

Onde $\dot{q}_w$ representa o fluxo de calor para o combustível, avaliado na superfície do mesmo, e ρ_f refere-se à massa específica do combustível. A Equação 6 permanece válida para formulações que incluam aditivos metálicos, cuja radiação,

proveniente dos óxidos presentes nos gases de combustão, responde por uma parcela expressiva da transferência de energia para o combustível (SUTTON; BIBLARZ, 2017). A importância da relação descrita pela Equação 6 foi apontada por Eilers e Whitmore, mediante o desenvolvimento de um modelo matemático para a predição da taxa de regressão em função da entalpia de vaporização, cujos resultados apresentaram concordância satisfatória com os dados experimentais obtidos em um sistema híbrido PBLH-N₂O (EILERS; WHITMORE, 2007).

A taxa de regressão também é bastante sensível a turbulências e regiões de recirculação localizadas nas proximidades da superfície do combustível, sendo realçada por estes fenômenos. Por outro lado, diferentemente do que ocorre na propulsão sólida, as taxas de regressão de sistemas híbridos são essencialmente independentes da temperatura inicial do combustível, no intervalo em que motores foguetes operam (usualmente entre -54°C e 74°C). Isto se deve à ausência de reações heterogêneas entre combustível e oxidante na superfície do bloco combustível, cujas taxas são dependentes da temperatura, e também à magnitude do aporte energético necessário para iniciar a vaporização do combustível, normalmente superior àquele que pode ser obtido na faixa de temperaturas supracitada (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Por fim, vale destacar que o estudo da propulsão híbrida ainda é largamente experimental, de sorte que o desempenho de um dado motor dependerá fortemente da combinação combustível-oxidante selecionada, da escala e da configuração da câmara de combustão (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

A fim de melhor elucidar esta dependência, é instrutivo elencar algumas variáveis que podem afetar a determinação experimental da taxa de regressão, ou seja, a obtenção dos parâmetros “a” e “n”(LOHNER *et al.*, 2006; PASTRONE, 2012):

- a) a faixa de fluxo de oxidante estudada;
- b) o tipo de injetor de oxidante e, portanto, o padrão de escoamento que ele impõe;
- c) a natureza do oxidante;
- d) a formulação do combustível;
- e) o método de produção do bloco de combustível;
- f) as dimensões do motor (efeitos de escala);

- g) a geometria do bloco de combustível (por exemplo, razão L/D) e particularmente, da porta (canal de escoamento do oxidante).

Não é à toa, portanto, que três dos maiores desafios à viabilização técnica da propulsão híbrida no século XXI são a avaliação experimental da taxa de regressão como variável dependente das condições operacionais do motor, a construção de correlações confiáveis para sua predição e a formulação de modelos matemáticos e códigos computacionais abrangentes e robustos para a modelagem da combustão em sistemas híbridos (KUO; CHIAVERINI, 2007; LECCESE; CAVALLINI; PIZZARELLI, 2019).

Apresentada, em linhas gerais, a modelagem para o mecanismo da combustão na propulsão híbrida clássica, são enumeradas e sucintamente discutidas a seguir as principais vantagens e desvantagens a ela associadas, inclusive quanto a sua viabilidade econômica.

2.2.4 Vantagens e desvantagens da propulsão híbrida

As principais vantagens da propulsão híbrida frente às propulsões sólida e líquida são (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010; DA CÁS *et al.*, 2012; KUO; CHIAVERINI, 2007; LECCESE; CAVALLINI; PIZZARELLI, 2019; SUTTON; BIBLARZ, 2017):

- a) maior segurança e robustez, entendidas como a capacidade de sistemas híbridos de suportar estímulos indesejados, mas de ocorrência plausível, como impacto de projéteis, incêndios, quedas e explosões de sistemas ou munições adjacentes; esta segurança inerente decorre da separação física entre combustível e oxidante e ao fato de encontrarem-se em fases distintas, tornando seu manuseio, transporte e armazenamento menos perigosos e, portanto, mais baratos do que engenhos a propelente sólido ou líquido;
- b) capacidade de interrupção e retomada do funcionamento e de variação (modulação) do empuxo; estas possibilidades conduzem a um melhor gerenciamento da energia química disponível num sistema híbrido, sendo,

ao mesmo tempo, atributos interessantes para aplicações militares como mísseis táticos;

- c) simplicidade em relação à propulsão líquida, o que se traduz em menores custos e em maior confiabilidade, resultantes do armazenamento do combustível no estado sólido, requerendo, a princípio, metade da complexidade em termos de instrumentação e mecânica típica de bipropelentes líquidos;
- d) maior I_{sp} do que a propulsão sólida e maior $\rho \times I_{sp}$ do que a obtida pela propulsão líquida bipropelente;
- e) maior tolerância quanto a defeitos estruturais quando comparada à propulsão sólida, na qual a mistura íntima entre combustível e oxidante agrava dramaticamente os potenciais efeitos negativos de fissuras, bolhas e outras imperfeições do propelente sólido sobre a balística interna;
- f) versatilidade do combustível, associada às possibilidades de incorporação à fase sólida de aditivos para diversas finalidades, como atenuação da assinatura radar dos gases de exaustão e emprego de metais em pó para incremento da energia;
- g) adequação à saúde humana e ao meio-ambiente, requisitos cada vez mais importantes em todo o ciclo de vida de sistemas propulsivos, abrangendo a fabricação, ensaios em solo, armazenamento, transporte, utilização e disposição final, decorrendo esta vantagem diretamente da disponibilidade de oxidantes e combustíveis com baixo potencial agressivo, isentos, por exemplo, de metais pesados e percloratos.

Apesar das vantagens apresentadas, a propulsão híbrida ainda não logrou atingir um nível de maturidade tecnológica comparável ao das propulsões sólida e líquida (KARABEYOGLU *et al.*, 2011; KUO; CHIAVERINI, 2007; LECCESE; CAVALLINI; PIZZARELLI, 2019; SUTTON; BIBLARZ, 2017). O entendimento deste descompasso requer o exame das desvantagens a ela associadas (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010; KUO; CHIAVERINI, 2007; SUTTON; BIBLARZ, 2017):

- a) baixas taxas de regressão dos combustíveis poliméricos comuns, como por exemplo, o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) e o polimetacrilato de

metila (PMMA), o que resulta da natureza difusiva do processo de combustão em sistemas híbridos, estando disponíveis diversas abordagens técnicas para este problema, incluindo desde a adoção de projetos de bloco combustível com múltiplas portas, até a adição de algum percentual de oxidante ao combustível;

- b) a razão de mistura (O/F) e o I_{sp} podem oscilar durante a operação em regime permanente (e durante a modulação do empuxo), em função do efeito combinado do aumento da superfície exposta à queima no combustível e da redução do fluxo mássico de oxidante (mantida constante sua vazão mássica), sendo que o uso de injetores secundários de oxidante e/ou de projetos não clássicos do grão combustível podem compensar este fenômeno, levando, contudo, a uma maior complexidade e custo do sistema;
- c) geometrias relativamente complexas do bloco combustível, necessárias para aumentar a área exposta à queima e, portanto, a vazão mássica de combustível, tendem a produzir uma parcela expressiva de material não queimado, diminuindo a fração mássica de propelente; além disso, embora falhas estruturais no bloco combustível em sistemas híbridos possam não ter efeitos catastróficos como na propulsão sólida, variações abruptas na superfície exposta à queima, de ocorrência mais provável em geometrias complicadas, podem afetar negativamente o desempenho propulsivo de sistemas híbridos;
- d) sistemas híbridos são passíveis de apresentar oscilações na pressão de câmara de baixa frequência e alta amplitude;
- e) as descrições fenomenológicas existentes são incompletas, tanto para a modelagem das taxas de regressão do combustível, como para os efeitos de escala (em parte em função das complexidades geométricas supramencionadas).

Quanto à viabilidade econômica da propulsão híbrida, é preciso considerar, de início, que os custos do ciclo de vida de qualquer sistema propulsivo consistem em (KUO; CHIAVERINI, 2007):

- a) custos não recorrentes, que incluem as atividades de pesquisa, desenvolvimento, testes e avaliações, bem como, as despesas associadas à aquisição do sistema;

- b) custos recorrentes, que contemplam a operação, a manutenção e todo o suporte necessário ao funcionamento do sistema.

Estima-se que os custos não recorrentes de motores híbridos devem situar-se entre aqueles de novos sistemas líquidos e sólidos, uma vez que esta parcela depende fortemente da complexidade do sistema. Contudo, comparados com a propulsão sólida, o emprego de materiais de menor classificação de risco pelos motores híbridos tendem a reduzir ou mesmo a eliminar os custos adicionais decorrentes da manipulação de propelentes perigosos e de motores com eles carregados (KUO; CHIAVERINI, 2007).

Por outro lado, face à relativamente baixa maturidade tecnológica (FRANÇA JUNIOR; GALDINO, 2019) da propulsão híbrida, ainda não é possível comparar de maneira confiável seus custos de aquisição com aqueles de sistemas sólidos e líquidos. Entretanto, há a expectativa de que seus custos recorrentes situem-se numa faixa intermediária entre sólidos e líquidos, em virtude dos seus aspectos de segurança e simplicidade (KUO; CHIAVERINI, 2007).

Obviamente, a redução dos custos é uma das condições necessárias para a viabilização da propulsão híbrida como opção competitiva aos sistemas sólidos e líquidos existentes (KARABEYOGLU *et al.*, 2011; MAZZETTI; MEROTTO; PINARELLO, 2016). Karabeyoglu *et al.* discutiram os fatores-chave para a competitividade comercial dos sistemas híbridos, a saber, o alto desempenho, a simplicidade, o baixo custo, a adequação à saúde humana e ao meio-ambiente e a flexibilidade. É importante perceber que os atributos de simplicidade e baixo custo têm caráter complementar, enquanto que a simplicidade e o desempenho elevado podem interagir de forma conflituosa (KARABEYOGLU *et al.*, 2011).

Em síntese, parece lícito afirmar que sistemas híbridos, quando comparados simultaneamente às propulsões sólida e líquida bipropelente, são intrinsecamente mais seguros, mais simples, capazes de modulação do empuxo e passíveis de utilização de propelentes adequados à saúde humana e ao meio-ambiente, que contribuem, juntamente com as demais características, para reduzir os custos de desenvolvimento. Sua principal desvantagem reside no seu processo de combustão, pois a separação física e a diferença de fases entre combustível e oxidante, agrega, por um lado, segurança ao sistema, mas resulta em um

mecanismo de combustão totalmente distinto de suas contrapartes sólida e líquida, o que pode comprometer o desempenho propulsivo. Tendo em mente estas vantagens e restrições, é instrutivo examinar algumas aplicações para sistemas híbridos.

2.2.5 Aplicação da propulsão híbrida a mísseis táticos

A propulsão híbrida é aplicável, a princípio, em praticamente todo o espectro de utilização de motores foguetes, devido à versatilidade dos propelentes disponíveis, à ampla faixa de desempenho atendida por engenhos híbridos e à flexibilidade no gerenciamento do empuxo, incluindo a interrupção do funcionamento (ALTMAN; HOLZMAN, 2007). Sua utilização em engenhos espaciais (JENS *et al.*, 2018; MCKNIGHT *et al.*, 2015), em motores para pouso em corpos celestes (GAIA; PESSANA, 2012; PARISSENTI *et al.*, 2011; THALES ALENIA SPACE ITALIA SPA, 2015), em estágios iniciais e superiores de veículos lançadores de satélites (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010; KARABEYOGLU, 2008, 2012a; KARABEYOGLU *et al.*, 2011; SUTTON; BIBLARZ, 2017), em foguetes de sondagem (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; DA CÁ S *et al.*, 2012; KOBALD *et al.*, 2018; OKNINSKI, 2018), no turismo espacial (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; SUTTON; BIBLARZ, 2017) e em alvos aéreos (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; PIKE, 2017) tem sido avaliada nas últimas décadas.

Quanto a estes últimos, trataram-se dos únicos programas de ensaios em voo que aplicaram a propulsão híbrida para atender a necessidades militares (ALTMAN; HOLZMAN, 2007). Neste contexto, será discutida a seguir a aplicação da propulsão híbrida em mísseis táticos, a qual tem recebido atenção comparativamente menor, tendo em vista os dados disponíveis na literatura aberta.

Mísseis podem ser classificados como táticos ou estratégicos. A distinção entre eles abrange o tipo de cabeça de guerra (explosivos convencionais ou nucleares), o alcance (relativamente curto ou longo), o custo (razoavelmente baixo ou elevado) e a frequência de uso (BUREAU OF NAVAL PERSONNEL, 1966; NEIVA, 2016). Mísseis táticos são utilizados até curta distância em um grande leque de missões,

incluindo o ataque ou defesa de tropas terrestres, de aeronaves de combate, de depósitos de munições e de instalações militares ou estratégicas, apresentando, por isso, ampla variedade de configurações, como, por exemplo, tamanho, peso, perfil de voo e plataformas de lançamento. Entretanto, todos eles compartilham a mesma estrutura básica: corpo cilíndrico equipado com elementos aerodinâmicos para estabilidade e controle de voo, sistema de propulsão, sistemas de guiamento e controle e uma cabeça de guerra (NEIVA, 2016; SUTTON; BIBLARZ, 2017).

O espectro de aplicações de mísseis táticos inclui missões em que o engenho deve cumprir duas fases distintas de voo, como aceleração e cruzeiro (FLEEMAN, 2006). Mísseis anticarro, utilizados por tropas de infantaria para o combate aproximado a veículos blindados e outros alvos como casamatas e helicópteros em voo pairado, enquadram-se nesta categoria. Estes sistemas são projetados para disparo a partir de equipamentos lançadores portáteis, sendo transportados e operados por dois a três militares (COSTA, 2000). Tendo em vista as restrições dimensionais e os requisitos de robustez e simplicidade próprios de mísseis anticarro, a propulsão sólida é a alternativa geralmente empregada nestes engenhos (SUTTON; BIBLARZ, 2017), em configuração em dois estágios, quais sejam:

- a) primeiro estágio: deve ejetar o míssil do tubo lançador, queimando completamente no interior do mesmo, sendo, por isso, denominado “motor de aceleração”;
- b) segundo estágio: acionado instantes após a ejeção do míssil, deve assegurar sua propulsão até o alvo, sendo, por isso, denominado “motor de cruzeiro”.

O míssil anticarro norte-americano *Javelin* é um exemplo bastante elucidativo da propulsão em dois estágios. Trata-se de um sistema de armas portátil, empregado pela infantaria para combate de média proximidade, especialmente contra veículos blindados. É composto por uma unidade de comando de lançamento (CLU na sigla em inglês) e pela munição, entendida como o míssil em seu tubo lançador, o qual é descartável. Sua ampla faixa de alcance, de 75 a 2500 m, diversifica as possibilidades de emprego no campo de batalha. É produzido desde 1996, após dez anos de desenvolvimento, por uma “*joint-venture*” entre as empresas *Raytheon*

e *Lockheed Martin*, tendo sido entregues, até 2014, cerca de 40.000 unidades. Além dos Estados Unidos, é empregado por países da Europa, Oriente Médio e Pacífico (COSTA, 2000; TOMKINS, 2014; UNITED STATES ARMY INFANTRY SCHOOL, 2008). A Figura 5 mostra o míssil *Javelin* em seu primeiro estágio de voo.

Figura 5 - Míssil anticarro Javelin no primeiro estágio de voo.

Fonte: (LOCKHEED MARTIN CORPORATION, 2018)

No Brasil, o míssil superfície-superfície 1.2 anticarro, denotado por MSS 1.2 AC, é o armamento projetado para cumprir missões análogas às executadas pelo *Javelin* (CENTRO TECNOLÓGICO DO EXÉRCITO, 2015b, 2015a; COSTA, 2000). Seu projeto foi iniciado pelo Exército Brasileiro na década de 1980 (BASTOS, 2012). Ao contrário do *Javelin*, ainda não há experiência fabril e operacional consolidada. Atualmente o projeto encontra-se a cargo da empresa SIATT - Engenharia, Indústria e Comércio Ltda., sediada no Parque Tecnológico de São José dos Campos, em São Paulo, em fase de operação e avaliação técnico-operacional para a viabilização de lotes piloto de encomendas pelas Forças Armadas Brasileiras e/ou para exportação (ESCRITÓRIO DE PROJETOS DO EXÉRCITO BRASILEIRO, 2018).

O controle do MSS 1.2 AC é do tipo autoguiamento indireto por feixe laser (*beam riding*). O míssil é dotado de uma cabeça de guerra do tipo carga oca, com capacidade de penetrar mais de 500 mm de chapa de aço (COSTA, 2000). Seu conjunto propulsor, a exemplo do *Javelin*, é formado por dois estágios a propelente sólido, sendo o primeiro utilizado para ejetar o míssil do seu tubo lançador, queimando completamente no interior do tubo, e o segundo, acionado alguns segundos após a ejeção do míssil, provê a trajetória de cruzeiro até o alvo

designado pelo atirador, com o alcance de 2000 m (ARAÚJO; SIGNORINI, 2009; CENTRO TECNOLÓGICO DO EXÉRCITO, 2015a, 2015b; COSTA, 2000).

O propelente sólido empregado neste míssil é do tipo base dupla (nitrocelulose e nitroglicerina), com I_{sp} teórico de 210 s (ARAÚJO; SIGNORINI, 2009). Sua formulação inclui modificadores balísticos, os quais alteram o perfil da curva “velocidade de queima do propelente versus pressão de câmara”, gerando regiões de superaceleração e/ou de “*plateau*”, em função dos requisitos operacionais do motor. Geralmente, estes modificadores consistem em óxidos ou sais orgânicos de Pb e Cu (ARAÚJO; SIGNORINI, 2009; KUBOTA, 2002a; SUTTON; BIBLARZ, 2017). A Figura 6 apresenta o momento em que o segundo estágio da propulsão sólida do MSS 1.2 AC é acionado, a distância segura do lançador.

Figura 6 - Acionamento do segundo estágio da propulsão do MSS 1.2 AC a cerca de 7 m do tubo lançador.

Fonte: (ARAÚJO; SIGNORINI, 2009)

A Tabela 3 condensa alguns dados comparativos entre os sistemas anticarro *Javelin* e MSS 1.2 AC. Para este último, alguns parâmetros podem ter sofrido modificação face a revisões posteriores do projeto.

Tabela 3 - Dados comparativos entre os mísseis anticarro Javelin e MSS 1.2 AC.

Critério	Javelin	MSS 1.2 AC
Peso do míssil (kg)	11,8	15 kg
Comprimento do míssil (m)	1,08	1,38
Diâmetro do míssil (mm)	126	130
Alcance de utilização (m)	2000	2000
Modo de guiamento	Automático a infravermelho, “atire e esqueça”	Indireto por feixe laser, “ <i>beam riding</i> ”
Cabeça de guerra	Carga oca dupla	Carga oca (única)
Propulsão	2 estágios a propelente sólido	

Fonte: (CENTRO TECNOLÓGICO DO EXÉRCITO, 2015b, 2015a; COSTA, 2000)

Embora a composição detalhada destes propelentes sólidos não seja conhecida (ARAÚJO; SIGNORINI, 2009; LOCKHEED MARTIN CORPORATION, 2006; UNITED STATES ARMY INFANTRY SCHOOL, 2008), parece lícito afirmar que a aplicação de propelentes compósitos formulados à base de NH_4ClO_4 em mísseis anticarro é dificultada pela fração considerável de HCl nos produtos de exaustão (KUBOTA, 2002b), uma vez que, como ilustrado pela Figura 5 e pela Figura 6, os atiradores estão diretamente expostos a estes gases.

É inegável que a propulsão sólida utilizada nestes engenhos é compatível com os seus requisitos de missão específicos, particularmente sob os prismas da rusticidade e simplicidade (ARAÚJO; SIGNORINI, 2009; SUTTON; BIBLARZ, 2017; UNITED STATES ARMY INFANTRY SCHOOL, 2008). Contudo, a presença de ftalatos e de metais pesados como Pb e Cu na formulação de propelentes base dupla para foguetes e mísseis (AMIABLE, 1998; KUBOTA, 2002a; SUTTON; BIBLARZ, 2017) levanta questionamentos acerca dos eventuais impactos sobre a saúde dos usuários do sistema e sobre o meio ambiente. Há que se considerar ainda a crescente preocupação quanto à sensibilidade das munições, expressa, no âmbito do Exército Brasileiro, pelos conceitos de letalidade seletiva e proteção individual e coletiva (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2017).

Neste contexto, os inconvenientes da propulsão sólida, especificamente de propelentes base dupla, para aplicação em mísseis táticos como o *Javelin* e o MSS 1.2 AC, podem ser organizados em três famílias:

- a) limitação da vida útil do propulsor (*shelf life* na expressão em inglês), com possível comprometimento da segurança, associada aos fenômenos de decomposição térmica da nitrocelulose e da nitroglicerina e de dano estrutural cumulativo resultante de ciclos térmicos (SUTTON; BIBLARZ, 2017; VOGELSANGER, 2004);
- b) sensibilidade da munição, também com provável comprometimento da segurança, como resultado da própria formulação dos propelentes sólidos, contendo combustíveis e oxidantes em mistura íntima (AKHAVAN, 2004; SUTTON; BIBLARZ, 2017);
- c) inadequação à saúde humana e ao meio-ambiente, fruto da utilização de modificadores balísticos à base de Pb e Cu ou mesmo de ftalatos como plastificantes, entre outras espécies químicas reconhecidamente nocivas (BÖHNLEIN-MAUSS; KRÖBER, 2017; BRINCK, 2014).

Como exposto anteriormente, a operação em dois estágios é um requisito operacional típico de mísseis táticos. Neste sentido, as possibilidades de variação do empuxo e de interrupção e retomada do funcionamento do motor, associadas à propulsão híbrida, podem ser interessantes para estas aplicações (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; KUO; CHIAVERINI, 2007). Esta flexibilidade quanto à variação do empuxo é típica de sistemas híbridos e líquidos. Contudo, a baixa densidade e a complexidade de sistemas líquidos bipropelentes dificulta sua utilização em arranjos usualmente compactos como mísseis táticos, o que explica a adoção generalizada da propulsão sólida nestas plataformas (SUTTON; BIBLARZ, 2017). Logo, a propulsão híbrida, em que a modulação do empuxo pode ser obtida por meio de ajustes na vazão mássica de oxidante (OKNINSKI, 2018), surge a princípio como alternativa conceitualmente viável, sem comprometimento da compactação, para prover fases distintas de voo que dependam de variações do empuxo ou mesmo de interrupção e retomada do funcionamento do motor (KUO; CHIAVERINI, 2007).

Em síntese, as vantagens potenciais da propulsão híbrida parecem suficientemente atrativas, no que tange à segurança, à adequação à saúde humana e ao meio-ambiente e à operação em dois estágios, para justificar a avaliação de sua aplicabilidade a sistemas de armas como mísseis táticos (ANDRIANOV *et al.*, 2019; KUO; CHIAVERINI, 2007; MAZZETTI; MEROTTO; PINARELLO, 2016).

Um importante estudo experimental nesse sentido foi conduzido nos Estados Unidos da América, entre os anos de 1965 e 1966, pela *United Technology Center*, UTC (VICKLAND, 1967), no âmbito de um contrato firmado com a Força Aérea daquele país, por intermédio do Laboratório de Propulsão a Foguetes da Força Aérea (AFRPL, na sigla em inglês). O escopo do programa consistia em desenvolver, num período de nove meses, um motor híbrido em configuração de voo capaz de produzir um impulso total de cerca de 890 kN·s, disponível em dois níveis de empuxo, quais sejam, 22 kN e 11 kN, com até duas interrupções e retomadas da operação. Neste trabalho, os requisitos que deveriam ser atendidos por sistemas híbridos para aplicação em mísseis táticos eram:

- a) alto I_{sp} ;
- b) elevada densidade;
- c) o combustível não deveria sustentar a combustão ao ser interrompido o fornecimento de oxidante (para que interrupções e retomadas na operação fossem viáveis);
- d) combustível e oxidante deveriam proporcionar ignição hipergólica reprodutível e combustão eficiente;
- e) os produtos de exaustão deveriam apresentar assinatura radar discreta.

A seleção da formulação do combustível foi guiada pela processabilidade, pela performance e densidade dos propelentes e pelo custo relativo dos ingredientes. O estudo considerou que se fosse obtida uma composição de máximo desempenho, processável e que resultasse em elevada densidade, sem sustentar a combustão quando da interrupção do fluxo de oxidante, então considerações adicionais sobre os méritos relativos de cada ingrediente seriam desnecessárias e a composição de máximo desempenho estaria definida (VICKLAND, 1967).

Combustíveis consistindo de um aditivo rico em nitrogênio, de boro (B) e de NH_4ClO_4 incorporados numa matriz polibutadiênica foram selecionados

inicialmente, em conjunto com os oxidantes ClF_5 , BrF_5 e ClO_3F . Esses pares foram escolhidos porque cálculos preliminares indicaram que eles seriam capazes de produzir valores de I_{sp} de 295 s e do produto $\rho \times I_{sp}$ de $503 \text{ s} \cdot \text{g}/\text{cm}^3$. Outras combinações foram consideradas, mas descartadas em função de desvantagens específicas, como propriedades dos gases de exaustão desfavoráveis ao radar (VICKLAND, 1967).

As combinações combustível-oxidante consideradas de maior potencial foram aquelas que apresentaram o maior I_{sp} e um produto $\rho \times I_{sp}$ suficiente para atender às restrições de massa e volume impostas pela missão. Estas avaliações foram baseadas na construção de diagramas ternários, elaborados fixando o percentual do polímero próximo a 25%. Ou seja, a região dos diagramas representava 75% em massa da formulação, que na realidade era quaternária. Estes diagramas ternários representaram o espaço experimental definido pelos teores de B, NH_4ClO_4 e aditivo rico em nitrogênio, tendo permitido a identificação de uma região de composições desejáveis em termos de I_{sp} e $\rho \times I_{sp}$. O oxidante foi o ClF_5 (líquido) e o polímero, o PBLH. O boro foi escolhido como aditivo principal ao combustível em função de sua performance e densidade, de cerca de $2,32 \text{ g}/\text{cm}^3$ a 20°C (PERRY; GREEN, 2008). O estudo considerou que o Al, com densidade em torno de $2,70 \text{ g}/\text{cm}^3$ a 20°C (PERRY; GREEN, 2008), poderia ser usado, mas com algum prejuízo ao desempenho (VICKLAND, 1967).

É instrutivo perceber que a abordagem adotada lança mão de um sistema híbrido misto, que embora não respeite a definição estrita da propulsão híbrida, qual seja, a separação entre combustível e oxidante, continuou a ser objeto de investigação (FORSYTH, 2016; FREDERICK, JR. *et al.*, 2005, 2007; KNOX; MOSER; FREDERICK, 2003), em que pesem as críticas quanto ao possível comprometimento da segurança (CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010; LEE; LEE, 2017a, 2017b) e da capacidade de modulação do empuxo e da operação intermitente (LEE; LEE, 2017b, 2017a). A dependência da taxa de queima com a pressão de câmara e a presença de espécies nocivas como HCl e NO_x nos gases de exaustão também são aspectos questionáveis. Esta abordagem será discutida mais adiante e consiste, em linhas gerais, em incorporar ao combustível certa parcela de oxidantes sólidos, como o NH_4ClO_4 ou o NH_4NO_3 .

De acordo com os autores, esta opção tinha o propósito de fornecer oxigênio ao processo de combustão, aumentando a taxa de regressão do combustível e permitindo assim a obtenção dos altos níveis de desempenho requeridos. Adicionalmente, a densidade relativamente alta do NH_4ClO_4 (em torno de $1,95 \text{ g/cm}^3$) tornou sua inclusão desejável do ponto de vista da vazão mássica total de propelente. Ainda segundo os autores, a única limitação ao teor adicionado de NH_4ClO_4 seria a tendência a sustentar a combustão quando da interrupção do fornecimento de oxidante, comprometendo a operação no modo liga-desliga. O estudo considerou que o percentual máximo de NH_4ClO_4 admissível para não sustentar a queima nesse cenário dependeria do seu tamanho de partícula, do teor de B e do projeto do motor, tendo sido arbitrado o limite superior de 40% em massa. Finalmente, é interessante notar que nenhuma restrição foi feita quanto à agressividade dos gases de exaustão, ou seja, o aspecto de adequação à saúde humana e ao meio-ambiente não fazia parte do rol de preocupações dos pesquisadores, o que foi atestado pela própria escolha do oxidante líquido ClF_5 (VICKLAND, 1967).

O programa resultou no desenvolvimento de um motor híbrido com combustível moldável capaz de operar no modo de interrupção-retomada, contendo 30% de aditivo rico em nitrogênio, 5% de boro, 30% de NH_4ClO_4 e 35% de polímero, com I_{sp} teórico de 284 s e $\rho \times I_{sp}$ de $453 \text{ s} \cdot \text{g/cm}^3$ queimando com o oxidante ClF_5 , em geometria de múltiplos canais (seis canais “ativos”, cada um deles com sete canais inativos), testada com sucesso em ensaios estáticos em escala piloto e escala real, apresentando fração volumétrica de 92% e apenas 6,7% de resíduos não queimados. Esta configuração, avaliada com o combustível selecionado, produziu essencialmente vazões mássicas constantes e, portanto, razões de mistura praticamente estáveis, resultando em consumo quase completo do combustível, levando à conclusão de que o motor mostrou-se compatível com os requisitos de mísseis táticos avançados, resultado que validou a aplicabilidade da propulsão híbrida a estes sistemas de armas (VICKLAND, 1967).

A geometria do bloco combustível resultou num mecanismo de injeção individual para cada porta, aumentando a complexidade do sistema. Outro aspecto importante diz respeito à modelagem da taxa de regressão do combustível

aditivado por oxidantes, como foi o caso aqui. A presença do oxidante no combustível faz com que a queima seja controlada não só pelo fluxo mássico de oxidante, mas também pela pressão de câmara (denotada por p_1), de sorte que a taxa de regressão passa a ser modelada pela Equação 7 (VICKLAND, 1967):

$$\dot{r} = a \times G_o^n \times p_1^m \quad (7)$$

Nos híbridos mistos, a Equação 7 é adotada para a modelagem da taxa de regressão do combustível (FORSYTH, 2016; FREDERICK, JR. *et al.*, 2007; KNOX; MOSER; FREDERICK, 2003), como se verá adiante.

A viabilidade da operação de motores híbridos em dois patamares de empuxo também foi apontada experimentalmente em estudo empregando H_2O_2 90% como oxidante (AUSTIN JR. *et al.*, 2010). Este trabalho ressaltou a importância de um gerenciamento eficaz da energia armazenada no sistema propulsivo para que mísseis avançados sejam capazes de cumprir múltiplas trajetórias de voo e assim engajar efetivamente seus alvos. Analogamente, o gerenciamento adequado desta energia pode ser importante para estágios finais de veículos lançadores, de modo que o mesmo sistema propulsivo seja capaz de posicionar uma variedade de cargas úteis em diferentes órbitas. Embora as formulações dos combustíveis não tenham sido detalhadas, o estudo apontou que uma razão de variação do empuxo de 10:1 foi obtida (AUSTIN JR. *et al.*, 2010).

Apesar das vantagens e as aplicações potenciais elencadas e a despeito de ser conhecida e pesquisada desde a década de 1930 (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010), a propulsão híbrida ainda não logrou atingir um nível de maturidade tecnológica comparável ao das propulsões sólida e líquida (KARABEYOGLU *et al.*, 2011; KUO; CHIAVERINI, 2007; LECCESE; CAVALLINI; PIZZARELLI, 2019). Exceto por aplicações bem-sucedidas em programas voltados a foguetes de sondagem, conduzidos em sua maioria por universidades e centros de pesquisa (KOBALD *et al.*, 2018), por estudos voltados à utilização em estágios superiores de veículos lançadores de satélites (KARABEYOGLU *et al.*, 2011), por programas experimentais exitosos levados a cabo na década de 1960 nos domínios de mísseis táticos (VICKLAND, 1967) e de alvos aéreos (ALTMAN; HOLZMAN, 2007), além do turismo espacial, representado pelo aclamado voo suborbital da nave *Space Ship One*, realizado em 2004

(ALTMAN; HOLZMAN, 2007; SUTTON; BIBLARZ, 2017), não parece lícito afirmar que a viabilidade técnica e econômica da propulsão híbrida em outros domínios ou mesmo em utilizações militares tenha sido plenamente alcançada (KUO; CHIAVERINI, 2007; LECCESE; CAVALLINI; PIZZARELLI, 2019; MAZZETTI; MEROTTO; PINARELLO, 2016).

As seguintes razões foram apontadas para explicar este cenário (KUO; CHIAVERINI, 2007):

- a) a fenomenologia da combustão em motores híbridos é marcadamente distinta de suas contrapartes sólida e líquida bipropelente, não existindo, portanto, um entendimento completo de todos os processos envolvidos na operação de um motor híbrido, sob as óticas da simulação teórica e da avaliação experimental;
- b) as relações de desempenho entre motores híbridos de escalas distintas ainda não foram completamente elucidadas, embora avanços importantes tenham sido obtidos;
- c) sob o prisma do desempenho, a propulsão líquida a bipropelente apresenta o mais elevado impulso específico, sendo, portanto, preferida para movimentar grandes veículos lançadores;
- d) do ponto de vista da disponibilidade para o lançamento e da simplicidade, propelentes sólidos geralmente exibem robustez e apresto operacional, particularmente em aplicações militares;
- e) os especialistas em propulsão química tendem a concentrar seus esforços exclusivamente nas propulsões sólida ou líquida, o que decorre, em parte, da carência de programas de desenvolvimento de longo prazo voltados especificamente à propulsão híbrida.

Estes obstáculos à maturação tecnológica dos sistemas híbridos podem ser agrupados em duas famílias de desafios (DA CÁS *et al.*, 2012):

- a) não técnicos: competição com os já consagrados sistemas sólidos e líquidos bipropelentes/monopropelentes, tendência da indústria a não correr riscos afastando-se do *status quo* tecnológico estabelecido, bem como, desvantagem numérica da comunidade devotada à pesquisa e

desenvolvimento de sistemas híbridos em relação a suas contrapartes sólida e líquida;

- b) técnicos: baixas taxas de regressão dos combustíveis clássicos, baixa densidade do sistema, eficiência de combustão problemática, deslocamento da razão O/F e transientes lentos em comparação com os sistemas sólidos e líquidos.

Particularmente em aplicações que exigem um alto nível de empuxo, o sistema propulsivo deve ser capaz de gerar um elevado nível de vazão mássica de propelente, parâmetro este que vem a ser, provavelmente, o maior desafio técnico nos sistemas híbridos, especificamente no que diz respeito à vazão mássica de combustível. Esta dificuldade pode ser quantificada pela comparação das ordens de grandeza das faixas conhecidas para as taxas de regressão de sistemas híbridos, de 1 a 5 mm/s, com as velocidades de queima de propelentes sólidos, de 0,05 a 75 mm/s (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Assim, o grande desafio técnico que se apresenta para a elevação do nível de maturidade tecnológica dos sistemas híbridos é o seguinte: como obter desempenho propulsivo satisfatório para uma aplicação específica sem sacrificar os atributos típicos destes sistemas, quais sejam: segurança, simplicidade, custos aceitáveis e adequação à saúde humana e ao meio-ambiente? Algumas das soluções tecnológicas desenvolvidas até o presente para superar a desvantagem representada pela combustão difusiva multifásica e turbulenta, alojada na camada limite definida pelo escoamento de oxidante, já foram abordadas superficialmente e serão discutidas em maior profundidade a seguir.

2.2.6 Abordagens para a viabilização da propulsão híbrida

Diversas abordagens têm sido estudadas para viabilizar tecnicamente a propulsão híbrida. Elas podem ser agrupadas, para fins didáticos, em três grandes vertentes (MAZZETTI; MEROTTO; PINARELLO, 2016):

- a) as abordagens geométrico-construtivas, que trabalham a geometria do bloco combustível e/ou o projeto mecânico e dimensional do propulsor, com os objetivos, por exemplo, de aumentar a área de combustível exposta à queima, de modificar os padrões de escoamento de oxidante, de promover turbulências localizadas nas vizinhanças da superfície do combustível e de prover volume adicional na câmara para elevar a eficiência de combustão, incluindo métodos como a configuração do combustível em múltiplos canais, a injeção centrífuga de oxidante e blocos combustíveis de queima terminal;
- b) as abordagens voltadas para a formulação do combustível, que buscam realçar a taxa de regressão mediante a utilização de combustíveis liquefazentes como a parafina, a incorporação de aditivos metálicos ou mesmo de oxidantes sólidos em proporções moderadas;
- c) métodos combinados, que empregam simultaneamente as duas abordagens anteriores.

Todas compartilham um objetivo comum: aumentar a taxa de transferência de calor ao combustível (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010). Contudo, a maior parte delas pode acarretar em aumento do grau de complexidade, redução da segurança e/ou adição de custos extras aos sistemas híbridos, sem um ganho expressivo de desempenho capaz de contrabalançar estes aspectos indesejáveis. Esta relação custo-benefício parece ser a chave para a elevação do nível de maturidade tecnológica dos sistemas híbridos a patamares próximos aos atingidos pelas propulsões sólida e líquida (KARABEYOGLU, 2008; KARABEYOGLU *et al.*, 2011).

É preciso ressaltar que a vasta maioria dos trabalhos experimentais e teóricos disponíveis na literatura aberta provavelmente se enquadraria, à luz da classificação apresentada, na vertente dos métodos combinados, pois na prática a determinação experimental da taxa de regressão de uma nova formulação para o combustível requer a configuração de uma câmara de combustão ou de um motor, o que significa que decisões quanto a sua geometria e aspectos construtivos devem ser tomadas (HITT; FREDERICK JR., 2017; LECCESE; CAVALLINI; PIZZARELLI, 2019; QUADROS; LACAVA, 2019). Assim, é forçoso enfatizar o caráter meramente didático desta sistematização. Na sequência, é discutida a vertente da formulação do combustível, a qual constitui o objeto desta Tese.

Este conjunto de técnicas procura realçar a vazão mássica de combustível mediante ganhos na sua taxa de regressão e/ou na sua massa específica. O exame da Equação 8, apresentada com destaque para estes parâmetros, evidencia o espírito desta abordagem. Nesta Equação, A_b , $\dot{m}_f$ e ρ_f denotam, respectivamente, a área do bloco combustível exposta à queima, a vazão mássica de combustível e a sua massa específica.

$$\dot{m}_f = \rho_f \times A_b \times \dot{r} \quad (8)$$

Estes métodos, se bem sucedidos, têm o potencial de preservar a simplicidade tanto na geometria do bloco combustível como no projeto do motor (PASTRONE, 2012). Estes aspectos são muito importantes sob a ótica da viabilização técnica e da consequente elevação do nível de maturidade tecnológica da propulsão híbrida (KARABEYOGLU *et al.*, 2011).

A relevância da formulação dos combustíveis em sistemas híbridos foi apontada por Dean (DEAN, 1996), que mencionou o PBLH, o PE e o PMMA como os materiais então estudados pelos norte-americanos para esta aplicação. Segundo o autor, o primeiro facilitaria a incorporação de aditivos, mas sendo um polímero termofixo, demandaria um processo de fabricação mais elaborado. Esta desvantagem não atingiria os dois últimos, que além de abundantemente disponíveis no mercado, poderiam facilmente assumir a geometria necessária mediante operações de tornearia mecânica. O autor elencou ainda os critérios quantitativos para a avaliação da aplicabilidade de formulações de combustíveis a estes sistemas:

- a) impulso específico (I_{sp}), que deve ser maximizado a fim de se obter o maior empuxo possível para uma dada vazão em peso de propelentes;
- b) $\rho \times I_{sp}$, parâmetro especialmente relevante para aplicações compactas como mísseis táticos;
- c) taxa de regressão, grandeza fundamental no projeto e operação de motores híbridos.

Em recente revisão sobre o assunto, Karabeyoglu (KARABEYOGLU, 2017) elencou, além do I_{sp} e do $\rho \times I_{sp}$, os seguintes parâmetros como critérios objetivos neste domínio:

- d) a disponibilidade de matérias-primas na indústria nacional;
- e) os custos recorrentes e não recorrentes;
- f) os riscos à saúde humana e o meio-ambiente, associados não só às espécies utilizadas como matérias-primas, mas também ao perfil dos gases de exaustão produzidos;
- g) a vida útil ou vida de prateleira do combustível, critério que impacta diretamente o gerenciamento do ciclo de vida e os seus custos.

Além da taxa de regressão, Karabeyoglu (KARABEYOGLU, 2017) enumerou, entre os efeitos balísticos que devem ser levados em conta na formulação de combustíveis para sistemas híbridos, os seguintes:

- a) a sua repercussão sobre a vazão mássica do combustível;
- b) a possível introdução de dependência da taxa de regressão com a pressão de câmara;
- c) o seu efeito sobre as propriedades mecânicas do material;
- d) a compatibilidade com os demais materiais utilizados na construção do motor (por exemplo, revestimentos isolantes);
- e) o acúmulo de resíduos não queimados ou oxidados nas imediações da garganta da tubeira;
- f) os seus efeitos sobre a estabilidade da combustão (por exemplo, não favorecendo a formação de modos acústicos de vibração na câmara);
- g) a sua influência sobre a erosão da garganta da tubeira;
- h) o deslocamento da razão O/F durante a queima.

Evidentemente, o conjunto de critérios de seleção e os aspectos balísticos citados aplicam-se não somente à formulação do combustível, mas também à escolha do oxidante e à definição de todos os parâmetros de projeto de um motor híbrido.

Dean também sugeriu que a inexistência de padronização nos procedimentos, equipamentos de ensaio e técnicas de análise e interpretação dos dados experimentais obtidos no domínio da propulsão híbrida dificultavam as comparações entre diferentes estudos, realizados com uma variedade de combustíveis, de oxidantes, de configurações e de escalas dos motores (DEAN, 1996). É notável que críticas análogas tenham sido registradas recentemente por

Veale *et al.* (VEALE *et al.*, 2017). Segundo os autores, os métodos experimentais aplicados ao desenvolvimento de sistemas híbridos deveriam seguir metodologias e procedimentos análogos aos já consagrados para propelentes sólidos (UNITED STATES OF AMERICA DEPARTMENT OF DEFENSE, 2010). Esta ponderação parece especialmente válida para a taxa de regressão, sendo forçoso, porém, reconhecer que o número de variáveis envolvidas (LOHNER *et al.*, 2006; PASTRONE, 2012) e os possíveis efeitos de suas interações dificultam a desejada padronização metodológica.

Em que pesem estas ressalvas, diferentes abordagens têm sido exploradas na tentativa de obter combustíveis de desempenho compatível para motores híbridos, as quais são de interesse central nesta Tese e, portanto, serão discutidas a seguir. São elas o emprego da parafina pura, a preparação de compósitos entre polímeros e parafinas e a aditivação do combustível com parcela restrita de oxidante. A incorporação de aditivos metálicos ao combustível, embora amplamente investigada e discutida na literatura (CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010; KARABEYOGLU *et al.*, 2011; KARABEYOGLU, 2017; PAL; KUMAR; LI, 2019; PAL; KUMAR, 2017a, 2017b; PASTRONE, 2012; RISHA *et al.*, 2007; VEALE *et al.*, 2017), tende a produzir gases de exaustão visíveis, facilmente detectáveis e rastreáveis em função da presença de elementos metálicos, o que pode significar um demérito considerável do ponto de vista das aplicações militares (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

2.2.6.1 Emprego da parafina pura como combustível

Esta abordagem foi sugerida pelos trabalhos de Karabeyoglu *et al.*, no contexto da investigação de materiais criogênicos como o metano e o pentano, de modo a superar o obstáculo técnico imposto pelas baixas taxas de regressão de combustíveis poliméricos tradicionais (KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL; ALTMAN, 2001). Parafinas são misturas de hidrocarbonetos saturados, sendo, portanto, classificadas na família dos alcanos, com fórmula geral C_nH_{2n+2} . São

obtidas como fração não volátil nos processos de refino do petróleo, apresentando número de átomos de carbono maior ou igual a vinte. A denominação parafina, em latim *parum affinis* (pouca afinidade), foi originalmente empregada para designar toda a família dos alcanos, em função de sua baixa reatividade frente a várias espécies químicas, como diversos ácidos e bases (SOLOMONS; FRYHLE; SNYDER, 2013).

As parafinas subdividem-se em dois grupos principais. A parafina é caracterizada fundamentalmente pela predominância de cadeias normais, ou seja, sua estrutura é preferencialmente linear. Por outro lado, a cera microcristalina apresenta proporções apreciáveis de cadeias ramificadas e cíclicas, em adição às cadeias lineares. A literatura reconhece ainda a existência de um terceiro grupo, denominado de ceras semi microcristalinas, o qual exibe parcela de ramificações e ciclizações intermediária entre as ceras de parafina e microcristalina (COTTOM, 2001). A Tabela 4 compila algumas propriedades de interesse para os grupos principais.

Tabela 4 - Propriedades das parafinas macro e microcristalina.

Propriedade	Parafina macrocristalina	Cera microcristalina
Constituição	Consiste principalmente de alcanos de cadeia normal (40 a 90% em massa)	Contém proporção significativa de hidrocarbonetos saturados ramificados e cíclicos, em adição aos alcanos de cadeia normal
Número de átomos de carbono por molécula	20-36	30-75
Ponto de fusão (°C)	46-68	60-93
Viscosidade cinemática a 98,9°C (mm²/s)	4,2-7,4	10,2-25
Dutibilidade/cristalinidade da cera sólida	Friável a cristalino	Dúctil-plástico a rígido-quebradiço
Massa molar numérica média (g/mol)	350-420	600-800
Número CAS	8002-74-2	63231-60-7

Fonte: (COTTOM, 2001; PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A., 2017a, 2017b, 2017c)

As parafinas são atóxicas, sendo, portanto, inofensivas à saúde humana. Além disso, em virtude de sua inércia química e de sua baixa solubilidade, as parafinas são consideradas materiais ambientalmente amigáveis. Seu espectro de aplicações inclui (PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A., 2017d, 2017e, 2017f, 2017b):

- a) materiais isolantes de eletricidade;
- b) fabricação de polidores e ceras domésticas;
- c) adesivos;
- d) impermeabilização de papéis e embalagens;
- e) aditivo na formulação de tintas e vernizes;
- f) fabricação de velas, pneus e fósforos.

Sua adoção como combustível exigiu nova modelagem do processo de combustão em motores híbridos, pois a parafina, ao contrário dos polímeros até então estudados, forma uma camada fundente (liquefazente) sobre o bloco de combustível, a qual permite o arrasto de parte das gotículas pelo fluxo de oxidante. Este arrasto, por si só, deve ser entendido como um mecanismo de transferência de massa. Somado à vaporização, ele tende a realçar a taxa de regressão. Assim, Karabeyoglu *et al.* investigaram o fenômeno do ponto de vista da estabilidade linear de uma camada líquida, submetida a um forte cisalhamento induzido pelo escoamento de um gás. Os efeitos de reações químicas e de variações de densidade não foram considerados (KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL; ALTMAN, 2001).

Em síntese, a teoria da combustão da camada líquida híbrida propõe que o significativo incremento da taxa de regressão observado com o emprego da parafina deve-se à formação de uma camada líquida hidrodinamicamente instável na superfície do combustível e ao consequente fenômeno de arraste de gotículas de parafina fundente pelo escoamento turbulento de oxidante. Esta camada líquida é caracterizada por sua baixa viscosidade e baixa tensão superficial. As gotículas de parafina arrastadas se dispersam pelas vizinhanças da zona de chama, aumentando a superfície total disponível para a combustão e, portanto, incrementando a vazão mássica de combustível. Vale ressaltar que o referido

incremento se deve também à própria natureza ablativa do fenômeno. Também é importante observar que o arraste da parafina fundida não é limitado pelo efeito de bloqueio comum em combustíveis poliméricos, por meio do qual a taxa de transferência de calor da zona de chama para a superfície do combustível (principalmente por convecção) é reduzida pelo acúmulo de combustível vaporizado existente nas vizinhanças da superfície do bloco (KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL; ALTMAN, 2001). A Figura 7 apresenta a modelagem conceitual do arraste da camada de combustível hidrodinamicamente instável.

Figura 7 - Instabilidade da camada líquida de combustível e mecanismo de arraste de gotículas.

Fonte: Adaptado de (CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010)

A Equação 9 apresenta a relação empírica postulada por Karabeyoglu *et al.* para a vazão mássica de arraste de combustível liquefeito. Nesta Equação, “ P_d ” denota a pressão dinâmica na porta (Pa), “ h ” a espessura da camada de combustível liquefeito (mm), bem como, “ μ_l ” (mPa·s) e “ σ ” (mN/m), respectivamente, a viscosidade e a tensão superficial da camada liquefeita. O subscrito *ent* denota arraste (KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL; ALTMAN, 2001).

$$\dot{m}_{ent} \propto \frac{P_d^\alpha \times h^\beta}{\mu_l^\gamma \times \sigma^\pi} \quad (9)$$

Tem-se, portanto, que o arraste de combustível fundido seria diretamente proporcional à pressão dinâmica na porta e à espessura da camada de material liquefeito, e inversamente proporcional à viscosidade e à tensão superficial da

mesma. Ou seja, aumentos na viscosidade e na tensão superficial da camada líquida implicariam na sua estabilização, ou seja, ela se tornaria menos suscetível ao arraste de gotículas em função do escoamento de um gás sobre a mesma. É o que ocorre, segundo os autores, nos motores híbridos com combustíveis poliméricos clássicos capazes de formar camada liquefeita, como os polietilenos, em que os baixos níveis de instabilidade no filme líquido fino não permitem o arrasto de combustível pela corrente de oxidante, resultando, globalmente, em baixas taxas de regressão. Por outro lado, combustíveis criogênicos como o pentano (C_5H_{12}) e não criogênicos como as parafinas formam camadas líquidas instáveis justamente em função de sua baixa viscosidade, levando a taxas de regressão consideravelmente maiores. Os autores apontam ainda que, nas condições usuais de operação de um motor híbrido, a viscosidade da camada líquida é preponderante em relação à tensão superficial, ou seja, $\gamma > \pi$ (KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002).

É válido afirmar que os parâmetros abrigados no denominador da Equação 9 são propriedades do combustível, sendo, portanto, dependentes de sua formulação. De outra parte, as grandezas situadas no numerador da Equação 9 são parâmetros operacionais do motor híbrido, estando associadas as suas dimensões e ao fluxo mássico de oxidante (KARABEYOGLU, 2008). A Figura 8 apresenta imagem obtida durante ensaio de queima de uma parafina com oxigênio gasoso, evidenciando o arraste de material fundido supramencionado.

Figura 8 - Queima de parafina pura com oxigênio gasoso em câmara de combustão.

Fonte: (CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010)

O considerável aumento da taxa de regressão de combustíveis formulados com parafina em relação aos polímeros tradicionais, da ordem de 3 a 4 vezes

(CHANDLER *et al.*, 2011; KARABEYOGLU, 2008), é ilustrado pela Figura 9. Nela, “Escorez” designa uma classe de hidrocarbonetos alifáticos de baixa massa molar, aplicados como resinas amorfas em fitas adesivas, tubulações plásticas e embalagens diversas, enquanto SP-1a denota um combustível à base de parafina. Talvez em função deste incremento expressivo, Chandler *et al.* (CHANDLER *et al.*, 2011) consideraram que a propulsão híbrida utilizando combustíveis baseados em parafina encontrava-se no nível de maturidade tecnológica 5.

Figura 9 - Taxa de regressão versus fluxo mássico de oxidante para diversos pares combustível – oxidante.

Fonte: Adaptado de (KARABEYOGLU, 2012b)

A Tabela 5 elenca as equações para as taxas de regressão ajustadas dos pares combustível-oxidante apresentados na Figura 9, com $\dot{r}$ dado em mm/s e G_{ox} , fluxo mássico de oxidante, dado em $kg/m^2 \cdot s$. NA denota que o parâmetro não foi avaliado.

Tabela 5 - Taxas de regressão ajustadas para combustíveis poliméricos e parafínicos.

Combustíveis	Oxidantes	
	Oxigênio líquido, LOx	Óxido nítrico, N ₂ O
PEAD	$\dot{r} = 0,02340 \times G_{ox}^{0,62}$	NA
PBLH	$\dot{r} = 0,03043 \times G_{ox}^{0,68}$	
PBLH-Escorez	$\dot{r} = 0,02061 \times G_{ox}^{0,68}$	
Parafínicos	$\dot{r} = 0,1170 \times G_{ox}^{0,62}$	$\dot{r} = 0,1550 \times G_{ox}^{0,50}$

Fonte: (KARABEYOGLU, 2012b)

A inclusão do polietileno de alta densidade (PEAD) neste rol de dados é instrutiva porque, segundo a teoria da estabilidade linear desenvolvida por Karabeyoglu *et al.*, este polímero termoplástico forma um filme líquido muito estável, de elevada viscosidade (4 ordens de grandeza acima da viscosidade do pentano), o qual resulta em arraste desprezível e, portanto, em baixas taxas de regressão, mesmo sob as condições turbulentas usualmente encontradas nos motores híbridos (CHANDLER *et al.*, 2011; KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL; ALTMAN, 2001).

Segundo esta perspectiva, a modelagem da combustão do polietileno de alta densidade difere da abordagem clássica aplicada a polímeros como o PBLH e o PMMA, associada à pirolisação e ao efeito de bloqueio do filme de combustível gasoso estagnado sobre a superfície. Esta similitude nos comportamentos das parafinas e dos polietilenos pode ser melhor compreendida considerando que ambos são hidrocarbonetos saturados de fórmula geral C_nH_{2n+2} (KARABEYOGLU, 2012c).

Além do realce da taxa de regressão, a parafina apresenta os seguintes benefícios adicionais (CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010; GOUVÊA; VIEIRA; COSTA, 2006; KARABEYOGLU, 2008; SACCONI *et al.*, 2015; SALVADOR; NETTO; COSTA, 2007; SANTOS *et al.*, 2005, 2006):

- a) sua natureza não explosiva e atóxica permite que seja transportada como carga comum;
- b) é um material de baixo custo e passível de reciclagem;
- c) tem o mesmo conteúdo energético do querosene, mas sua densidade é 16% maior, favorecendo projetos compactos em comparação a sistemas líquidos bipropelentes;
- d) apresenta estabilidade química compatível com uma longa vida útil.

Neste ponto, é preciso confrontar os aspectos vantajosos da parafina em termos de estabilidade química e adequação à saúde humana e ao meio-ambiente com os inconvenientes da propulsão sólida, discutidos anteriormente. Verifica-se, em síntese, que a parafina pura não compartilha daqueles deméritos, tornando-se, portanto, um material bastante atrativo para aplicação na propulsão híbrida, particularmente em mísseis táticos (MAZZETTI; MEROTTO; PINARELLO, 2016).

Apesar destas vantagens, a parafina pura apresenta dificuldades técnicas importantes, que podem ser agrupadas, para fins didáticos, em duas vertentes (BEN-BASAT; GANY, 2016; SACCONI *et al.*, 2015):

- a) comportamento termomecânico das parafinas;
- b) sua eficiência de combustão.

Quanto ao primeiro fator, sabe-se que a natureza intrinsecamente quebradiça das parafinas e sua tendência à contração sob resfriamento, da ordem de 15 a 25% em volume, podem levar à formação de defeitos estruturais no bloco combustível, tais como trincas, fissuras e bolhas, não apenas durante a sua produção, mas também ao longo da sua vida útil. Este inconveniente torna-se mais grave com o aumento da escala do motor (SACCONI *et al.*, 2015). Embora não haja, nas faixas usuais de fluxo mássico de oxidante, dependência da taxa de regressão com a pressão de câmara, como exposto anteriormente, e, portanto, a combustão em sistemas híbridos clássicos não seja tão sensível a defeitos estruturais do propelente, ao contrário do que se verifica na propulsão sólida, ainda não se conhece até que ponto um motor híbrido poderia sofrer falha catastrófica na presença de uma grande fissura no bloco combustível (VEALE *et al.*, 2018).

É pertinente mencionar que o envelope operacional aceitável em termos de temperatura e dimensões de motores híbridos, para blocos combustíveis à base de parafina, já foi avaliado por meio de modelagens computacionais. Para o combustível SP-1a, cuja temperatura de fusão é de 69°C, verificou-se que temperaturas maiores do que 45°C a 50°C poderiam limitar o tempo de estocagem de motores de grande escala devido à deformação/colapso do bloco combustível, de modo que a combinação apropriada das variáveis tempo de armazenamento-temperatura deveria ser fixada para cada sistema híbrido. Por outro lado, em motores de pequena escala estas variáveis seriam menos críticas devido aos baixos níveis de tensões vigentes (KILIC *et al.*, 2003).

No caso das parafinas puras, Andrianov *et al.* apontaram que embora não seja possível estabelecer de forma geral que defeitos estruturais tenham influência significativa no processo de queima ou na ocorrência de falha catastrófica, é válido afirmar que as condições do processo de fabricação podem levar à formação de trincas, mesmo em blocos de pequenas dimensões, o que por sua vez pode conduzir a um superaquecimento do motor e eventualmente comprometer a sua integridade estrutural. Além disso, os autores demonstraram experimentalmente que uma trinca radial afeta apreciavelmente a evolução do perfil de queima do canal interno (ANDRIANOV *et al.*, 2019).

Em qualquer caso, considera-se altamente indesejável a possibilidade de ejeção de fragmentos do combustível pela tubeira. A condição crítica seria configurada pela obstrução da garganta da tubeira por algum destes fragmentos, levando à sobrepressurização da câmara e possivelmente à explosão do motor (VEALE *et al.*, 2018).

Além disso, o bloco combustível deve ser capaz de suportar as exigências termomecânicas associadas às operações de lançamento. Este requisito estrutural pode ser particularmente crítico em grandes veículos lançadores que empreguem motores híbridos contendo blocos combustíveis de dimensões consideráveis, formulados com parafina pura ou aditivada, por exemplo, com Al (KILIC *et al.*, 2003; VEALE *et al.*, 2018; VEALE; BROOKS; DA LA BEAUJARDIERE, 2015).

Na tentativa de contornar esta dificuldade, foi proposto um método para a fabricação de blocos de parafina pura por moldagem estática (sob repouso),

baseado na aplicação simultânea de pressão (aproximadamente 10 bar ou 9,87 atm) e de resfriamento controlado, na tentativa de obter um combustível isento de defeitos estruturais (PISCITELLI *et al.*, 2015; SACCONI *et al.*, 2015).

É instrutivo perceber que o foco desta abordagem reside no estudo de um método de fabricação do bloco combustível que seja capaz de compensar a baixa qualidade mecânica da parafina pura, e não na reformulação do combustível com ênfase em seu comportamento estrutural. Karabeyoglu *et al.* apresentaram uma solução mista, em que uma formulação à base de parafina, denominada SP-1a, foi preparada mediante moldagem sob centrifugação. Embora a composição deste combustível não tenha sido descrita, os autores apontaram que este método foi capaz de produzir blocos cilíndricos monoperfurados com homogeneidade radial satisfatória e comportamento estrutural compatível, em escalas distintas de fabricação. A homogeneidade foi avaliada por meio de inspeção visual, densidade e regularidade das taxas de regressão (KARABEYOGLU *et al.*, 2004).

Quanto à eficiência de combustão das parafinas, a própria natureza fenomenológica da sua queima em motores híbridos pode ocasionar a ejeção de combustível não queimado, redundando em perda da eficiência da combustão e em prejuízo ao desempenho do motor híbrido. Este aspecto foi investigado por Gany *et al.* em alguns trabalhos teóricos e experimentais (BEN-BASAT; GANY, 2016; GANY; WEINSTEIN, 2013; WEINSTEIN; GANY, 2011).

Estes estudos desenvolveram um modelo matemático para a predição da taxa de regressão da parafina pura levando em conta que a mesma se subdivide em três componentes, a saber: vaporização, arraste de gotículas pelo oxidante e deslocamento axial da camada líquida. Esta última parcela não havia sido considerada, até então, na modelagem da combustão da parafina em motores híbridos (KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL, 2002). Esta abordagem é expressa pela Equação 10, em que os subscritos m , v , ent e l , denotam, respectivamente, fusão, vaporização, arraste de gotículas e o deslocamento da camada líquida. Esta Equação evidencia a premissa adotada pelos autores de que a taxa de fusão do combustível sólido, $\dot{r}_m$, é assumida como sua taxa de regressão global, $\dot{r}$:

$$\dot{r} = \dot{r}_m = \dot{r}_v + \dot{r}_{ent} + \dot{r}_l \quad (10)$$

A modelagem desenvolvida pelos autores considerou que o processo de queima num combustível liquefazente ocorre num ambiente trifásico, qual seja, sólido, líquido e gasoso, no qual, em regime permanente, os seguintes fenômenos têm lugar de modo simultâneo:

- a) o combustível sólido atinge sua temperatura de fusão;
- b) uma camada de combustível liquefeito forma-se sobre sua superfície;
- c) a camada de combustível liquefeito flui ao longo da superfície, como resultado das tensões cisalhantes impostas pelo escoamento do oxidante;
- d) na interface entre a camada de combustível liquefeito e os gases quentes circundantes, ocorrem a evaporação da parafina e também o desprendimento de gotículas de parafina liquefeita, como resultado do cisalhamento supramencionado.

Com estas premissas, a aplicabilidade do modelo desenvolvido restringiu-se a combustíveis capazes de formar uma camada liquefeita, hidrodinamicamente instável sob escoamento turbulento de oxidante. Os autores enfatizaram ainda que (BEN-BASAT; GANY, 2016; GANY; WEINSTEIN, 2013; WEINSTEIN; GANY, 2011):

- a) os processos de fusão e evaporação do combustível são governados pela transferência de calor a partir da zona de chama;
- b) nos sistemas híbridos, estabelece-se uma zona de chama difusiva no interior da camada limite definida pelo escoamento turbulento de oxidante, em posição adjacente à superfície do combustível;
- c) tomando esta descrição fenomenológica como premissa, a cinética química desempenhará papel secundário, de modo que seus efeitos não foram levados em conta na modelagem;
- d) analogamente, considerou-se que o combustível liquefeito é aquecido via convecção forçada a partir da zona de chama, de sorte que o mecanismo radiativo não foi incluído na modelagem (esta premissa perderia validade se o combustível incorporasse metais em sua formulação);
- e) no seio da camada de combustível liquefeito e em sua interface com a superfície sólida, a transferência de calor se dá por condução.

Para um fluxo mássico de oxidante (N_2O) de $45 \text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$, o modelo desenvolvido estimou que 21% em massa da parafina fundida se vaporiza, 30% é arrastada como gotículas e 49% chega à porção terminal da câmara de combustão como camada líquida deslocada (BEN-BASAT; GANY, 2016). Estes resultados evidenciaram o potencial de comprometimento do desempenho propulsivo associado ao emprego da parafina pura, em que pesem suas taxas de regressão diferenciadas em relação aos materiais poliméricos tradicionais. A Figura 10 mostra um pedaço de parafina residual recolhida na câmara de pós-combustão durante os experimentos.

Figura 10 - Parafina residual recolhida em câmara de pós-combustão.

Fonte: (BEN-BASAT; GANY, 2016)

Para contornar a eficiência de combustão precária da parafina pura, foi sugerido o emprego de combustíveis à base de parafina e polímeros, abordagem adotada, por exemplo, no estudo de Sisi e Gany (SISI; GANY, 2015). É importante perceber que esta alternativa tem o potencial de combinar as qualidades mecânicas dos polímeros com as altas taxas de regressão das parafinas.

2.2.6.2 Preparação de compósitos entre polímeros e parafinas

Esta abordagem visa a obter um equilíbrio entre as qualidades mecânicas próprias de materiais poliméricos e as taxas de regressão superiores da parafina (CARDOSO *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2015; MCCULLEY, 2012; VEALE *et al.*, 2017). Trata-se de incorporar ao polímero um aditivo não polimérico, com o propósito de

produzir um novo material que apresente uma combinação de características que não são alcançadas com nenhum dos materiais de partida isoladamente, mas que ao mesmo tempo exiba os aspectos vantajosos de cada um deles (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; CANEVAROLO JR., 2006; DE PAOLI, 2008). Neste contexto, foram adotadas indistintamente as terminologias “compósito” e “composição” para designar este novo material, que pode ser formulado a partir de polímeros termoplásticos, como os polietilenos, e de termofixos, como o PBLH. Esta definição é coerente com a designação “composite” para os propelentes sólidos baseados em polímeros aditivados com oxidantes cristalinos e partículas metálicas, entre outros itens.

A larga experiência tecnológica acumulada com propelentes sólidos compósitos tem favorecido a investigação do PBLH como combustível para motores híbridos (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; RISHA *et al.*, 2007). Trata-se de um pré-polímero líquido de massa molar média da ordem de 2800 g/mol, contendo grupos hidroxila (OH) terminais e reativos, que em contato com agentes de reticulação (ou de cura) como o diisocianato de isoforona (IPDI na sigla em inglês) sofre solidificação, constituindo então a matriz polimérica de propelentes “composite” (PATERNILI *et al.*, 2002).

Cardoso *et al.* propuseram um novo conceito de bloco combustível à base de parafina, formado pelo PBLH como matriz e por partículas de parafina com alto grau de empacotamento, como forma de contornar as fragilidades mecânicas da parafina pura. O objetivo central do trabalho foi desenvolver um método confiável para a preparação de um bloco combustível à base de PBLH e parafina, que retivesse as qualidades mecânicas do primeiro e o comportamento na combustão da segunda. Para tanto, buscou-se inicialmente a obtenção de partículas de parafina de formato esférico, exibindo duas faixas distintas de diâmetro médio de partícula (sistema bimodal), mediante cristalização em emulsão (CARDOSO *et al.*, 2017).

Os autores sugeriram que o método de cristalização da parafina em emulsão aquosa seria eficiente no preparo de partículas arredondadas, com faixas de diâmetro controláveis. Estas partículas foram dispersas na matriz de PBLH, com uma fração volumétrica máxima de 62% tendo sido obtida com o uso de parafina

com distribuição bimodal. As propriedades mecânicas deste compósito, como esperado, foram melhores do que as da parafina pura (CARDOSO *et al.*, 2017).

O bloco combustível resultante, composto por 36% em massa de PBLH, 27% de parafina com menor diâmetro, 33% de parafina com maior diâmetro e os restantes 4% de aditivos como o dioctiladipato (DOA), teve seu comportamento térmico comparado com o da parafina e do PBLH puros. As condições adotadas nos ensaios termogravimétricos foram: atmosfera de ar sintético com vazão de 100 cm³/min e taxa de aquecimento de 10°C/min. As demais condições, como a programação de temperatura, geometria e massa das amostras, não foram mencionadas pelos autores. Verificou-se que, mesmo formulado com 60% em massa de parafina, o perfil térmico do compósito é razoavelmente mais próximo ao do PBLH puro, exibindo três etapas de perda de massa (CARDOSO *et al.*, 2017).

Além do PBLH, outros polímeros também têm sido avaliados como reforços estruturais à parafina. Galfetti *et al.* estudaram a incorporação de parafinas a espumas de poliuretano (PUF na sigla em inglês) com dimensões médias das cavidades da ordem de 300 a 400 µm e densidade de 0,02 g/cm³. As formulações preparadas contemplaram desde misturas binárias PUF-parafinas até a inclusão de aditivos metálicos de diversos tipos, como o hidreto de lítio e alumínio (LiAlH₄). As composições PUF-parafinas, cujo método de preparo não foi apresentado, consistiram de 3% em massa da primeira e 97% da segunda. A composição formulada com a parafina de fórmula molecular C₂₄H₅₀ resultou em uma densidade de 0,88 g/cm³. Queimando com O₂ gasoso em câmara de combustão bidimensional, apresentou um incremento de 188% relativo à taxa de regressão do PBLH puro. Em termos absolutos, o patamar atingido por esta formulação foi de 1,2 mm/s, ainda bastante inferior às velocidades de queima usualmente observadas em propelentes sólidos (GALFETTI *et al.*, 2013).

Apesar deste incremento considerável em relação ao PBLH e à inegável melhoria nas qualidades estruturais do combustível, agregada pelo PUF, os autores reconheceram que o material obtido era anisotrópico, dada a natureza intrinsecamente heterogênea da matriz polimérica utilizada, o que poderia comprometer seu comportamento face a esforços mecânicos como vibrações e compressão. Finalmente, nenhum comentário foi feito sobre a eficiência de

combustão das composições estudadas e sobre os possíveis efeitos dos diferentes suportes sobre o mecanismo de combustão e, portanto, sobre a taxa de regressão (GALFETTI *et al.*, 2013).

Neste ponto, cabe questionar a comparação relativa com o PBLH, pois a abordagem mais coerente seria cotejar os resultados do material compósito com a espuma de poliuretano ou com a parafina pura. Este aspecto foi observado no estudo de Gomes *et al.*, que avaliaram experimentalmente a composição da espuma de poliuretano com 30% em massa de cera microcristalina, queimando com oxigênio gasoso. Este arranjo possibilitou um incremento de 83% na taxa de regressão desta composição relativamente à espuma de poliuretano pura. Os blocos combustíveis, cujo método de preparo não foi descrito, tinham geometria cilíndrica monoperfurada, com diâmetro externo de 6,83 cm, diâmetro inicial da porta de 2 cm e comprimento de 18,5 cm (GOMES *et al.*, 2013).

Galfetti *et al.* também avaliaram a utilização do copolímero termoplástico estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS na sigla em inglês) como matriz para a impregnação de parafina. Entretanto, a formulação estudada foi um tanto exótica, tendo consistido em uma mistura homogênea de 15% de SEBS, 25% de óleo mineral, 50% de parafina e 10% de querosene (frações em massa). Embora tenha apresentado comportamento mecânico adequado e um incremento de 148% relativo à taxa de regressão do PBLH puro, esta abordagem não parece promissora, não porque afaste o combustível da concepção clássica, mas sim porque resultados similares talvez possam ser obtidos por formulações mais simples (GALFETTI *et al.*, 2013).

A composição do copolímero termoplástico de etileno-acetato de vinila (EVA na sigla em inglês) com cera de parafina e cera microcristalina, com teores de até 20% em massa do copolímero na formulação e queimando com O₂ gasoso em câmara de combustão (NAKAGAWA; HIKONE, 2011) e em motor foguete híbrido (ISHIGAKI; NAKAGAWA, 2017) também foi avaliada. O método de preparo das composições não foi descrito. As tendências gerais verificadas foram de melhoria das qualidades mecânicas acompanhada de diminuição das taxas de regressão com o aumento do teor do copolímero na formulação, a qual se mantém sob diferentes fluxos mássicos de oxidante.

Estes resultados sugeriram que a relação entre a viscosidade da camada de combustível liquefeito e sua taxa de regressão é de fato relevante. O comportamento experimental identificado inicialmente foi de que a viscosidade do combustível fundido aumentava apreciavelmente com o incremento no teor em peso de copolímero na formulação (ISHIGAKI; NAKAGAWA, 2017; NAKAGAWA; HIKONE, 2011).

Em seguida, os autores apontaram que quanto menor a viscosidade da camada liquefeita, associada a um teor decrescente do copolímero EVA na formulação, maior o arraste e menor o efeito de bloqueio à transferência de calor descrito pela teoria clássica, resultando, globalmente, no incremento da taxa de regressão. A Figura 11 apresenta os resultados experimentais, sendo “ μ ” a viscosidade.

Figura 11 - Relação entre a taxa de regressão do compósito EVA - cera microcristalina e a sua viscosidade a 120°C.

Fonte: (ISHIGAKI; NAKAGAWA, 2017)

Na Figura 11, verifica-se que a taxa de regressão diminui em uma tendência linear com o incremento na viscosidade (notar que o eixo horizontal representa $\mu^{-1/6}$). Estes resultados parecem coerentes com a relação postulada por Karabeyoglu *et al.* para a vazão mássica de arraste de combustível liquefeito (KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL; ALTMAN, 2001), já apresentada, porque evidenciam o papel relevante da viscosidade da camada liquefeita, ao lado do fluxo mássico de oxidante, na viabilização do mecanismo de arraste de gotículas de combustível.

Resultados similares, em linhas gerais, foram obtidos em outros estudos envolvendo composições entre parafinas e o copolímero EVA (TANG *et al.*, 2017)

e entre parafinas e os copolímeros EVA e SEBS (MENGU; KUMAR, 2018). Verificou-se nestes trabalhos que, como regra geral, os ganhos no comportamento mecânico associados ao acréscimo de polímeros às parafinas são acompanhados por decréscimo na taxa de regressão.

É interessante mencionar, acerca das relações entre a taxa de regressão e a viscosidade da camada de combustível liquefeito, que alguns trabalhos avaliaram a inclusão do ácido esteárico em formulações contendo parafinas e/ou polímeros (BOROS; KONECNÝ, 2009; ISHIGAKI; NAKAGAWA, 2017; TANG *et al.*, 2017). O ácido esteárico é um ácido carboxílico de fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, com ponto de fusão próximo a 68°C , densidade em torno de 0,4 a 0,5 g/cm³ e, assim como a parafina, é quimicamente estável (MERCK S/A, 2017) e pode ser aplicado, por exemplo, à produção de velas (HAMINS; BUNDY; DILLON, 2005). Ele guarda similaridade estrutural com o n-eicosano, uma parafina de fórmula $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ que já foi estudada no âmbito dos materiais de mudança de fase (GENOVESE *et al.*, 2006). Os estudos supracitados verificaram que, em combinação com parafinas, o ácido esteárico diminuiu ligeiramente a viscosidade da camada liquefeita e aumentou a taxa de regressão em 19%. Estes resultados sugerem que o ácido esteárico poderia ser cogitado como substituto ou aditivo das parafinas, talvez em formulações que incluam espécies polares como oxidantes cristalinos.

Em síntese, os dados obtidos nestes estudos são muito importantes porque mostram que a melhoria do comportamento mecânico das parafinas puras, mediante composição com polímeros como o PBLH, o SEBS e o EVA, cobra um preço em termos de taxa de regressão, muito embora não tenham sido discutidos eventuais ganhos na eficiência de combustão, os quais seriam esperados, neste caso, segundo as observações de Gany e Ben-Basat (BEN-BASAT; GANY, 2016; SISI; GANY, 2015; WEINSTEIN; GANY, 2011). Outro aspecto comum às composições examinadas até este ponto reside na diferença estrutural entre a parafina e os polímeros avaliados, de sorte que, ao contrário da primeira, estes não formam, a princípio, camadas liquefeitas durante a combustão. Nestes casos, o mecanismo de queima seria, possivelmente, intermediário entre o modelo da camada líquida híbrida e o modelo clássico baseado exclusivamente na pirolisação do polímero.

Na propulsão híbrida, a aplicação dos polietilenos como combustíveis tem sido objeto de interesse há várias décadas (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; HEISTER; WERNIMONT, 2007; WERNIMONT; HEISTER, 2000). A formação de uma camada liquefeita sobre a superfície do combustível é um traço particular que, por um lado, distingue os polietilenos de polímeros como o PBLH e o PMMA, caracterizados pela decomposição por pirolisação, e por outro, o aproxima do mecanismo de decomposição das parafinas, que passa inicialmente pela fusão do material. Logicamente, dada a variedade de perfis estruturais abrigada na família dos polietilenos, esta similaridade com a parafina não abrange todo o seu espectro de massas moleculares médias.

Neste sentido, Heister e Wernimont estudaram a aplicabilidade de três tipos de polietileno, a saber, polietileno de baixa densidade (daqui em diante designado como PEBD), polietileno de alta densidade (daqui em diante designado como PEAD) e polietileno de ultra alta massa molecular (UHMWPE na sigla em inglês) como combustíveis para queima com H_2O_2 em motores híbridos (HEISTER; WERNIMONT, 2007; WERNIMONT; HEISTER, 2000).

Os autores se propuseram, inicialmente, a examinar os materiais *in natura* por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC na sigla em inglês) a fim de obter dados confiáveis acerca de suas cristalinidades, segundo procedimento amplamente discutido na literatura (CANEVAROLO JR., 2006; HAINES, 1995; HAINES *et al.*, 2002). Esta análise estabeleceu uma comparação entre as faixas de temperaturas de fusão e os graus de cristalinidade para os polietilenos avaliados, conforme exposto na Tabela 6.

Tabela 6 - Cristalinidades e temperaturas de fusão para polietilenos.

Material	Cristalinidade (%)	Temperatura de fusão (°C)
PEBD	45 a 55	106 a 111
PELBD	25 a 75	125
UHMWPE	45	132
PEAD	85	125 a 132

Fonte: Adaptado de (HEISTER; WERNIMONT, 2007)

Nos termogramas DSC, a existência de um pico endotérmico associado à fusão, marcadamente distinto para uma das amostras, a uma temperatura inferior aos demais picos atribuídos inicialmente aos polietilenos de baixa densidade, sugeriu, segundo os autores, que os dois últimos seriam na verdade polietilenos lineares de baixa densidade (daqui em diante designado como PELBD), ou seja, suas temperaturas de fusão superiores em relação ao primeiro pico seriam indicativas de maior cristalinidade (HEISTER; WERNIMONT, 2007).

Neste ponto, vale destacar a observação de Winters quanto à predominância no mercado de polietilenos blendados, ou seja, um dado polietileno comercializado, por exemplo, como PEBD pode consistir, na verdade, de uma mistura ou blenda de polietilenos que atende a demandas específicas em termos de propriedades físico-químicas (WINTERS, 2012). Comentário análogo foi registrado por Rabinovitch *et al.* com relação ao PMMA (RABINOVITCH *et al.*, 2018).

Em que pesem estas observações, a etapa de despolimerização e gaseificação das amostras, inicialmente tratadas como polietilenos de baixa densidade, não foi afetada pela suposição de que, de fato, apenas uma delas corresponderia a esta classificação. Ou seja, as diferenças em termos de cristalinidade, relacionadas à temperatura de fusão, tiveram relevância apenas na etapa de fusão destes polímeros, não afetando sua decomposição térmica (HEISTER; WERNIMONT, 2007; WERNIMONT; HEISTER, 2000).

É igualmente necessário associar a cristalinidade dos polietilenos a seu comportamento mecânico. O PEAD, com sua cristalinidade superior em relação ao PEBD, exibe módulo de elasticidade e limite de resistência à tração superiores, sendo, portanto, um material mais rígido (CANEVAROLO JR., 2006). Dadas as solicitações termomecânicas usualmente presentes no lançamento e/ou no voo de lançadores e mísseis em geral, este aspecto pode ser relevante no processo de seleção do combustível.

O PEAD, o PELBD e o PEBD têm sido amplamente estudados para aplicação como suportes estruturais de parafinas macro e microcristalinas no domínio dos materiais de mudança de fase (CHEN; WOLCOTT, 2015, 2014; KRUPA; LUYT, 2001a; KRUPA; MIKOVÁ; LUYT, 2007; LUYT; KRUPA, 2002; MOLEFI; LUYT; KRUPA, 2010; RAJAGANESH, 2013). Estes são materiais capazes de absorver,

armazenar e liberar quantidades consideráveis de energia, na forma de calor latente, num intervalo bem definido de mudança de fase (RAJAGANESH, 2013). Seu princípio de funcionamento baseia-se no fato de que a energia térmica pode ser armazenada como calor latente em materiais que sofrem mudanças de fase em temperaturas próximas às de interesse para aplicações específicas (CHEN; WOLCOTT, 2014).

Dentre estas aplicações, é possível enumerar a confecção de vestimentas esportivas projetadas para garantir conforto térmico, a refrigeração de dispositivos eletrônicos e a utilização em revestimentos de edificações para armazenamento da energia solar (CHEN; WOLCOTT, 2015, 2014; KRUPA; MIKOVÁ; LUYT, 2007; LUYT; KRUPA, 2008). Esta última tem recebido considerável atenção, tendo em vista seu impacto potencial na diminuição das demandas energéticas para aquecimento ou refrigeração de residências e escritórios. A Tabela 7 elenca algumas propriedades de interesse para o PEAD, o PELBD e o PEBD. Na Tabela 7, as propriedades destacadas com (*) são aquelas cujos valores dependem da massa molar, das condições de cristalização e do método de avaliação, onde T_g indica a temperatura de transição vítrea e T_m a temperatura de fusão.

Tabela 7 - Algumas propriedades de interesse dos polietilenos.

Propriedade	PEAD	PELBD	PEBD
Número CAS	9002-88-4		
Massa específica (g/cm ³) *	0,920-0,990	0,912-0,930	0,910-0,935
T_g (°C)	-123	-123 a -118	-133 a -103
T_m (°C) *	118-146	105-110	105-115
Faixa típica de massa molar (g/mol)	$1 \times 10^3 - 8 \times 10^6$	$5 \times 10^4 - 20 \times 10^4$	$3 \times 10^4 - 40 \times 10^4$
Cristalinidade (%) *	35-90	33-53	33-53
Entalpia de fusão (kJ/mol de unidades CH ₂) *	1,450 - 3,730	1,370 - 2,180	1,370 - 2,180
Elongação na ruptura (%)	50-800	100 a 1200	100 a 800
Limite de resistência à tração (MPa)	10-60	9-20	9-15
Módulo de elasticidade (GPa)	1,08	0,137-0,520	0,102-0,310

Fonte: Adaptado de (CALLISTER JR., 2007; MARK, 1999; OLABISI, 2016)

Em síntese, a composição da parafina com polímeros proporciona a oportunidade de utilização de materiais de mudança de fase com uma estrutura controlada e estável, contendo eventuais vazamentos do material fundido, bem como, permite a sua moldagem no formato requerido pela aplicação. A avaliação de polietilenos para esta aplicação passa necessariamente pelo estudo quantitativo e qualitativo das formulações, bem como, pela elucidação da morfologia e do comportamento termomecânico do compósito (KRUPA; MIKOVÁ; LUYT, 2007).

Cabe aqui estabelecer uma ressalva importante quanto à definição dos parâmetros físico-químicos das parafinas e dos polietilenos selecionados para estudos deste tipo. Por exemplo, no caso do PEBD, a disponibilidade comercial de ampla gama de variedades deste polímero (BRASKEM S.A., 2019a), diferenciadas principalmente pelo índice de fluidez (MFI, *Melt Flow Index* na sigla em inglês) (ASTM INTERNATIONAL, 2013a; CANEVAROLO JR., 2006), pode conduzir a resultados díspares em ensaios térmicos em virtude da seleção de variedades bastante distintas em termos de MFI. Especificamente, polietilenos de baixa densidade de índices de fluidez distintos, mas da mesma ordem de grandeza, produziram, em composições binárias com parafinas macrocristalinas, valores razoavelmente distintos para as temperaturas dos picos endotérmicos de fusão em ensaios DSC executados sob as mesmas condições experimentais (KRUPA; MIKOVÁ; LUYT, 2007; MOLEFI; LUYT; KRUPA, 2010).

O índice de fluidez do PEBD como material de referência, determinado segundo o procedimento A da ASTM D1238-13, ou seja, à temperatura de 190°C e sob carga de 2,16 kg, é de 1,16 g/10 min (ASTM INTERNATIONAL, 2013a; LIN; CHOQUETTE, 2016). O índice de fluidez é inversamente proporcional à viscosidade e, portanto, à massa molar média do polímero (DE PAOLI, 2008). Embora amplamente utilizado na especificação comercial destes materiais, deve ser encarado com cautela, pois sua avaliação é bastante sensível a erros experimentais e em muitos casos é incapaz de refletir as reais condições de processamento a que o polímero estará sujeito, por exemplo, no que tange a taxas de cisalhamento (CANEVAROLO JR., 2006; ROCHA; COUTINHO; BALKE, 1994).

Esta discussão é coerente com as já mencionadas constatações experimentais de Heister e Wernimont sobre o PEBD e o PELBD (HEISTER; WERNIMONT, 2007;

WERNIMONT; HEISTER, 2000), com a observação de Winters acerca da comercialização expressiva de blendas poliméricas sob o rótulo de um determinado polímero (WINTERS, 2012), bem como, com os comentários de Rabinovitch *et al.* quanto à variabilidade de tipos de PMMA ofertados no mercado (RABINOVITCH *et al.*, 2018). Em resumo, o panorama geral apresentado sugere que a interpretação dos resultados obtidos nestes estudos está necessariamente atrelada à variedade específica do polímero utilizado.

A cristalinidade, a temperatura de fusão e o comportamento mecânico de composições entre polietilenos e parafinas parecem guardar relação com sua miscibilidade. Neste sentido, Winters utilizou o DSC para avaliar o comportamento térmico de diferentes composições de PEAD com parafina. Foram determinados dois conjuntos de valores nestas misturas binárias: as temperaturas em que as transições de fase acontecem e os respectivos calores envolvidos. A partir deles, diagramas de fase foram construídos (WINTERS, 2012). A aplicação do DSC ao estudo de transições de fase de misturas incluindo polímeros e à construção dos respectivos diagramas foi discutida por Haines (HAINES, 1995). Embora não tenha detalhado o tipo de parafina utilizada nos experimentos, Winters observou que:

- a) em termos de temperaturas de transição de fases, diferentes picos no termograma DSC denotam diferentes fases na amostra, de modo que esta técnica poderia ser usada para determinar os tipos de estruturas presentes, e, além disso, deslocamentos em temperaturas de transição de uma dada fase em função da composição são indicadores bem estabelecidos de interações entre os componentes de um sistema, ou seja, de miscibilidade;
- b) a compatibilidade química entre os componentes de uma mistura binária no estado sólido não pode ser entendida como sinônimo de miscibilidade entre estes componentes, ou seja, a similaridade estrutural entre polietilenos e parafinas não seria capaz, por si só, de assegurar boa miscibilidade;
- c) o teor de PEAD na composição a partir do qual a parafina seria completamente miscível na fase rica em PEAD, ou seja, a concentração em que não há pico endotérmico ou exotérmico associado à parafina, pois a mesma estaria completamente absorvida na fase rica em PEAD, foi de pelo menos 80% em massa, de sorte que, em teores menores do que este, haveria miscibilidade parcial da parafina no PEAD, sendo a miscibilidade

quantificada pelo deslocamento do pico endotérmico de fusão do PEAD conforme o teor de parafina aumenta;

- d) parafinas de menor massa molar tenderiam a apresentar melhor miscibilidade com polietilenos.

Ou seja, a miscibilidade das composições polietilenos-parafinas de fato depende das proporções definidas na formulação, as quais afetariam, sob este prisma, as propriedades já mencionadas.

Do ponto de vista da propulsão híbrida, o interesse principal reside nas eventuais repercussões da homogeneidade do combustível sólido sobre suas propriedades mecânicas e sobre o seu desempenho na queima. Aqui a homogeneidade é entendida como um nível razoável de uniformidade composicional, resultante da compatibilidade química e da miscibilidade dos componentes do combustível. Macroscopicamente, ela pode ser avaliada pela existência de uma única fase sólida, no caso de formulações binárias à base de polietilenos e parafinas, ou pela dispersão uniforme de oxidantes cristalinos como o perclorato de amônio, NH_4ClO_4 ou o nitrato de amônio, NH_4NO_3 , por exemplo, nesta matriz binária.

Kim *et al.* estudaram a aplicabilidade de composições entre polietilenos e parafinas à formulação de combustíveis para sistemas híbridos (KIM *et al.*, 2010, 2015; KIM; MOON; KIM, 2015). Entre estes estudos, aquele devotado à investigação das propriedades térmicas e mecânicas de compósitos PEBD-parafina é de particular interesse por suas conexões com os resultados discutidos na área dos materiais de mudança de fase (KIM; MOON; KIM, 2015). Neste trabalho, foi utilizada parafina com distribuição de números de átomos de carbono centrada em C28 e ponto de fusão em torno de 61°C. O PEBD apresentou MFI de 0,3 g/10 min. Foram produzidos dois compósitos com 90 e 95% em massa de parafina. O método de produção utilizado consistiu em inicialmente fundir a parafina, sob agitação magnética, elevando a temperatura até 150°C, momento em que o PEBD em pellets foi adicionado. Seguiram-se 10 min de agitação a 30 rpm. Finalmente, as composições foram vertidas em molde e resfriadas até a temperatura ambiente. As dimensões do molde não foram especificadas, nem tampouco o regime de resfriamento adotado (KIM; MOON; KIM, 2015).

A avaliação estrutural dos compósitos foi realizada via análise termomecânica (TMA na sigla em inglês), na faixa de -30 a 30°C, sob atmosfera de argônio e sob taxa de aquecimento de 5°C/min. Os ensaios DSC empregaram de 2 a 4 mg de amostra, aquecida de 20 a 200°C a uma taxa de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio (vazão não especificada). O resfriamento ocorreu sob a mesma taxa, sendo os dados coletados no segundo ciclo, a fim de atenuar a história térmica prévia das amostras. Os ensaios TGA foram executados na faixa de 25 a 800°C, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio (vazão não especificada), com amostras da ordem de 10 a 15 mg (KIM; MOON; KIM, 2015).

As taxas de regressão das blendas e as correspondentes eficiências de combustão dos compósitos foram avaliadas experimentalmente por meio de ensaios estáticos de motores híbridos, queimando com O₂ gasoso sob fluxo mássico da ordem de 50 a 350 kg/m²·s, com blocos cilíndricos monoperfurados que tinham as seguintes dimensões: comprimento de 100 mm, diâmetro externo de 70 mm e diâmetro inicial da porta de 10 mm (KIM; MOON; KIM, 2015).

Quanto à avaliação das qualidades estruturais dos compósitos, é preciso mencionar inicialmente os resultados dos ensaios de tração realizados a temperatura ambiente em outros trabalhos dos autores (KIM *et al.*, 2010, 2015), os quais confirmaram o reforço estrutural agregado pelo PEBD à parafina, mesmo em parcelas tão baixas como 5 e 10% em massa. A Figura 12 apresenta o limite de resistência à tração (LRT) versus o percentual de parafina no compósito. Na Figura 12 e nas seguintes, SF-0 denota a parafina pura, enquanto SF-5 e SF-10 denotam, respectivamente, as composições com 5 e 10% em massa de PEBD.

Figura 12 - Limite de resistência à tração versus o teor em massa de parafina nos compósitos.

Fonte: Adaptado de (KIM; MOON; KIM, 2015)

A análise termomecânica permite caracterizar o comportamento dimensional de uma dada amostra sob o efeito combinado de esforços mecânicos constantes e gradientes térmicos, de sorte que coeficientes de expansão térmica podem ser determinados e suas variações com a temperatura e/ou o tempo podem ser monitoradas (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; HAINES, 1995; HAINES *et al.*, 2002). Trata-se, portanto, de uma técnica interessante do ponto de vista das avaliações estruturais de formulações de combustíveis para a propulsão híbrida, ao lado dos ensaios clássicos de tração e compressão.

A Tabela 8 apresenta os dados obtidos, juntamente com valores de referência para a expansão térmica do PEBD puro, expressos em $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; MARK, 1999).

Tabela 8 - Coeficientes de expansão térmica linear dos compósitos PEBD-parafina e dos materiais puros.

Material	Faixas de temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)	Coeficiente linear de expansão térmica ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
Parafina pura	-30 a 30	180,6
Compósito 95% parafina/5% PEBD		180,5
Compósito 90% parafina/10% PEBD		179,8
PEBD puro	-35 a 150	100 a 510
PEBD puro	20	237

Fonte: Adaptado de (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; KIM; MOON; KIM, 2015; MARK, 1999)

Pode-se concluir que não houve diferença apreciável no comportamento termomecânico entre a parafina e as blendas com 5 e 10% de PEBD, na faixa de -30 a 30°C , ou seja, a composição com o polímero até 10% em massa não alterou apreciavelmente o desempenho mecânico da parafina. Entretanto, tendo em vista o intervalo de valores para o coeficiente do PEBD puro, estas análises parecem prejudicadas pela faixa de temperatura restrita estudada pelos autores, escolhida provavelmente em função dos elevados percentuais de parafina e de seu ponto de fusão próximo a 61°C (KIM; MOON; KIM, 2015).

Os termogramas DSC e TGA são apresentados, respectivamente, na Figura 13 e na Figura 14. No termograma TGA, o ponto “A” designa a temperatura de *onset*

extrapolada. Do ponto de vista das transições térmicas, os materiais são heterogêneos, exibindo picos DSC com perfil dominado pela parafina, como esperado, e decomposição térmica em dois estágios, sendo o primeiro correspondente à parafina e o segundo ao PEBD. É razoável afirmar que estes comportamentos talvez evidenciem a importância do método de preparo do compósito. Neste caso, parece lícito questionar se um método de agitação mais vigoroso da mistura, maiores tempos de misturação e/ou a aplicação de um regime controlado de resfriamento no molde teriam conduzido a uma melhor interação microestrutural nos compósitos preparados.

Figura 13 - Termograma DSC no trecho da fusão para os compósitos PEBD–parafina e dos materiais puros.

Fonte: Adaptado de (KIM; MOON; KIM, 2015)

Figura 14 - Termograma TGA dos compósitos PEBD–parafina e dos materiais puros.

Fonte: Adaptado de (KIM; MOON; KIM, 2015)

Finalmente, os resultados para as taxas de regressão estão delineados na Figura 15, em que SF-100 denota o PEBD puro. O gráfico inclui também dados para o

PBLH puro. Verificou-se que os compósitos estudados assumem, como esperado, um comportamento intermediário entre a parafina e o PEBD puro. As eficiências de combustão dos compósitos situaram-se na faixa de 75 a 90%, razoavelmente compatível com os números exibidos pelo PEBD puro, mas superiores ao patamar de 60 a 70% obtido com a parafina pura (KIM; MOON; KIM, 2015).

Figura 15 - Taxas de regressão dos compósitos PEBD–parafina e dos materiais puros.

Fonte: Adaptado de (KIM; MOON; KIM, 2015)

Um panorama mais abrangente sobre as taxas de regressão foi apresentado por Kim *et al.* para hierarquizar o desempenho obtido pelos compósitos PEBD–parafinas (KIM *et al.*, 2010, 2015). A Figura 16 traz este cenário ampliado, embora seja preciso certa cautela uma vez que, como os próprios autores reconheceram, os dados experimentais não foram obtidos em condições padronizadas de ensaio, especificamente no que concerne às geometrias dos blocos combustíveis e aos intervalos de fluxos de oxidante avaliados. Entretanto, em todos os casos, os ensaios empregaram O₂ gasoso.

Figura 16 - Cenário ampliado para as taxas de regressão dos compósitos PEBD–parafina.

Fonte: Adaptado de (KIM *et al.*, 2010, 2015)

Na Figura 16, PR100 denota a parafina pura, PR95PE05 e PR90PE10 denotam, respectivamente, os compósitos com 95 e 90% de parafina em massa, bem como, SP-1a denota o combustível à base de parafina desenvolvido por Karabeyoglu *et al.*, de formulação desconhecida (KARABEYOGLU *et al.*, 2004, 2011; KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL, 2002). Também estão incluídos dados para o PBLH, o PEAD e o PEBD puros. Este novo panorama confirma as observações anteriores no sentido de que os compósitos desenvolvidos exibem taxas de regressão intermediárias entre as da parafina pura e as dos polímeros puros. Quanto à eficiência de combustão, o patamar de 75 a 90% obtido pelos compósitos foi satisfatoriamente próximo da faixa alcançada pelo combustível SP-1a, qual seja, de 80 a 90%. Na amostra selecionada, esta formulação apresentou, portanto, o melhor desempenho, em uma ampla faixa de fluxos de oxidante, com taxas de regressão da ordem de 2,5 a 4,5 mm/s, um feito notável para combustíveis em sistemas híbridos.

Estas análises comparativas foram compiladas por Kim *et al.* mediante a construção da Tabela 9, que hierarquiza o desempenho dos combustíveis em termos de taxas de regressão, tomando por base os resultados dos polietilenos (KIM *et al.*, 2010, 2015).

Tabela 9 - Comparação hierarquizada entre as taxas de regressão de polímeros puros e combustíveis à base de parafina.

Combustível	Taxa de regressão proporcional à dos polietilenos (PEAD e PEBD)
PR100	6,4
SP-1a	5,7
PR95PE05	3,9
PR90PE10	3,0
PBLH	2,0
PEAD/PEBD	1,0

Fonte: (KIM *et al.*, 2010, 2015)

Kim *et al.* concluíram que os compósitos PEBD-parafina, nas proporções investigadas, seriam capazes de atender simultaneamente aos requisitos de elevada taxa de regressão, boa eficiência de combustão e comportamento mecânico aceitável (KIM *et al.*, 2010, 2015; KIM; MOON; KIM, 2015). Vale ressaltar que a opção pelo PEBD, em detrimento dos demais polietilenos abordados, deve-se à maior proximidade da sua temperatura de fusão com a das parafinas, o que favoreceria, em tese, a miscibilidade e, portanto, a homogeneidade microestrutural do combustível. A miscibilidade, por sua vez, é um atributo importante sob o prisma da combustão num motor híbrido, especificamente em combustíveis à base de parafina, que queimam segundo a modelagem da teoria da camada líquida híbrida. Parece lícito afirmar que, tendo em vista as discussões apresentadas até aqui, uma camada de combustível fundido, razoavelmente homogênea em sua composição, ou seja, que mantenha aproximadamente os percentuais de polietileno e parafina definidos na formulação, interessa à eficiência de combustão.

Estas observações foram sintetizadas na Tabela 10, que mostra as cristalinidades, as entalpias e temperaturas de fusão das poliolefinas e das parafinas discutidas nesta seção, acrescidas pelo polipropileno (PP) isotático, avaliado por Krupa e Luyt (KRUPA; LUYT, 2001b). A cristalinidade da cera microcristalina foi calculada tomando por base o valor de 240,7 J/g para a entalpia de fusão do octadecano ($C_{18}H_{38}$) contendo 92% em massa de cadeias lineares, o qual também foi adotado como referência para as ceras macrocristalinas, conforme sugestão de Chen e Wolcott (CHEN; WOLCOTT, 2015, 2014).

Tabela 10 - Cristalinidades, entalpias e temperaturas de fusão dos polietilenos e do polipropileno isotático.

Material	Cristalinidade (%)	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)
PEBD	45 a 55	106 a 111	49 a 79
PELBD	25 a 75	125	49 a 79
PEAD	85	125 a 132	104 a 266
PP isotático	50 a 70	175	165
Parafina macrocristalina	100	46 a 68	240,7
Cera microcristalina	79 a 87	60 a 93	190 a 210

Fonte: Adaptado de (CALLISTER JR., 2007; CHEN; WOLCOTT, 2015, 2014; HEISTER; WERNIMONT, 2007; KIM; MOON; KIM, 2015; KRUPA; MIKOVÁ; LUYT, 2007; MARK, 1999)

A aplicabilidade do PEBD e das parafinas à formulação de combustíveis para motores híbridos também foi investigada por Tang *et al.* e por Chen *et al.* sob um prisma diferente, que não envolve a preparação de compósitos por misturação a quente, mas sim a incorporação de partículas do polímero às parafinas fundidas, formando duas fases sólidas distintas, abordagem esta denominada pelos autores de “combustível auto-desintegrante”. Os autores apontaram que estes combustíveis proporcionaram ganhos na taxa de regressão, uma vez que não exibiram o aumento de viscosidade típico da incorporação à parafina do polímero fundido (CHEN *et al.*, 2019; TANG *et al.*, 2018). Entretanto, a eficiência de combustão não foi reportada, o que parece colocar em dúvida a validade deste método.

Vale retomar as considerações acerca da relação entre a entalpia de vaporização de combustíveis poliméricos e sua taxa de regressão (EILERS; WHITMORE, 2007; GANY, 2007; KUO; CHIAVERINI, 2007; SUTTON; BIBLARZ, 2017). No caso dos combustíveis formulados à base de parafinas puras ou de composições entre polietilenos e parafinas, pode-se incluir, à luz das informações agora disponíveis, uma terceira parcela à entalpia de vaporização, h_v . Trata-se da entalpia de fusão, h_{fus} , que vem somar-se à entalpia de despolimerização, h_{des} , e à entalpia de gaseificação, h_{gas} , já discutidas. Em formulações com predomínio das parafinas,

sua fusão assume papel crítico para o estabelecimento da camada hidrodinamicamente instável e, portanto, para a ocorrência do arraste de combustível liquefeito pelo fluxo de oxidante. Segundo esta perspectiva, seria possível expressar a entalpia de vaporização h_v de acordo com a Equação 11:

$$h_v = h_{fus} + h_{des} + h_{gas} \quad (11)$$

Esta abordagem é coerente com o estudo de Ben-Basat e Gany, que consideraram a taxa de regressão de combustíveis liquefazentes controlada por sua taxa de fusão (BEN-BASAT; GANY, 2016). Também converge com a capacidade dos polietilenos de formar um filme líquido de elevada viscosidade, característica que os distingue dos demais polímeros termoplásticos e termofixos discutidos anteriormente (CHANDLER *et al.*, 2011; KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL; ALTMAN, 2001). Em síntese, parece razoável, em composições polietilenos-parafinas com maior proporção destas últimas, reescrever a Equação 11 da seguinte forma:

$$h_v = h_{fus} \quad (11)$$

De sorte que a relação entre a taxa de regressão e a entalpia de vaporização, originalmente expressa pela Equação 6, passa a ser definida, para os propósitos desta Tese, pela Equação 12:

$$\dot{r} = \frac{\dot{q}_w}{\rho_f \times h_{fus}} \quad (12)$$

Onde $\dot{q}_w$ representa o fluxo de calor da zona de chama para o combustível, avaliado na superfície do mesmo, e ρ_f refere-se à massa específica do combustível. A modificação apresentada não levou em conta a magnitude das entalpias expressas na Equação 11, mas sim o gargalo representado pela etapa de fusão para a combustão da parafina e, possivelmente, para as composições polietilenos-parafinas. A importância da entalpia de fusão para a viabilização do mecanismo de arraste de gotículas nestes combustíveis foi reconhecida por Pal *et al.* (PAL; KUMAR; LI, 2019).

Em resumo, sob a perspectiva dos trabalhos discutidos, parece lícito afirmar que a busca por compósitos à base de polietilenos e parafinas para aplicação à propulsão híbrida deve levar em conta os seguintes fatores relevantes:

- a) seleção da parafina: macro ou microcristalina, embora em diversos estudos esta distinção não fique evidente;
- b) seleção do polietileno: tipo (PEAD, PELBD, PEBD) e variedade definida pelo índice de fluidez;
- c) proporção entre eles, ou seja, a faixa de formulações a ser estudada;
- d) método de preparo dos compósitos.

Cabe destacar que, à luz dos trabalhos discutidos, o método de preparo de compósitos polímeros–parafinas não tem recebido a atenção merecida, ao contrário da preparação de blocos formulados apenas com parafinas (PISCITELLI *et al.*, 2015; SACCONI *et al.*, 2015; STOBBER *et al.*, 2019) ou somente com polímeros termoplásticos como o copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) (MCCULLEY, 2012; MCKNIGHT *et al.*, 2015; WHITMORE; MERKLEY, 2019). Foram verificadas descrições incompletas ou mesmo inexistentes dos processos utilizados para obter as amostras de compósitos polímeros–parafinas, prejudicando, por um lado, eventuais tentativas de reproduzir os experimentos, e desconsiderando, de outra parte, as possíveis repercussões dos métodos de preparação sobre os resultados obtidos (GALFETTI *et al.*, 2013; GOMES *et al.*, 2013; ISHIGAKI; NAKAGAWA, 2017; KIM *et al.*, 2015; KIM; MOON; KIM, 2015; MENGU; KUMAR, 2018; TANG *et al.*, 2017, 2018) ou sobre a saúde humana e o meio-ambiente (MENGU; KUMAR, 2018).

Tratando-se da parafina pura, Saccone *et al.* distinguiram inicialmente as escalas de fabricação em métodos laboratoriais e industriais, para a seguir estabelecer que no primeiro caso são enquadrados os processos de mistura a quente seguidos de resfriamento não controlado, e que no segundo caso predominam as técnicas de moldagem por centrifugação e manufatura aditiva (SACCONI *et al.*, 2015). Esta última tem atraído considerável interesse, principalmente pela sua capacidade de gerar blocos combustíveis com geometrias complexas. Foi aplicada, por exemplo, à produção de blocos à base de parafina (não especificada) e PMMA (MCKNIGHT

et al., 2015), oferecendo também a possibilidade de incorporar aditivos às parafinas durante o processo de deposição (CREECH *et al.*, 2015).

Todavia, a aplicação da manufatura aditiva parece ainda estar limitada pelas dimensões dos blocos combustíveis e pela consequente dificuldade em obter aumentos de escala (STOBER *et al.*, 2019), eventualmente necessários ao motor híbrido de interesse, e finalmente pelos custos decorrentes de um processo de fabricação de baixa produtividade. Assim, no que tange à produção de blocos combustíveis à base de parafinas e polímeros termoplásticos, a manufatura aditiva deve permanecer, a curto e médio prazo, restrita à escala de laboratório (CREECH *et al.*, 2015) e à preparação de blocos com geometrias pouco usuais para finalidades muito específicas, como motores híbridos para *Cubesats* (MCKNIGHT *et al.*, 2015).

A dificuldade em obter blocos de parafinas puras isentos de defeitos estruturais como trincas e fissuras, em processos de mistura seguidos de moldagem estática com resfriamento não controlado foi abordada por Saccone *et al.* e por Piscitelli *et al.* Estes trabalhos propuseram a aplicação simultânea de pressão e resfriamento controlado à moldagem estática de parafinas puras como solução para as falhas estruturais mencionadas. Entretanto, a persistência de defeitos nas peças apresentadas pelo autores produzidas segundo esta técnica (PISCITELLI *et al.*, 2015; SACCONI *et al.*, 2015), sugere que as complexidades introduzidas não trouxeram o benefício alegado. A moldagem estática, com ou sem imposição de gradientes térmicos no resfriamento, continua a ser utilizada (PAL; KUMAR; LI, 2019; PAL; KUMAR, 2017b, 2017a).

Stober *et al.* apontaram a superioridade da técnica de moldagem das parafinas por centrifugação, pela sua capacidade de gerar uma geometria simples, caracterizada por um único canal interno circular, a custos aceitáveis. Ressaltaram ainda o contraste entre a simplicidade e a efetividade desta abordagem e as geometrias complexas obtidas por moldagem estática necessárias para realçar a vazão mássica de combustíveis como o PBLH (STOBER *et al.*, 2019). Neste sentido, vale mencionar a moldagem bem-sucedida, por centrifugação na faixa de 700 a 2600 rpm, de um combustível contendo 17% em massa de polietileno (não especificado) e parafinas macro e microcristalina, entre outros itens (BOROS;

KONECNÝ, 2009). Analogamente, blocos cilíndricos monoperfurados compostos por PEBD e parafina macrocristalina, contendo até 4% em massa do primeiro, foram obtidos por centrifugação a 1500 rpm (DESAIN *et al.*, 2009). A mesma técnica de moldagem foi aplicada à parafina macrocristalina aditivada com 0,5% de *carbon black*, levando à formação de canal interno circular sob rotação de 1200 rpm (SALVADOR; NETTO; COSTA, 2007).

Stober *et al.* também evidenciaram experimentalmente a efetividade da moldagem centrífuga frente à moldagem estática adotada em alguns trabalhos (GERBAL *et al.*, 2013; SACCONI *et al.*, 2015; SISI; GANY, 2015; VEALE; BROOKS; DA LA BEAUJARDIERE, 2015; WEINSTEIN; GANY, 2011), no que tange à incidência de graves defeitos estruturais nesta última e à obtenção de canal interno dimensionalmente mais regular na primeira (STOBER *et al.*, 2019).

Vale ressaltar que Karabeyoglu *et al.* relataram a capacidade de aumento de escala do método de moldagem por centrifugação, avaliando as taxas de regressão, em queima com O₂ gasoso, de blocos produzidos com a formulação SP-1a cujos diâmetros externos variaram de 6,1 cm a 19,1 cm, moldados a 1500 rpm. O diâmetro do canal interno foi ajustado, quando necessário, por meio do acréscimo da formulação fundida ao bloco sólido e nova centrifugação, formando o que os autores chamaram de blocos em múltiplas camadas. A homogeneidade radial foi avaliada mediante exame visual, pela densidade das peças e pela consistência das taxas de regressão. Interessante notar que os autores não afirmaram que os blocos eram homogêneos, mas sim que a técnica de deposição de múltiplas camadas não produziu heterogeneidade radial significativa (KARABEYOGLU *et al.*, 2004).

Este conjunto de evidências disponíveis na literatura sugere que, diferentemente da classificação delineada por Saccone *et al.* (SACCONI *et al.*, 2015) e dos comentários de Piscitelli *et al.* (PISCITELLI *et al.*, 2015), a moldagem por centrifugação não está restrita ao domínio industrial. Ao contrário, ela parece suficientemente robusta e flexível para produzir peças a partir de parafinas puras e de composições polietilenos-parafinas nas escalas laboratorial e industrial. Sua principal limitação reside, a princípio, no perfil geométrico circular obtível para o canal interno. Todavia, ele pode eventualmente ser ajustado em torno mecânico ao padrão geométrico desejado.

Técnicas industriais consagradas para a conformação de termoplásticos, particularmente a extrusão (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016), têm sido aplicadas à preparação de compósitos polietilenos–parafinas no domínio dos materiais de mudança de fase (CHEN; WOLCOTT, 2015, 2014; KRUPA; LUYT, 2001a; MTSHALI; KRUPA; LUYT, 2001). Particularmente um dos estudos de Krupa e Luyt sugeriu que o método de preparo das blendas (misturação e extrusão a quente versus misturação a frio e posterior extrusão) pareceu ter efeito marcante sobre as propriedades termomecânicas investigadas (KRUPA; LUYT, 2001a). Entretanto, sob a ótica da propulsão híbrida, a extrusão pode agregar complexidade à obtenção de blocos combustíveis à base de polímeros termoplásticos, pois sua geometria final normalmente consiste em lâminas, filmes, tubos e filamentos (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016), que podem ser aplicáveis a ensaios analíticos e instrumentais como métodos térmicos e termomecânicos, mas que por outro lado podem ser de difícil conversão em blocos combustíveis homogêneos para motores híbridos.

Quanto à etapa de misturação a quente, sua realização sob agitação débil, como relatado em alguns trabalhos (PAL; KUMAR; LI, 2019; PAL; KUMAR, 2017a, 2017b), mesmo em composições com baixos percentuais em massa de polietilenos, pode não favorecer suficientemente a miscibilidade entre os polímeros e as parafinas, situação que pode ser agravada pela presença de aditivos metálicos ou inorgânicos. Assim, a aplicação de condições mais vigorosas de agitação, capazes de prover cisalhamento, parece recomendável.

O estudo exclusivo das formulações, sem a necessária verificação da viabilidade da sua realização em blocos combustíveis, pelo menos em escala de bancada, pode frustrar as conclusões puramente analíticas destes trabalhos. A falta da perspectiva fabril pode levar a situações em que uma dada formulação é estabelecida como ótima exclusivamente por critérios analítico-instrumentais, mas mostra-se posteriormente inviável do ponto de vista da preparação em geometrias usuais de blocos combustíveis para motores híbridos, podendo exigir novas e complexas técnicas de fabricação para que exista perspectiva de sua utilização.

Em síntese, o método de preparo dos compósitos parece guardar relação de interdependência com os demais fatores, ou seja, a definição de um protocolo de

preparo em escala laboratorial e o consequente ajuste de variáveis operacionais como temperaturas, tempos e rotações, entre outras, deve levar em conta a natureza dos polietilenos e das parafinas empregados, bem como suas proporções. Por sua vez, o desempenho destes compósitos pode ser afetado pelo nível de homogeneidade macro e microestrutural (miscibilidade) atingido por um dado processo de fabricação de amostras. Além disso, parece desejável, sob o ponto de vista da aplicabilidade destes compósitos, que o método de preparo seja capaz de produzir amostras homogêneas e dimensionalmente regulares, isentas de defeitos estruturais como trincas e fissuras, com geometria simples e comum em combustíveis estudados para sistemas híbridos, qual seja, a geometria cilíndrica monoperfurada (ANDRIANOV *et al.*, 2019). Uma abordagem integrada destas variáveis pode limitar a faixa de formulações em função da viabilidade da sua preparação em escala laboratorial, segundo um método potencialmente passível de aumento de escala.

Os efeitos combinados destes fatores, avaliados segundo métodos de ensaios térmicos, mecânicos e reológicos, sob condições experimentais que permitam alguma analogia qualitativa com a operação de motores foguetes híbridos, podem prover indicações pertinentes acerca da aplicabilidade à propulsão híbrida de compósitos polietilenos-parafinas.

Finalmente, não foi identificada na literatura aberta uma avaliação sistematizada, em termos de homogeneidade macroscópica e regularidade dimensional, das possíveis relações entre as especificidades das matérias-primas, o método de preparo e as formulações de composições polietilenos-parafinas. A aplicação de abordagens como a de Vickland ao estudo de propriedades reológicas, termomecânicas e térmicas destas composições demanda a preparação de certo número de amostras, distintas entre si apenas por suas formulações, cujos efeitos sobre as mencionadas propriedades se pretende elucidar (VICKLAND, 1967). Tal é a situação que se apresenta na modelagem de misturas, uma das técnicas do Planejamento de Experimentos (CORNELL, 1990; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Neste contexto, a compatibilidade da faixa de formulações delineada com as especificidades das matérias-primas selecionadas e com o método de preparação estabelecido para as amostras foi avaliada no presente trabalho sob as seguintes premissas:

- a) as matérias-primas orgânicas escolhidas foram a parafina macrocristalina, que apresenta viscosidade inferior à da cera microcristalina, e o PEBD, que apresenta o ponto de fusão mais baixo entre os polietilenos;
- b) o método de preparação foi configurado em escala laboratorial, consistindo em duas etapas, a saber, a mistura a quente e a moldagem sob centrifugação, o que definiu a geometria das peças produzidas como blocos cilíndricos dotados de um único canal de perfil circular.

Portanto, a fixação destas variáveis permitiu a aplicação da modelagem de misturas ao estudo das formulações (proporções), cuja faixa de interesse foi definida em função da viabilidade fabril, ou seja, da capacidade de produzir peças dimensionalmente regulares e homogêneas. Serão apresentados a seguir alguns elementos sobre o terceiro componente das formulações, qual seja, o NH_4NO_3 .

2.2.6.3 Aditivação do combustível com parcela restrita de oxidante

Esta alternativa consiste em formular o combustível de um motor híbrido como um gerador de gases, com o objetivo de incrementar sua taxa de regressão, mas sem comprometer a segurança. No campo de estudo da propulsão híbrida, combustíveis assim formulados têm sido denominados de híbridos mistos (“*mixed hybrids*”). Na propulsão sólida, geradores de gases usualmente têm baixa temperatura de chama adiabática, na faixa de 800K a 1600K, o que os torna apropriados a aplicações que demandem gases quentes, mas não empuxo. Entre elas encontram-se a ejeção de mísseis a partir de submarinos ou de lançadores terrestres, o acionamento de assentos ejetáveis em aeronaves, de *air bags* em veículos e de motores a jato (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Dentre a variedade de propelentes utilizados para estes fins, merecem destaque aqueles formulados à base do oxidante nitrato de amônio, NH_4NO_3 . Eles produzem uma exaustão de baixa temperatura, não corrosiva, pouco visível em função da ausência de espécies halogenadas e com baixa velocidade de queima, o que os torna particularmente interessantes para aplicações que necessitem de geração de gases por longos períodos, da ordem de 30 a 300 s (KUBOTA, 2002b; SUTTON;

BIBLARZ, 2017). A Tabela 11 apresenta uma formulação deste tipo, juntamente com alguns dados sobre seu desempenho.

Tabela 11 - Composição e desempenho típico de um gerador de gases formulado com NH_4NO_3 .

Formulação (frações em massa)	
NH_4NO_3 (%)	78
Polímero e agente de reticulação (%)	17
Aditivos (estabilizante, antioxidante) (%)	5
Tamanho médio de partícula do oxidante (μm)	150
Desempenho balístico	
Temperatura de chama adiabática estimada (K)	1370
Velocidade de queima a 6,89 MPa e 20°C, r_b (mm/s)	2,1
Expoente da pressão de câmara, n (adimensional)	0,37
Velocidade característica estimada, c^* (m/s)	1205
Massa molecular média dos gases de exaustão (g/mol)	19
Propriedades mecânicas	
Densidade (g/cm^3)	1,48
Módulo de elasticidade (N/m^2)	34,5

Fonte: Adaptado de (SUTTON; BIBLARZ, 2017)

Evidentemente, um teor de oxidante como o exemplificado acima parece excessivo sob a ótica da propulsão híbrida, porque poderia comprometer a segurança do motor. A composição apresentada na Tabela 11 assemelha-se às formulações conhecidas de propelentes sólidos compostos, não só em termos de frações mássicas, mas também pelo emprego de oxidantes cristalinos, quais sejam, o NH_4ClO_4 e o NH_4NO_3 (SUTTON; BIBLARZ, 2017). Entretanto, no domínio da propulsão sólida, o desempenho balístico deste último é incompatível com demandas exigentes em termos de I_{sp} , de modo que a maximização deste parâmetro com o NH_4NO_3 como oxidante requer, por exemplo, a utilização do polímero de glicidil azida (GAP, glycidyl azide polymer) como matriz estrutural.

Neste caso, um I_{sp} teórico de 238 s e uma correspondente temperatura de chama adiabática de 2400K são obtidos com uma fração mássica de NH_4NO_3 de 85%. Contudo, como na prática a maior fração mássica possível com o nitrato de amônio é de 80%, os valores teóricos de I_{sp} e temperatura de chama caem, respectivamente, para 225 s e 2225K (KUBOTA, 2002b, 2002c).

As diferenças de desempenho e aplicabilidade entre o NH_4ClO_4 e o NH_4NO_3 na propulsão sólida devem-se a alguns fatores importantes. O primeiro deles é a velocidade de queima consideravelmente maior do NH_4ClO_4 . A higroscopicidade do nitrato de amônio e as suas transições entre fases cristalinas (polimorfismo), verificadas à pressão atmosférica, são fatores críticos do ponto de vista da fabricação, da segurança e do desempenho de propelentes sólidos. As dificuldades de ignição do nitrato de amônio completam este rol de fatores (KUBOTA, 2002d; KUMAR, 2019; SUTTON; BIBLARZ, 2017; TRACHE *et al.*, 2017).

Por outro lado, apesar destes deméritos, o NH_4NO_3 continua a ser considerado um dos mais atrativos candidatos à substituição do NH_4ClO_4 sob a ótica da adequação à saúde humana e ao meio-ambiente, em função de seu baixo custo, de sua disponibilidade comercial, de sua estabilidade química, de sua baixa sensibilidade à fricção e ao impacto e de sua queima limpa, entendida como a produção de gases de exaustão de baixa agressividade e visibilidade (BINNEWIES; MILKE, 2002; JOS; MATHEW, 2017; KUBOTA, 2002c; KUMAR, 2019; SUTTON; BIBLARZ, 2017; TRACHE *et al.*, 2017). A Tabela 12 apresenta alguns dados comparativos entre estes oxidantes cristalinos.

Tabela 12 - Alguns dados comparativos entre os oxidantes cristalinos NH_4ClO_4 e NH_4NO_3 .

Oxidante	Perclorato de amônio, NH_4ClO_4	Nitrato de amônio, NH_4NO_3
Aplicações principais	Propelentes sólidos, explosivos	Fertilizantes, explosivos, propelentes sólidos
Densidade a 20°C (g/cm^3)	1,95	1,72
Massa molar (g/mol)	117,5	80,0
Balanço de oxigênio (%)	34	20
Entalpia padrão de formação, ΔH_f^0 (kJ/mol)	-295,80	-365,40
Temperatura de fusão (°C)	Decompõe-se sob aquecimento, fundindo acima de 450°C	169,9
Temperatura de decomposição térmica (°C)	Aproximadamente 350-450	Aproximadamente 180-300
Reações globais de decomposição térmica	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$ $\text{HClO}_4 \rightarrow \text{HCl} + 2\text{O}_2$	$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$

Fonte: Adaptado de (BINNEWIES; MILKE, 2002; KUBOTA, 2002c, 2002d; MEYER; KÖHLER; HOMBURG, 2007; TEIPEL, 2005)

O entendimento dos patamares distintos em termos de velocidade de queima requer alguma análise fenomenológica. O processo de combustão dos geradores de gases formulados com NH_4NO_3 difere da modelagem de chamas difusivas típica dos propelentes compósitos à base de NH_4ClO_4 (KUBOTA, 2002b). A velocidade de queima destes geradores de gases é limitada à faixa de 0,8 a 10 mm/s, à pressão de 7 MPa, sendo muito menos dependente do tamanho médio das partículas de NH_4NO_3 porque estas se fundem com a matriz polimérica nas vizinhanças da superfície exposta à queima. Os gases liberados pela decomposição térmica deste material incluem combustível e oxidante em mistura íntima, formando, portanto, uma zona de chama pré-misturada que se posiciona a uma certa distância da superfície, analogamente ao mecanismo dos propelentes sólidos base dupla (KUBOTA, 2002b, 2002a).

Esta modelagem é coerente com a temperatura de fusão do NH_4NO_3 , em torno de 170°C. Até cerca de 210°C, o nitrato de amônio se decompõe endotermicamente

em amônia e ácido nítrico. O processo assume caráter fortemente exotérmico com o aumento da temperatura de decomposição. Assim, embora sua ignição seja difícil em virtude da reação endotérmica no estágio inicial, o nitrato de amônio torna-se altamente inflamável sob elevadas pressões e mesmo detonável em temperaturas superiores a 270°C (KUBOTA, 2002d). O NH_4ClO_4 , por outro lado, inicialmente não se funde, mas sim decompõe-se a partir de 350°C (KUBOTA, 2002d; MEYER; KÖHLER; HOMBURG, 2007). A Figura 17 apresenta a estrutura da onda de combustão para um propelente sólido compósito formulado com PBLH e nitrato de amônio, com destaque para a zona de reação em fase condensada, formada pelo NH_4NO_3 fundido, acumulado sobre a matriz polimérica, a qual se decompõe nas vizinhanças da superfície de queima. As espécies formadas pela decomposição de combustível e oxidante reagem a certa distância da superfície, analogamente aos propelentes sólidos base dupla (JOS; MATHEW, 2017).

Figura 17 - Estrutura da onda de combustão de um propelente sólido compósito formulado com PBLH e NH_4NO_3 .

Fonte: Adaptado de (JOS; MATHEW, 2017)

O incremento da reatividade do NH_4NO_3 , com reflexos positivos sobre sua ignitabilidade e velocidade de queima, tem sido objeto de diversos trabalhos, sendo cogitada inclusive a sua mistura ao NH_4ClO_4 como forma de obter um equilíbrio viável, embora ainda não ideal, entre desempenho e adequação à saúde humana e ao meio-ambiente (JOS; MATHEW, 2017; TRACHE *et al.*, 2017).

Os estudos de Vickland (VICKLAND, 1967) e de Lee e Lee (LEE; LEE, 2017b, 2017a) formularam seus combustíveis como geradores de gases, embora o

oxidante cristalino escolhido em ambos os casos, qual seja, o NH_4ClO_4 , agregue, como já mencionado, desvantagens em relação ao NH_4NO_3 para aplicações na propulsão de mísseis, especificamente quanto à agressividade e à visibilidade de seus gases de exaustão, amplamente discutidas por alguns autores (KUBOTA, 2002b; SUTTON; BIBLARZ, 2017; TRACHE *et al.*, 2017).

Após o trabalho pioneiro de Vickland (VICKLAND, 1967) a utilização de combustíveis aditivados com oxidantes parece ter sido estudada com menos ênfase do que o emprego de metais na formulação, provavelmente em virtude das preocupações levantadas a respeito de um eventual comprometimento da segurança decorrente do afastamento da concepção clássica da propulsão híbrida, como sugerido na literatura (CANTWELL; KARABEYOGLU; ALTMAN, 2010; DAVYDENKO *et al.*, 2007; KARABEYOGLU *et al.*, 2011; RISHA *et al.*, 2007).

Neste campo, a ideia central é obter incrementos da densidade energética e da taxa de regressão do combustível mediante sua aditivação com certo teor de oxidante, o que poderia permitir a redução significativa nas dimensões do motor, comparativamente a combustíveis inertes clássicos, bem como traria riscos aceitáveis face aos associados a propelentes sólidos (FREDERICK, JR. *et al.*, 2005, 2007; KNOX; MOSER; FREDERICK, 2003). Notar que o parâmetro $\rho \times I_{sp}$ é a figura de mérito a ser analisada para realçar esta vantagem dos híbridos mistos, especialmente tendo em vista aplicações que impõem restrições dimensionais ao motor, como é o caso de mísseis táticos anticarro.

Outra vantagem atribuída aos híbridos mistos é a possibilidade de extinção/reignição e desligamento confiáveis (FREDERICK, JR. *et al.*, 2005, 2007; KNOX; MOSER; FREDERICK, 2003). Vale ressaltar, porém, que o trabalho de Vickland (VICKLAND, 1967) mostrou a dificuldade em obter este comportamento em um combustível contendo certa parcela de oxidante, a qual favorece, obviamente, a manutenção da queima. Assim, a definição do limite superior de acréscimo do oxidante deve levar em conta este atributo em função da aplicação pretendida para o motor, mas principalmente a classificação de risco do combustível isoladamente e do sistema híbrido do qual ele faz parte (KNOX; MOSER; FREDERICK, 2003). É pertinente lembrar que esta classificação impacta todos os aspectos operacionais, logísticos e econômicos associados ao ciclo de

vida do sistema sob análise, o que, por sua vez, é relevante para a elevação do seu nível de maturidade tecnológica (KARABEYOGLU *et al.*, 2011).

Neste sentido, uma série de trabalhos (FREDERICK, JR. *et al.*, 2005, 2007; FREDERICK; WHITEHEAD, 2009; KNOX; MOSER; FREDERICK, 2003) investigou a incorporação de 25 a 30% em massa de NH_4ClO_4 ao PBLH, cujo percentual na formulação variou entre 70 e 75%. A granulometria do perclorato de amônio não foi informada. Estas formulações contemplavam ainda um terceiro item, qual seja, o óxido férrico, Fe_2O_3 , o qual atuaria, a exemplo do que ocorre em propelentes sólidos compósitos, como modificador balístico (KUBOTA, 2002b). Seu percentual em massa variou entre 0 e 5%, de sorte que o combustível proposto nestes trabalhos consistia numa mistura ternária.

A fim de avaliar sistematicamente os efeitos de diferentes composições do combustível sobre a taxa de regressão, os autores utilizaram a modelagem de misturas, uma das técnicas do Planejamento de Experimentos, aplicável ao estudo de problemas em que a(s) resposta(s) depende(m) somente das proporções entre os itens de uma formulação, e não da quantidade total da mistura (CORNELL, 1990; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). O Planejamento de Experimentos tem sido utilizado com sucesso numa variedade de domínios de engenharia (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010), incluindo o controle de processo e a avaliação da qualidade de materiais energéticos (FRYŠ *et al.*, 2012) e a quimiometria (BEZERRA *et al.*, 2008; DEJAEGHER; VANDER HEYDEN, 2011).

A Figura 18 apresenta o diagrama ternário para o domínio experimental investigado. É interessante observar que a abordagem adotada por Vickland (VICKLAND, 1967) para definir as zonas de formulações de interesse guarda notável semelhança com a modelagem de misturas.

Figura 18 - Diagrama ternário para a formulação de combustíveis híbridos mistos.

Fonte: Adaptado de (FREDERICK, JR. *et al.*, 2007)

Cabe ressaltar novamente que a presença do oxidante no combustível faz com que a queima seja controlada não só pelo fluxo mássico de oxidante (G_o), mas também pela pressão de câmara (p_1), de sorte que a taxa de regressão passa a ser modelada pela Equação 7 (VICKLAND, 1967):

$$\dot{r} = a \times G_o^n \times p_1^m \quad (7)$$

O plano experimental consistiu em preparar seis formulações para o combustível, definidas pelos vértices e pontos médios do diagrama ternário acima, e medir suas taxas de regressão. A escolha de seis pontos experimentais possibilita o ajuste de um modelo canônico quadrático aos dados obtidos (CORNELL, 1990). Em virtude da dependência com a pressão e com o fluxo de oxidante, os parâmetros “a”, “m” e “n” foram determinados para cada ponto selecionado, o que exigiu pelos menos três experimentos em cada um deles, em condições distintas de fluxo de oxidante e pressão de câmara, perfazendo um total de dezoito experimentos, sem incluir réplicas. Para tanto, a faixa de fluxos de oxidante variou entre 70 e 281 kg/m²·s, a qual foi consistente com valores utilizados em trabalhos anteriores e correspondeu aproximadamente ao limite inferior dos fluxos que poderiam ser utilizados em veículos lançadores.

A faixa das pressões foi de aproximadamente 1,72 a 3,45 MPa, também correspondente ao limite inferior dos valores encontrados em veículos lançadores e mísseis táticos, mas suficiente para estimar a sensibilidade dos parâmetros balísticos à pressão de câmara (FREDERICK, JR. *et al.*, 2005, 2007; FREDERICK; WHITEHEAD, 2009; KNOX; MOSER; FREDERICK, 2003). É importante esclarecer

que a pressão e o fluxo de oxidante são variáveis de processo (ou operacionais), distintas, portanto, das variáveis de mistura que formam o diagrama ternário.

Os ensaios de queima utilizaram oxigênio gasoso como oxidante. O tipo de injetor utilizado não foi descrito. A taxa de regressão foi calculada de acordo com a Equação 13, onde “ m_i ” e “ m_f ” denotam, respectivamente as massas inicial e final do bloco combustível, “ ρ_f ” sua massa específica, suposta constante, “ L ” seu comprimento, “ D_i ” o diâmetro inicial da porta e “ t_i ” e “ t_f ” os tempos de queima inicial e final, definidos como aqueles situados no intervalo de pressões correspondentes a 15% da pressão de câmara máxima desenvolvida no ensaio. A taxa de regressão assim obtida representa uma média espacial e temporal desta grandeza (FREDERICK, JR. *et al.*, 2005, 2007).

$$\dot{r} \approx \frac{\Delta r}{\Delta t} = \frac{\sqrt{\left[\frac{4 \times (m_i - m_f)}{\pi \times \rho_f \times L} \right] + D_i^2} - D_i}{2 \times (t_f - t_i)} \quad (13)$$

A Figura 19 ilustra os ganhos absolutos e percentuais obtidos nas taxas de regressão de diversas formulações em relação ao PBLH puro, avaliados sob $G_o = 211 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ e $p_1 = 2,41 \text{ MPa}$. Nela, “AP” e “HTPB” denotam o perclorato de amônio e o PBLH, respectivamente.

Figura 19 - Incrementos obtidos na taxa de regressão de combustíveis híbridos mistos em relação ao PBLH puro.

Fonte: Adaptado de (FREDERICK, JR. *et al.*, 2007)

Verificou-se que a formulação contendo 70% de PBLH, 27,5% de NH_4ClO_4 e 2,5% de Fe_2O_3 (em massa), correspondente ao ponto “C” da Figura 18, produziu o

melhor resultado, com um incremento de 346% em relação ao PBLH puro. Chama a atenção o fato de que a adição do óxido férrico foi crucial para a obtenção de um resultado tão expressivo, pois as misturas binárias PBLH- NH_4ClO_4 proporcionaram ganhos da ordem de 50 a 70%, modestos se comparados à máxima taxa de regressão obtida. Esta observação parece coerente com o fato bem documentado na literatura de que modificadores balísticos em propelentes compósitos, particularmente óxidos e compostos orgânicos de ferro, atuam acelerando a decomposição térmica do perclorato de amônio, com o percentual em massa de cerca de 3% sendo considerado o limite superior prático para a produção de ganhos lineares na velocidade de queima (KUBOTA, 2002b).

Neste contexto, o emprego do NH_4NO_3 na formulação de híbridos mistos parece uma alternativa conceitualmente viável, sob os prismas da saúde humana e do meio-ambiente. Miyata e Fredrick, embora também considerando o ácido nítrico como oxidante, avaliaram que um ganho de até 25 s poderia ser alcançado em termos de I_{sp} numa configuração híbrida do tipo gerador de gases (arranjo combinado), em comparação ao propelente sólido compósito formulado com PBLH e NH_4NO_3 . Os autores estimaram a diferença em termos de I_{sp} de um motor a propelente sólido compósito com nitrato de amônio e outro motor, híbrido, com HNO_3 como oxidante adicional (MIYATA; FREDERICK, 1996). O incremento em I_{sp} foi notável no segundo caso, para toda a faixa de pressões de câmara investigada (5 a 20 MPa), de acordo com os cálculos teóricos executados com o programa CEA NASA (MCBRIDE; GORDON, 1996), considerando expansão ótima e razão de equivalência igual a 1,0, ou seja, composição estequiométrica da mistura combustível-oxidante (MIYATA; FREDERICK, 1996). Esta simulação teórica sugeriu que o baixo desempenho propulsivo típico dos geradores de gases formulados à base de nitrato de amônio pode ser corrigido num motor híbrido, justamente como resultado do aporte extra de oxidante, no caso o ácido nítrico.

O assunto foi retomado pelo estudo de Forsyth, que sugeriu a substituição do NH_4ClO_4 pelo NH_4NO_3 em composição com o PBLH, para aplicação como combustível em motores híbridos. Para tanto, as três formulações consideradas contemplavam, além do PBLH, de um agente de reticulação e de um opacificante, teores em massa de até 20% de NH_4NO_3 . Os blocos combustíveis, fabricados por moldagem, tinham geometria cilíndrica monoperfurada, de comprimento igual a

15,88 cm, diâmetro externo de 5,08 cm e diâmetro inicial da porta de 1,27 cm e foram queimados com oxigênio gasoso. O planejamento experimental não considerou a possibilidade de empregar a modelagem de misturas na definição das formulações e na interpretação dos resultados (FORSYTH, 2016).

As estimativas teóricas mostraram que a adição de 20% de nitrato de amônio ao PBLH possibilitaria uma redução de 20% no volume do reservatório de O₂ gasoso e um aumento de 10% em $\rho \times I_{sp}$. Entretanto, o estudo não foi capaz de detectar, por meio das taxas de regressão, da ordem de 0,7 a 1,2 mm/s na faixa de fluxos de oxidante investigada, os efeitos esperados com o aumento do teor de nitrato de amônio na formulação, quais sejam, uma correlação entre este teor e a taxa de regressão e a influência da pressão de câmara sobre este parâmetro (FORSYTH, 2016).

Finalmente, cabe resgatar os dois principais deméritos do nitrato de amônio anteriormente mencionados, quais sejam sua higroscopicidade e o polimorfismo. Ceras de parafina têm sido avaliadas como agentes de cobertura do nitrato de amônio capazes de reduzir sua higroscopicidade. Foi reportada uma diminuição de 88% na absorção de umidade em relação ao nitrato de amônio *in natura*, proporcionada pelo recobrimento dos seus cristais com 2,5% em massa de parafina. A natureza hidrofóbica da parafina é a responsável pelo efeito observado (JOS; MATHEW, 2017). Em contrapartida, o PBLH não exibe esta natureza, o que pode tornar problemática sua composição com o NH₄NO₃ *in natura* (KARABEYOGLU, 2017). Diversas outras técnicas têm sido consideradas para atenuar ou mesmo eliminar a higroscopicidade do NH₄NO₃ (ELZAKI; ZHANG, 2016), com resultados promissores.

Quanto ao polimorfismo, decorrente da movimentação dos íons NH₄⁺ e NO₃⁻ na rede cristalina do NH₄NO₃ (KUMAR, 2019; TRACHE *et al.*, 2017), diversas alternativas têm sido cogitadas para estabilizar estas transições de fase, entre as quais a mistura com polímeros polares (JOS; MATHEW, 2017; KUMAR, 2019; TRACHE *et al.*, 2017). De qualquer forma, já existe uma solução comercial para aplicações em que as flutuações volumétricas decorrentes das transições de fase sejam críticas. Trata-se do nitrato de amônio em fase estabilizada (PSAN na sigla em inglês), que é obtido por adição de cerca de 10% em massa de KNO₃ ao

NH_4NO_3 (ISLAND PYROCHEMICAL INDUSTRIES, 2018; SUTTON; BIBLARZ, 2017). A Tabela 13 apresenta as transições de fase do NH_4NO_3 não estabilizado e as respectivas variações volumétricas. As transições ocorrem nas temperaturas-limite das fases.

Tabela 13 - Transições de fase do NH_4NO_3 .

Fase	Faixas de temperatura (°C)	Estado/Sistema cristalino	Variação volumétrica com o aumento de temperatura (%)
-----	>169,9	Líquido	-----
I	125,2 a 169,9	Cúbico	+2,1
II	84,2 a 125,2	Tetragonal	-1,3
III	32,3 a 84,2	Romboédrico	+3,6
IV	-16,8 a 32,3	Ortorrômico	-2,9
V	-16,8	Tetragonal	-----

Fonte: Adaptado de (JOS; MATHEW, 2017; KUMAR, 2019)

Tendo em vista a estrutura de chama de combustíveis híbridos à base de parafina e do próprio NH_4NO_3 , já apresentada, é razoável afirmar que os efeitos do polimorfismo nesta aplicação não parecem, em primeira análise, tão graves como na propulsão sólida, em que pese a relevância da pressão de câmara para a taxa de regressão. Esta afirmação decorre da relativa tolerância de sistemas híbridos clássicos a pequenos defeitos estruturais no bloco combustível (ANDRIANOV *et al.*, 2019), que, no caso, poderiam resultar do polimorfismo do NH_4NO_3 , bem como, do próprio mecanismo de queima de combustíveis parafínicos. A camada líquida hidrodinamicamente instável composta por parafina fundida ou por uma mistura de parafina com PEBD, por exemplo, se formará a uma temperatura razoavelmente inferior à fusão do NH_4NO_3 (170°C), de modo que parte deste oxidante cristalino deve ser arrastado juntamente com as gotículas de combustível e queimar ao longo do percurso da porta, favorecendo, portanto, a eficiência de combustão.

Assim, em primeira aproximação, estas análises fenomenológicas, aliadas aos dados disponíveis na literatura, sugerem que a higroscopicidade e o polimorfismo

não seriam obstáculos impeditivos ao emprego do NH_4NO_3 na formulação de combustíveis para motores híbridos, sobretudo se esta formulação incluir parafinas e polímeros termoplásticos como o PEBD. Todavia, vale ressaltar que o papel relevante da pressão de câmara em híbridos mistos torna mais temerária a aceitação de grandes defeitos estruturais que eventualmente poderiam ser tolerados caso o NH_4NO_3 estivesse ausente.

2.3 Panorama geral e proposta de trabalho

Hitt e Frederick Jr apresentaram uma revisão abrangente sobre as alternativas de maior interesse para a viabilização técnica da propulsão híbrida, algumas das quais foram discutidas nas seções anteriores. De sorte a quantificar o potencial de cada uma delas, os autores compilaram dados disponíveis na literatura e hierarquizaram as abordagens em termos do incremento relativo da taxa de regressão por elas produzido frente à taxa de regressão do PBLH puro, configurado em um bloco com múltiplos canais (HITT; FREDERICK JR., 2017). Os dados são apresentados na Tabela 14, em ordem crescente de taxas de regressão relativas. Também foi incluída uma estimativa dos valores absolutos desta figura de mérito, considerando a taxa de regressão aproximada do PBLH puro, queimando com um fluxo mássico de LOx na faixa de 100 a 200 $\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$, como sendo de 0,50 mm/s (KARABEYOGLU, 2012b).

Tabela 14 - Efeitos relativos e absolutos das principais abordagens técnicas para incremento da taxa de regressão.

Vertente	Abordagem	$\dot{r}/\dot{r}_{PBLH}$	$\dot{r}$ (mm/s)
Geométrica	Múltiplos canais	1,00	0,50
Formulação do combustível	Polietilenos	0,90	0,45
Formulação do combustível	Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)	0,92	0,46
Formulação do combustível	Aditivos metálicos	1,20 a 1,62	0,60 a 0,81
Formulação do combustível	Híbridos mistos	1,40 a 1,75	0,70 a 0,88
Formulação do combustível	Parafina	2,50 a 3,50	1,25 a 1,75
Formulação do combustível	Combustíveis criogênicos	4,00 a 5,00	2,00 a 2,50
Geométrica	Injeção centrífuga	4,00 a 7,00	2,00 a 3,50
Geométrica	Bloco combustível de queima terminal	10,00	5,00

Fonte: Adaptado de (HITT; FREDERICK JR., 2017; KARABEYOGLU, 2012b)

À luz das discussões apresentadas até este ponto e dos dados da Tabela 14, pode-se observar que:

- a) a propulsão híbrida já teve sua viabilidade técnica razoavelmente provada nos domínios dos foguetes de sondagem, do turismo espacial, dos estágios superiores de veículos lançadores de satélites e dos engenhos espaciais, com níveis de maturidade tecnológica da ordem de 3 a 6 mencionados na literatura (CHANDLER *et al.*, 2011; KARABEYOGLU, 2012b; KARABEYOGLU *et al.*, 2011; LECCESE; CAVALLINI; PIZZARELLI, 2019; OKNINSKI, 2018; PARISSENTI *et al.*, 2011);
- b) entretanto, exceto pelos ensaios bem-sucedidos com alvos aéreos nas décadas de 1960 a 1980, a maturidade tecnológica da propulsão híbrida para aplicações militares, particularmente em mísseis táticos, parece ainda não ter sido demonstrada (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; KUO; CHIAVERINI, 2007);
- c) o panorama delineado na Tabela 14 mostra que, na melhor das hipóteses, a taxa de regressão obtida em um motor híbrido é de cerca de 5 mm/s, ou

seja, uma ordem de grandeza abaixo das velocidades de queima que podem ser obtidas na propulsão sólida, que são de até 75 mm/s (SUTTON; BIBLARZ, 2017), o que explica, juntamente com o requisito de elevada densidade energética, o desnível em termos de maturidade tecnológica supramencionado;

- d) contudo, este panorama geral deve ser interpretado cautelosamente, face à variedade de fontes utilizadas na sua construção e à consequente diversidade nele embutida de métodos e abordagens experimentais para avaliação da taxa de regressão, uma grandeza, por si só, afetada por um leque expressivo de fatores e ainda carente de um entendimento fenomenológico abrangente e confiável (KUO; CHIAVERINI, 2007; LECCESE; CAVALLINI; PIZZARELLI, 2019; PASTRONE, 2012);
- e) os estudos experimentais no domínio da propulsão híbrida tem se fundamentado extensivamente na avaliação da taxa de regressão, um ensaio destrutivo que, além de agregar custos ao desenvolvimento de sistemas híbridos, está sujeito a efeitos de escala e a uma gama de variáveis que, possivelmente, dificultam ou até mesmo impedem sua padronização, o que, por sua vez, torna arriscada a comparação entre resultados oriundos de diferentes estudos (JENS *et al.*, 2018; PASTRONE, 2012; VEALE *et al.*, 2017);
- f) a rigor, a grande maioria, senão todas, as alternativas experimentais descritas na literatura aberta enquadram-se, em maior ou menor grau, na vertente de métodos combinados, de modo que, como já ressaltado, a classificação aqui apresentada tem finalidade meramente didática;
- g) os métodos geométricos, exceção feita à construção de blocos com múltiplas portas, exibem as melhores perspectivas de realce das taxas de regressão, embora técnicas como a queima terminal ainda se encontrem nos estágios iniciais de desenvolvimento (HITT; FREDERICK JR., 2017) e impliquem no aumento da complexidade do propulsor híbrido;
- h) a investigação experimental de formulações de combustíveis parece apresentar perspectivas mais modestas, tendo em vista os dados disponíveis na literatura, exceto, talvez, pelos combustíveis criogênicos, cujo incremento apreciável nas taxas de regressão vem acompanhado de dificuldades técnicas similares às encontradas na propulsão líquida,

comprometendo, assim, o atributo de maior simplicidade da propulsão híbrida (KARABEYOGLU *et al.*, 2011);

- i) neste sentido, as parafinas puras têm se mostrado capaz de, preservando a simplicidade do motor, promover o segundo melhor incremento de taxas de regressão na vertente da formulação dos combustíveis, mas acarretando, por outro lado, em problemas estruturais e em baixa eficiência de combustão;
- j) a composição de parafinas com polímeros tem sido vislumbrada como uma solução de compromisso entre integridade estrutural frente a solicitações termomecânicas e taxas de regressão e eficiências de combustão aceitáveis (ANDRIANOV *et al.*, 2019; CARDOSO *et al.*, 2017; TANG *et al.*, 2017);
- k) embora o PBLH e outros polímeros venham recebendo considerável atenção, os polietilenos parecem promissores não só em função de sua compatibilidade química com as parafinas, mas sobretudo porque se beneficiam do cabedal de resultados experimentais acumulados nas pesquisas em torno dos materiais de mudança de fase;
- l) estes resultados indicam que a termogravimetria, a calorimetria exploratória diferencial, a análise termomecânica e a viscosimetria são ferramentas analíticas bastante úteis na elucidação das propriedades térmicas, mecânicas e reológicas das composições polietilenos-parafinas, sendo estas últimas particularmente relevantes à luz da teoria da combustão da camada líquida híbrida (KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL, 2002);
- m) estes estudos também sugerem que composições à base de polietileno de baixa densidade (PEBD) e de parafina macrocristalina têm potencial para aplicação como combustíveis em motores híbridos, não apenas em função de sua compatibilidade química, mas principalmente porque ambos são capazes de formar uma camada hidrodinamicamente instável de combustível fundido;
- n) a adição de metais aos combustíveis poliméricos ou parafínicos é controversa, pois implica em escoamentos multifásicos que incluem espécies sólidas, de alta temperatura de fusão, o que é indesejável sob a ótica do desempenho e também sob o prisma das aplicações militares, nas quais a visibilidade e a assinatura radar dos gases de exaustão são

parâmetros de grande relevo, pois afetam diretamente as probabilidades de detecção e rastreamento pelo inimigo (SUTTON; BIBLARZ, 2017);

- o) os híbridos mistos não têm recebido tanto interesse quanto a incorporação de aditivos metálicos, talvez por receio quanto ao eventual comprometimento da segurança decorrente da definição estrita da propulsão híbrida, embora já tenham se provado capazes de realçar satisfatoriamente as taxas de regressão do PBLH, mediante incorporação de cerca de 20 a 30% em massa de perclorato de amônio;
- p) neste particular, as crescentes preocupações quanto à saúde humana e ao meio-ambiente, somadas a considerações específicas de aplicações militares, como a indesejável formação de plumas visíveis, poderiam motivar a substituição do perclorato de amônio pelo nitrato de amônio (FORSYTH, 2016; SUTTON; BIBLARZ, 2017);
- q) os inconvenientes da higroscopicidade e do polimorfismo associados ao nitrato de amônio podem ser atenuados, respectivamente, pelo seu recobrimento com parafinas e pela própria aplicação em um motor híbrido, mais tolerante a pequenos defeitos estruturais do que a propulsão sólida, embora o efeito relevante da pressão de câmara sobre a taxa de regressão, típico de híbridos mistos, imponha cautela na avaliação da regularidade dimensional do bloco combustível (ANDRIANOV *et al.*, 2019; JOS; MATHEW, 2017);
- r) a utilização do Planejamento de Experimentos, especificamente da técnica de modelagem de misturas nos estudos acerca dos híbridos mistos, além de agregar uma desejável sistematização experimental, tornou a interpretação dos seus resultados muito mais confiável em relação a outros trabalhos (FREDERICK, JR. *et al.*, 2007; FREDERICK; WHITEHEAD, 2009);
- s) no escopo do Planejamento de Experimentos, o método da desejabilidade permite interpretar conjuntamente diferentes respostas analíticas de sorte a definir uma região experimental de compromisso (DERRINGER; SUICH, 1980; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010);
- t) a definição criteriosa do método de preparação em escala laboratorial de composições polímeros-parafinas não tem recebido tanta atenção como aquela dedicada às parafinas puras, podendo revelar interdependências com as especificidades das matérias-primas utilizadas e com a faixa de

formulações de interesse, afetando, conseqüentemente, a própria viabilidade de fabricação de amostras;

- u) em síntese, a composição ternária PEBD-parafina macrocristalina-nitrato de amônio parece ter potencial para prover, simultaneamente, incremento na taxa de regressão do PEBD puro, suporte estrutural adequado à parafina e densidade energética, qualidades necessárias a um combustível que possa ter sua aplicação cogitada em um motor híbrido para um míssil tático anticarro como o MSS 1.2 AC (PAL; KUMAR; LI, 2019).

A Tabela 15 apresenta as prováveis interfaces entre os itens da mistura ternária proposta neste trabalho e os requisitos aplicáveis aos combustíveis para motores híbridos. O símbolo (+) indica uma contribuição positiva e o símbolo (-) denota uma contribuição negativa para cada requisito. A atribuição de contribuições positivas ou negativas decorreu da Revisão Bibliográfica apresentada.

Tabela 15 - Prováveis interfaces entre requisitos de combustíveis híbridos e os itens da mistura ternária proposta.

Item da formulação ternária proposta neste trabalho	Requisitos aplicáveis a formulações de combustíveis para motores híbridos				
	Incremento da taxa de regressão	Boa eficiência de combustão	Qualidade estrutural compatível com demandas termomecânicas severas	Adequação à saúde humana e ao meio-ambiente	Baixa sensibilidade a estímulos indesejados
Polietileno de baixa densidade (PEBD)	-	+	+	+	+
Parafina macrocristalina	+	-	-	+	+
NH ₄ NO ₃	+	+	-	+	-

Fonte: Próprio autor

Assim, este trabalho se propôs a explorar as potencialidades de técnicas analíticas como a termogravimetria, a calorimetria exploratória diferencial, a análise termomecânica e a viscosimetria, avaliando as respostas experimentais das

composições ternárias PEBD–parafina macrocristalina–nitrato de amônio em termos de:

- a) viscosidade dinâmica do combustível fundido, a qual deve ser minimizada, segundo a teoria da camada líquida hidrodinamicamente instável, de modo que o arraste de gotículas seja favorecido;
- a) coeficiente linear de expansão térmica, o qual deve se comportar, idealmente, em relativa proximidade ao perfil da parafina pura, para atender satisfatoriamente às exigências termomecânicas a que o bloco combustível pode estar sujeito durante seu ciclo de vida, particularmente pela aplicação de choques térmicos;
- b) entalpia de fusão do combustível, h_{fus} , a qual deve ser minimizada sob atmosfera parcialmente oxidativa.

No âmbito dos ensaios térmicos, também foram avaliados qualitativamente os perfis de decomposição térmica das formulações e as miscibilidades entre o PEBD e a parafina macrocristalina, ambos sob atmosfera parcialmente oxidativa. Estas últimas foram quantificadas por meio dos deslocamentos das temperaturas dos picos destes itens na etapa de cristalização.

Este trabalho aplicou as técnicas analíticas supracitadas, aliadas a uma metodologia experimental sistemática com fulcro na modelagem de misturas, como ferramentas para a seleção preliminar de formulações para combustíveis potencialmente utilizáveis na propulsão híbrida de mísseis táticos anticarro como o MSS 1.2 AC. Para tanto, os seguintes objetivos foram definidos:

- a) desenvolver um método de fabricação de composições ternárias PEBD–parafina macrocristalina–nitrato de amônio em escala laboratorial, capaz de produzir amostras dimensionalmente regulares, ou seja, isentas de grandes defeitos estruturais, e macroscopicamente homogêneas;
- b) avaliar as respostas experimentais das composições produzidas segundo o método delineado no subitem anterior em ensaios térmicos, reológicos e termomecânicos;
- c) ajustar modelos a estas respostas, verificar sua qualidade e identificar uma formulação de compromisso entre elas;

- d) conduzir experimento confirmatório com a formulação de compromisso, definida segundo o método da desejabilidade conjunta de Derringer e Suich, avaliando as novas respostas obtidas e comparando-as às respectivas previsões teóricas geradas pelos modelos ajustados (DERRINGER; SUICH, 1980; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Diante da literatura discutida nas seções precedentes, restou claro que o incremento na taxa de regressão derivado exclusivamente da formulação do combustível não é capaz de promover a viabilização técnica da propulsão híbrida. Neste sentido, além da seleção de um oxidante apropriado, a combinação com métodos geométrico-construtivos para incremento adicional da taxa de regressão, que contemplem, por exemplo, a injeção centrífuga, parece incontornável (HITT; FREDERICK JR., 2017; LECCESE; CAVALLINI; PIZZARELLI, 2019; QUADROS; LACAVA, 2019).

Por fim, a abordagem delineada neste estudo não foi identificada em nenhum dos trabalhos publicados na literatura aberta examinados pelo autor e tem o potencial de trazer alguma contribuição para a elevação do nível de maturidade tecnológica da propulsão híbrida no domínio das aplicações militares.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das composições

As composições foram preparadas no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LABCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), situado em Cachoeira Paulista/SP. A Tabela 16 elenca as matérias-primas utilizadas.

Tabela 16 - Matérias-primas para o preparo das composições.

Item	Descrição	Fabricante/Fornecedor
Polietileno de baixa densidade (PEBD)	PB608 lenticulado, lote BAKBHF011E, com índice de fluidez (190°C/2,16kg) de 28g/10min e densidade a 20°C de 0,915 g/cm ³	Braskem S.A.
Parafina macrocristalina	Parafina macrocristalina lenticulada Parabrax® 140/145-2, N° CAS 8002-74-2, com ponto de fusão de 61,4°C	Petrobras Distribuidora S.A.
Nitrato de amônio	NH ₄ NO ₃ grau analítico, lote AM1232888, N° CAS 6484-52-2	Merck KGaA.

Fonte: Próprio autor

A indústria nacional disponibiliza uma ampla gama de polietilenos de baixa densidade, capazes de atender às mais diversas necessidades (BRASKEM S.A., 2019a). Tendo em vista a importância do parâmetro viscosidade, tanto sob a ótica do realce da taxa de regressão em sistemas híbridos como sob o ponto de vista da processabilidade das composições em escala laboratorial, foi selecionada uma variedade de polietileno de baixa densidade com alto índice de fluidez, a saber, o PB608, daqui por diante designado como PEBD608. Esta escolha visa moderar as viscosidades das composições preparadas, dada a relação inversa entre viscosidade e índice de fluidez de polímeros. Segundo as informações do

fabricante, apresenta os seguintes valores nominais: índice de fluidez (190°C/2,16kg) de 30g/10min, densidade de 0,915 g/cm³, resistência ao escoamento de 8 MPa e tensão de ruptura de 9 MPa (BRASKEM S.A., 2018, 2019a, 2019b). A literatura indica que um PEBD com densidade de 0,922 g/cm³ a 20°C e índice de fluidez de 6g/10min apresenta uma viscosidade dinâmica a 180°C da ordem de 500000 cP, sendo o material classificado como fluido pseudoplástico (ABRAHAM; GEORGE; FRANCIS, 1992; VISWANATH *et al.*, 2007).

A escolha da parafina macrocristalina foi pautada não só pelo objetivo de minimizar a viscosidade das composições, mas também de aproximar os pontos de fusão do polímero e da parafina, como exposto anteriormente. Os dados do fabricante indicam que possui viscosidade dinâmica da ordem de 4,31 cP, a 90°C (PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A., 2017e, 2017b). Este número é coerente com o valor de 2,5 cP obtido com a parafina macrocristalina Sasol® 6003 a 120°C no estudo de Kobald *et al.*, que também avaliaram a viscosidade dinâmica da cera microcristalina Sasol 0907® a 120°C, chegando ao valor de 6,0 cP (KOBALD; VERRI; SCHLECHTRIEM, 2015), ou seja, um número 2,4 vezes superior ao obtido com a parafina macrocristalina, o que corrobora a opção por esta última.

O nitrato de amônio grau analítico utilizado tem grau de pureza de 99,8% (MERCK KGAA, 2017). Inicialmente, foi preciso caracterizar o perfil de distribuição granulométrica do material *in natura*, informação esta não disponibilizada pelo fornecedor. Para tanto, foram aplicados os procedimentos descritos no Método 506.1 da MIL STD 286C (UNITED STATES OF AMERICA DEPARTMENT OF DEFENSE, 2010). A seleção granulométrica foi realizada por um jogo de peneiras Granutest montadas na seguinte sequência de aberturas da malha (cima para baixo): 590-297-210-149-125 µm. Foi avaliada a massa de 44,96 g de NH₄NO₃, isenta de aglomerados. O tempo de agitação do conjunto de peneiras em equipamento Produtest foi de cinco minutos. Os resultados são apresentados na Tabela 17, em que “Φ” denota o diâmetro médio de partícula.

Tabela 17 - Distribuição granulométrica do NH_4NO_3 *in natura*.

Fração granulométrica (μm)	Massa retida na fração (g)	Distribuição granulométrica (%)
$\Phi > 590$	5,01	11,44
$297 < \Phi < 590$	29,03	66,28
$210 < \Phi < 297$	7,59	17,33
$149 < \Phi < 210$	1,93	4,41
$125 < \Phi < 149$	0,13	0,29
$\Phi < 125$	0,11	0,25
Totais	43,80	100,00
Perdas na peneiração (%)	2,58	

Fonte: Próprio autor

Verificou-se que o intervalo $297 < \Phi < 590 \mu\text{m}$ apresentou a maior parcela no NH_4NO_3 *in natura*. Na sequência, foi avaliado o efeito da moagem sobre este perfil granulométrico, para o que foi empregado um moinho de almofariz da marca Retsch modelo RM200. Após alguns ajustes iniciais, sempre partindo do NH_4NO_3 *in natura*, foi definido um tempo de moagem de cinco minutos, com o pistilo ajustado entre as posições de escala 6 e 7. A etapa seguinte de seleção granulométrica foi executada por agitação manual por cerca de 90 s, com o jogo de peneiras Granutest supramencionado, exceto pela peneira de abertura $125 \mu\text{m}$. Os resultados constam da Tabela 18 e referem-se à massa inicial de NH_4NO_3 *in natura* de 71,18 g alimentando a moagem.

Tabela 18 - Distribuição granulométrica do NH_4NO_3 moído.

Fração granulométrica (μm)	Massa retida na fração (g)	Distribuição granulométrica (%)
$\Phi > 590$	1,45	2,12
$297 < \Phi < 590$	61,17	89,60
$210 < \Phi < 297$	3,34	4,89
$149 < \Phi < 210$	1,50	2,20
$\Phi < 149$	0,81	1,19
Totais	68,27	100,00
Perdas na moagem/peneiração (%)	4,09	

Fonte: Próprio autor

Observou-se um efeito positivo da moagem, nas condições descritas, sobre a fração granulométrica $297 < \Phi < 590 \mu\text{m}$. Por outro lado, a fração $149 < \Phi < 210 \mu\text{m}$, que seria compatível com a faixa granulométrica do NH_4NO_3 utilizada na fabricação de geradores de gases, da ordem de $150 \mu\text{m}$ (SUTTON; BIBLARZ, 2017), apresentou rendimento de apenas 2,20%, que representou também uma redução expressiva em relação à parcela de 4,41% obtida a partir do NH_4NO_3 *in natura*. Em ambos os casos, entretanto, os percentuais desta parcela seriam insuficientes para suprir a demanda desta Tese. Portanto, a faixa granulométrica adotada correspondeu ao intervalo $297 < \Phi < 590 \mu\text{m}$, o qual se mostrou o mais abundante após a execução destes procedimentos padronizados.

A etapa de secagem foi objeto de avaliação preliminar, segundo o procedimento para avaliação do teor de umidade descrito pela Bofors (AB BOFORS, 1960). Para tanto, foram utilizados 33,00 g do NH_4NO_3 *in natura*. Foram aplicados ciclos de aquecimento a 100°C , com recirculação, em estufa da marca Nova Ética, intercalados com ciclos de resfriamento em dessecador a cerca de 25°C , ambos com duração aproximada de uma hora cada. Ao término dos ciclos de resfriamento, o material foi pesado. Após três ciclos sucessivos, apurou-se a perda de massa total de 0,30%, valor considerado aceitável para os propósitos desta Tese. Na sequência, este procedimento de secagem foi ajustado à faixa granulométrica $297 < \Phi < 590 \mu\text{m}$, obtida após as operações de moagem e peneiração. A temperatura foi arbitrada em 120°C e o tempo em duas horas, com recirculação. A Tabela 19 sintetiza o método ajustado para o pré-tratamento do NH_4NO_3 analítico *in natura*.

Tabela 19 - Sequência de operações para o pré-tratamento do NH_4NO_3 analítico.

Operação	Condições
1-Moagem	Moinho Retsch RM200, ciclo de 5 minutos, ajuste do pistilo entre 6 e 7 na escala do moinho
2-Peneiração	Jogo de peneiras Granutest montadas na seguinte sequência de aberturas da malha (cima para baixo): 590-297-210-149- μm , agitação manual vigorosa por cerca de 90 s
3-Secagem da fração $297 < \Phi < 590 \mu\text{m}$	Estufa Nova Ética a 120°C , com recirculação, por uma hora

Fonte: Próprio autor

Após a secagem, o NH_4NO_3 foi mantido em dessecador e desaglomerado com almofariz-pistilo imediatamente antes de sua incorporação às composições. A Figura 20 apresenta os componentes parafina macrocristalina (esquerda) e PEBD 608 (direita) *in natura*, enquanto que o NH_4NO_3 analítico (centro superior) corresponde à faixa granulométrica $297 < \Phi < 590 \mu\text{m}$.

Figura 20 - Matérias-primas para o preparo das composições.

Fonte: Próprio autor

As pesagens do PEBD e da parafina foram efetuadas na balança analítica Shimadzu modelo AY220, enquanto o NH_4NO_3 foi pesado na balança Shimadzu modelo BL3200H. Seus erros relativos foram avaliados na faixa de 1,0 a 49,0 g, à temperatura ambiente de 20°C , mediante comparação com um jogo de pesos padrões, resultando, respectivamente, em 0,05% e 0,26%. Estes números foram considerados aceitáveis para os propósitos deste trabalho (ASTM INTERNATIONAL, 2013b).

O método de preparação das composições, cujo desenvolvimento é objeto desta Tese, foi delineado como um processo em escala laboratorial, consistindo em duas operações subsequentes principais, a saber, a mistura a quente e o resfriamento sob rotação. O desenvolvimento deste processo, a ser descrito adiante, teve como premissas a simplicidade, a segurança e a eficácia, entendida como a capacidade de produzir peças cilíndricas monoperfuradas dimensionalmente regulares (simétricas) e macroscopicamente uniformes (homogêneas).

Neste sentido, a preparação das composições foi conduzida em molde cilíndrico fabricado em alumínio, munido de tampas rosqueáveis, uma das quais possui um pino para encaixe rápido em um mandril de agitador mecânico. Este molde também

é dotado de tampões de politetrafluoroetileno (PTFE, comercialmente denominado Teflon) montados sob encaixe nas extremidades do molde, cuja finalidade é evitar vazamentos de material fundido no estágio inicial de resfriamento. Este molde, com diâmetro externo de 7,2 cm, diâmetro interno de 6,6 cm e altura de 4,9 cm, foi concebido para funcionar simultaneamente como recipiente de mistura e molde propriamente dito para o resfriamento sob rotação das formulações, facilitando, portanto, o método de preparo, pela eliminação da operação intermediária de transferência entre recipientes, na interface mistura-resfriamento.

A Figura 21 mostra o molde de alumínio e acessórios desmontados (esquerda), parcialmente montados (direita superior) e completamente montados (direita inferior). Na parte inferior da imagem à esquerda, vê-se os tampões de PTFE. O tampão à esquerda, de espessura 11,8 mm, foi montado no topo do molde e fixado pela respectiva tampa metálica rosqueada, dotada de pino para encaixe, após concluída a mistura. O tampão à direita, de espessura 5,7 mm, foi encaixado na base do molde e sobreposto pela respectiva tampa rosqueada, alinhada com ele na imagem. Portanto, este tampão foi empregado durante as etapas de mistura e resfriamento sob rotação.

Figura 21 - Molde de Al e acessórios desmontados (esquerda), parcialmente montados (direita superior) e completamente montados (direita inferior).

Fonte: Próprio autor

O aquecimento necessário à etapa de misturação foi proporcionado por uma placa de aquecimento da marca Velp Científica, regulada por um controlador de temperatura da marca Novus modelo N1100 (com termopar tipo Pt-100).

Sobre esta placa, foi montado um sistema tipo banho-maria, com um recipiente de vidro temperado contendo glicerina bidestilada da marca Synth, na qual o molde foi imerso. Foi utilizado agitador mecânico da marca Fisatom modelo 713D provido de tacômetro digital e montado em suporte fornecido pelo fabricante, operando com o eixo de acionamento de altos torques (10 a 280 rpm), apropriado para líquidos cuja viscosidade não exceda 100000 cP. Foi acoplada a este eixo uma hélice naval da marca IKA modelo 1381 de três pás, em aço inoxidável, com as dimensões 50 x 350 mm. A cada preparo, a superfície interna do molde e das peças de PTFE foi previamente untada com graxa de silicone da marca Synth para facilitar a desmoldagem das peças após o ciclo de resfriamento.

O resfriamento das composições ocorreu sob rotação de 400 rpm, proporcionada por agitador mecânico da marca IKA modelo RW20 operando em baixas rotações (60 a 500 rpm). O molde foi acoplado a este agitador por meio do pino existente na tampa rosqueável superior (vide Figura 21), montada no molde imediatamente após encerrada a preparação, com auxílio de chave de mandril para fixação. As rotações dos agitadores mecânicos foram verificadas com um tacômetro digital da marca CE modelo DT-2234C⁺. Como resultado da geometria selecionada para o molde em alumínio e da técnica de resfriamento adotada, as composições assumiram formato cilíndrico monoperfurado, com o canal interno em perfil circular, daqui por diante denominadas de peças. Como discutido anteriormente, esta é a geometria mais simples e, portanto, muito frequente em blocos combustíveis de sistemas híbridos (STOBER *et al.*, 2019).

O desenvolvimento do método de preparação e sua descrição detalhada serão apresentados em Resultados e Discussões.

3.2 Caracterização das composições

3.2.1 Preparação das amostras para as caracterizações

As amostras para os ensaios térmicos, termomecânicos e de ignição-extinção foram obtidas a partir de discos cortados das peças originais, em torno mecânico. O primeiro disco foi cortado do terço superior de cada peça, com espessura-alvo de 5,6 mm. O segundo disco foi cortado na sequência do primeiro, com espessura-alvo de 1,1 mm. Ambos os discos são geometricamente definidos como coroas circulares.

A Figura 22 apresenta os discos que originaram as amostras para os ensaios termomecânicos e de ignição-extinção (esquerda) e para os ensaios térmicos (direita).

Figura 22 - Primeiro disco (esquerda) e segundo disco (direita).

Fonte: Próprio autor

Do primeiro disco foram puncionadas, com vazadores de aço carbono de 8,0 mm de diâmetro, as amostras para os ensaios termomecânicos, cujas dimensões seguiram as recomendações da ASTM E831-06 (ASTM INTERNATIONAL, 2006a), consistindo em cilindros com diâmetro de cerca de 8,0 mm e altura de aproximadamente 5,5 mm. Estas dimensões foram fixadas para prover amostras representativas do ponto de vista do comportamento mecânico. O puncionamento foi executado aproximadamente no ponto médio radial da coroa circular. Após o corte, as amostras tiveram suas faces desbastadas com lixas d'água 400 e 1200

para melhoria do paralelismo entre as faces. A Figura 23 apresenta algumas das amostras para os ensaios termomecânicos, entre as quais a peça de alumínio utilizada na calibração.

Figura 23 - Amostras para os ensaios termomecânicos: padrão de Al (esquerda), parafina pura (centro) e composição PEBD-Parafina-NH₄NO₃ (direita).

Fonte: Próprio autor

O segundo disco foi utilizado para a avaliação macroscópica da homogeneidade de cada formulação, como relatado adiante, bem como, para o puncionamento das amostras para os ensaios térmicos, com diâmetro de referência de 5,0 mm. Em todas as peças, o puncionamento foi realizado aproximadamente no ponto médio radial da coroa circular. Em algumas delas, também foram cortados discos nas posições radiais externa e interna, aproximadamente no mesmo segmento, para comparações dos seus perfis térmicos e avaliação de eventuais heterogeneidades na dispersão do NH₄NO₃. A Figura 24 exibe as amostras obtidas para os ensaios térmicos.

Figura 24 - Amostras para os ensaios térmicos: composições PEBD-Parafina-NH₄NO₃.

Fonte: Próprio autor

Para as avaliações preliminares qualitativas da capacidade de ignição e extinção das composições, foi utilizada amostra consistindo aproximadamente na quarta parte do primeiro disco cortado, com espessura alvo de cerca de 5,5 mm.

3.2.2 Ensaios reológicos

Estes ensaios tiveram por objetivo a determinação da viscosidade dinâmica das composições e foram efetuados no LABCP, durante a etapa de misturação, por meio de um viscosímetro analógico da marca Brookfield modelo LVT (número de série 112877), disponibilizado pela EEL-USP. Este viscosímetro opera com um torque nominal de 0,0673 mN-m e é compatível com o intervalo de viscosidades dinâmicas de 1 a 2000000 cP. Seu funcionamento se baseia na imersão de um fuso metálico no centro do fluido cuja viscosidade se pretende obter. Este fuso gira sob uma rotação fixa, que pode variar de 0,3 a 60 rpm. O torque produzido é indicado percentualmente na escala graduada (*dial*) do equipamento. A viscosidade dinâmica em unidade de centipoise (cP), daqui em diante também denominada viscosidade Brookfield, é então obtida pela multiplicação deste valor de torque percentual por um fator tabelado em função do tipo de fuso e da velocidade de rotação utilizados no ensaio (BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, [s.d.]).

Foi utilizado um fuso que abrange a faixa de viscosidades de 20 a 400000 cP, aparentemente adequada à ordem de grandeza das viscosidades de algumas composições binárias PEBD-parafina macrocristalina de baixo teor de PEBD citadas na literatura, por exemplo, 20 a 50 cP (KIM *et al.*, 2015; TANG *et al.*, 2017). O fuso utilizado (número 3) consiste de uma haste metálica de 12 cm de comprimento, dotada de disco e de endentação (sulco), respectivamente, a 2,5 cm e a 5,0 cm a partir da extremidade inferior.

A rotação para cada leitura foi selecionada no momento da avaliação, de acordo com o comportamento reológico do material, começando com a rotação mais alta, ou seja, 60 rpm, e reduzindo-a, quando necessário, até que fosse obtida leitura estável no *dial*, sendo esta, portanto, a rotação utilizada. Em todos os casos, a

Brookfield enfatiza a importância da obtenção de escoamento laminar para a correta determinação da viscosidade (AMETEK-BROOKFIELD, 2017; BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, [s.d.]).

A viscosidade dinâmica foi avaliada à temperatura-alvo de 130°C, a qual foi definida em função dos limites estabelecidos pela temperatura de fusão do PEBD (aproximadamente 115°C) e pelo ponto de fusão do nitrato de amônio (cerca de 170°C). A avaliação ocorreu ao término da etapa de mistura das composições, uma vez obtido nível satisfatório de homogeneidade macroscópica do material fundido. O procedimento consistiu, em linhas gerais, na redução da temperatura da composição para cerca de 130°C, mediante inserção do termopar e programação deste valor no controlador de temperatura. Durante a fase principal de diminuição da temperatura, foi mantida a agitação de 100 rpm com hélice naval. Para o ajuste fino da temperatura, a hélice naval foi removida e o fuso nº 3 foi inserido na composição, sob rotação de 60 rpm, a maior possível com o viscosímetro utilizado. Isto visou manter um nível razoável de homogeneização mesmo durante a etapa final de ajuste da temperatura. Atingido o valor-alvo de 130°C na composição, a rotação do fuso foi reduzida, se necessário, e a leitura efetuada na maior rotação que proporcionasse indicação estável no *dial*. Foram realizadas três leituras sucessivas, sendo registradas as respectivas temperaturas. Como este procedimento foi executado durante a operação de mistura das composições, será descrito em maior detalhe em Resultados e Discussões.

O manual de operação do viscosímetro Brookfield contém uma tabela de fatores, definidos em função do fuso e da rotação selecionados para a avaliação da viscosidade dinâmica (BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, [s.d.]). Os fatores tabelados, dados em unidades de cP/%torque, resultam da avaliação da viscosidade dinâmica sob condições-padrão, que segundo a definição da Brookfield consistem em utilizar um béquer de 600 mL, contendo cerca de 500 mL do fluido cuja viscosidade se quer determinar, com o fuso nele imerso até o nível da endentação (AMETEK-BROOKFIELD, 2017; BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, [s.d.]).

Entretanto, a própria Brookfield reconhece que, em muitas situações práticas, a observação estrita destas condições é inviável. Por exemplo, pode não haver

disponibilidade de 500 mL do material de interesse para todos os ensaios. Como primeira alternativa, é sugerido um procedimento de recalibração, que exige a avaliação da viscosidade do fluido de interesse, a uma certa temperatura, tanto nas condições-padrão como na condição prática de avaliação. Este procedimento gera novos fatores que passam então a ser utilizados em lugar daqueles tabelados originalmente pela Brookfield (AMETEK-BROOKFIELD, 2017; BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, [s.d.]).

Como segunda linha de ação, a Brookfield considera que em muitos casos uma abordagem pragmática pode ser adotada, especificamente quando o interesse primário do pesquisador não reside na determinação de viscosidades exatas, mas sim em obter dados úteis em termos dos efeitos da natureza e das proporções de componentes de um material sobre a viscosidade dinâmica (AMETEK-BROOKFIELD, 2017). Esta foi a abordagem adotada nesta Tese, não só pelo interesse em estabelecer os efeitos de variações nas composições sobre a ordem de grandeza das viscosidades, mas também pela impossibilidade prática de obter novos fatores para cada uma das formulações avaliadas, dada a limitação na disponibilidade de NH_4NO_3 grau analítico, o insumo de maior custo.

Neste sentido, a principal diferença em relação às condições-padrão consistiu na imersão parcial do fuso nº 3, com o nível de material fundido ficando pouco acima do disco e não no ponto médio da endentação. A Figura 25 exemplifica as duas situações, com a glicerina bidestilada marca Synth como fluido de interesse.

Figura 25 - Avaliação da viscosidade Brookfield da glicerina em condições-padrão (esquerda) e nas condições ajustadas (direita).

Fonte: Próprio autor

À esquerda, vê-se a condição-padrão sugerida pela Brookfield, com o fuso n° 3 imerso em cerca de 400 mL de fluido, até o ponto médio da endentação, em béquer de 600 mL. À direita, a condição ajustada nesta Tese, em que a glicerina está contida no molde de alumínio, onde o fuso n° 3 fica imerso até pouco acima do seu disco. Esta posição foi definida para permitir a rotação livre do fuso, dado o volume de líquido máximo de cerca de 120 mL utilizado no molde. Vale ressaltar que a posição do termopar na condição ajustada foi estabelecida para permitir uma indicação confiável da temperatura, mas sem interferir no padrão de escoamento do fluido em torno do fuso.

A fim de estimar o efeito desta abordagem sobre a avaliação da viscosidade dinâmica, foram conduzidos ensaios comparativos entre as condições-padrão Brookfield e as condições ajustadas, com a glicerina bidestilada da marca Synth como material de referência, na configuração apresentada na Figura 25. Foi fixada a temperatura-alvo em 25°C. Nesta temperatura, os dados de Lange (SPEIGHT, 2005) indicam uma viscosidade dinâmica de 934 cP. A rotação do fuso foi de 60 rpm. Para os ensaios nas condições-padrão, foi preciso introduzir uma barra magnética no fluido para promover uniformidade da temperatura. Foram realizados sete ensaios em cada condição (TAYLOR, 1987), sendo que nas condições-padrão foi empregado para o cálculo das viscosidades o fator tabelado de 20 (BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, [s.d.]). Nas condições-padrão, a

temperatura média registrada foi de 25,7°C, à qual corresponde uma viscosidade dinâmica teórica de 874,2 cP (SPEIGHT, 2005). Analogamente, nas condições ajustadas foi observada a temperatura média de 26,0°C, à qual os dados de Lange fazem corresponder uma viscosidade teórica de 847,1 cP (SPEIGHT, 2005).

A viscosidade dinâmica média nas condições-padrão Brookfield foi de 724,8 cP, o que se traduziu em um erro relativo (SKOOG *et al.*, 2004) de -17,1% em relação ao valor de referência de 874,2 cP, ou seja, a viscosidade dinâmica foi subestimada. O correspondente desvio-padrão relativo, utilizado para avaliar a precisão (SKOOG *et al.*, 2004; TAYLOR, 1987), foi de 4,5%. Nas condições ajustadas, o procedimento de recalibração (AMETEK-BROOKFIELD, 2017) gerou um novo fator de 30,0. Este fator produziu, como esperado, o mesmo valor para a viscosidade dinâmica média de 724,8 cP obtido nas condições-padrão, com erro relativo de -14,4% em relação ao respectivo valor de referência de 847,1 cP e desvio-padrão relativo de 7,5%.

Entretanto, ao utilizar o mesmo fator tabelado pela Brookfield (20) nas condições ajustadas, a viscosidade dinâmica média da glicerina bidestilada a 26,0°C passou a 483 cP. O erro relativo face ao valor de referência de 847,1 cP passou a -43,0% e o desvio-padrão relativo não foi alterado. Assim, pode-se concluir que as condições ajustadas, aplicadas em conjunto com os fatores Brookfield originais, subestimaram a viscosidade dinâmica em 43,0% frente ao seu valor teórico. Tomando como referência o valor experimental de 724,8 cP obtido nas condições ajustadas, com recalibração do fator, o erro relativo passa a -33,4%. Ou seja, o emprego direto dos fatores Brookfield tabelados, sem recalibração, implicou na redução da viscosidade dinâmica experimental da glicerina a 26,0°C em cerca de 33%. Por outro lado, os níveis de precisão em ambas as condições são comparáveis.

Em síntese, os resultados sugeriram que a imersão apenas parcial do fuso no fluido e a utilização dos fatores Brookfield originais, sem recalibração, reduzem a viscosidade dinâmica experimental. Estes dados também sugeriram que o nível de precisão alcançado em ambas as condições é comparável. Assim, tendo em vista a abordagem pragmática proposta pela Brookfield (AMETEK-BROOKFIELD, 2017)

e os objetivos desta Tese, os patamares de exatidão e precisão obtidos com as condições ajustadas foram considerados aceitáveis.

3.2.3 Ensaios térmicos

Os ensaios térmicos foram realizados no LABCP em analisador térmico simultâneo da marca Netzsch, modelo STA449F3 Júpiter. Trata-se de equipamento tipo "*Heat Flux*", em que o sinal é obtido da diferença de temperatura entre a amostra e a referência, quando aquecidas no mesmo forno (HAINES *et al.*, 2002). Este analisador é dotado de forno em SiC, compatível com a faixa de temperatura de 25 a 1550°C, com o sinal obtido por termopar tipo "S" (Pt-10% Rh/Pt) (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2012a). A análise dos resultados foi conduzida por meio do programa Netzsch Proteus *Thermal Analysis* versão 6.1.0 (10/07/2013). A programação obedeceu aos parâmetros delineados na Tabela 20, apresentados conforme as sugestões de Haines (HAINES, 1995; HAINES *et al.*, 2002). Estes parâmetros foram baseados nas condições adotadas por Krupa *et al.* e ajustados em função das particularidades do equipamento e das amostras (KRUPA; MIKOVÁ; LUYT, 2007).

Tabela 20 - Parâmetros dos ensaios térmicos ajustados para o equipamento STA449F3.

Parâmetro	Condição ajustada
Cadinhos	Pt – Amostra e Referência
Atmosfera protetiva	N ₂ a 20 mL/min
Atmosfera de arraste	Ar sintético a 80 mL/min
Taxa de aquecimento/resfriamento (°C/min)	10
Dimensões das amostras	Composições binárias e ternárias: formato circular, com espessura e diâmetro aproximados de 1,3 e 5,0 mm, respectivamente; Parafina macrocristalina pura: formato lenticular, com espessura e diâmetro aproximados de 1,0 e 5,0 mm, respectivamente; PEBD 608 puro: formato de lentilha irregular, com espessura e diâmetro aproximados de 3,0 e 4,0 mm, respectivamente; NH ₄ NO ₃ grau analítico: faixa granulométrica situada entre 297 e 590 µm; Em todos os ensaios, buscou-se manter o melhor contato possível da amostra com o fundo do cadinho.
Programação de temperaturas	Trecho dinâmico inicial (aquecimento) de 30 a 140°C; trecho isotérmico a 140°C por 10 min; trecho dinâmico intermediário (resfriamento) de 140 a 30°C; trecho isotérmico a 30°C por 50 min; trecho dinâmico final (aquecimento) de 30 a 600°C
Massa das amostras (mg)	Entre 10 e 25 mg

Fonte: Próprio autor

A escolha de cadinhos de Pt levou em conta a compatibilidade deste metal com o espectro de formulações a ser avaliado (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, [s.d.], 2012a). Estes cadinhos não foram selados, em virtude do interesse simultâneo deste trabalho nas perdas de massa e nas entalpias de fusão das formulações em contato com atmosfera parcialmente oxidativa, sob condições tenuamente análogas, do ponto de vista qualitativo, com o ambiente encontrado na câmara de combustão de motores híbridos. A opção por utilizar cadinhos abertos difere da metodologia sugerida pelas ASTM E793-06 (2012) e E794-06 (2012), em que o interesse reside apenas nas entalpias e temperaturas (ASTM INTERNATIONAL, 2006b, 2012).

A possibilidade de combinar atmosferas reativas com cadinhos abertos foi mencionada por Haines *et al.* (HAINES *et al.*, 2002). Outro aspecto citado por este

autor é o de que cadinhos selados suportam pressões internas de até 0,3 MPa. Dada a natureza das amostras que serão preparadas, várias das quais contendo nitrato de amônio, caracterizado por intensa decomposição térmica, não pareceu prudente, sob o prisma da integridade do equipamento, trabalhar com cadinhos fechados.

A limpeza do cadinho de Pt utilizado para as amostras foi executada inicialmente com água destilada. Na sequência, este cadinho foi levado ao rubro em chama aberta por cerca de 90 s, a fim de assegurar a remoção completa de resíduos, conforme sugestão da Netzsch (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, [s.d.]). Finalmente, ainda segundo Haines *et al.*, procurou-se, ao longo dos ensaios, manter constante o posicionamento radial dos cadinhos nos respectivos receptáculos (HAINES *et al.*, 2002).

O ajuste quantitativo da atmosfera observou os limites sugeridos pela literatura (HAINES *et al.*, 2002) e pelo fabricante do equipamento (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2012a).

O primeiro trecho dinâmico de aquecimento, seguido por etapa isotérmica a alta temperatura, visou atenuar os efeitos da história térmica prévia das amostras sobre os parâmetros de interesse desta Tese, os quais foram coletados nos trechos dinâmicos subsequentes de resfriamento e aquecimento. A importância deste fator é enfatizada na literatura (HAINES, 1995; HAINES *et al.*, 2002; KRUPA; LUYT, 2001a) e o procedimento descrito seguiu os protocolos adotados em alguns trabalhos (KIM *et al.*, 2015; KIM; MOON; KIM, 2015). A taxa de aquecimento e resfriamento utilizada seguiu as sugestões das ASTM E793-06 (2012) e E794-06 (2012) (ASTM INTERNATIONAL, 2006b, 2012).

As pesagens dos cadinhos vazios e das amostras para os ensaios térmicos foram efetuadas em uma balança analítica da marca Shimadzu modelo AUY220, cujo erro relativo de -0,004% foi avaliado na faixa de 1,0 a 49,0 g, à temperatura ambiente de 20°C, mediante comparação com um jogo de pesos padrões. Este erro relativo foi considerado aceitável para os propósitos deste trabalho (ASTM INTERNATIONAL, 2013b).

Os ensaios com o analisador térmico simultâneo STA449F3 Júpiter contemplaram três respostas, a saber: perdas de massa, bem como, as temperaturas e entalpias associadas aos fenômenos de cristalização e fusão das amostras. Portanto, estas três variáveis-resposta foram calibradas, segundo os procedimentos e orientações da Netzsch (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2012a).

Neste sentido, a calibração da termobalança foi conduzida mediante protocolo interno do próprio equipamento, disponível na aba “*Diagnosis*” do programa de operação, após um período de vinte e quatro horas de estabilização, durante os quais não houve execução de ensaios. Não foram utilizados cadinhos e os gases foram ajustados como na Tabela 20 (GOLLE, 2019). A verificação das respostas da termobalança em termos de exatidão e precisão após este procedimento foi executada, como sugerido na literatura, por meio de ensaios em triplicata com $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ grau analítico (Mallinckrodt, lote 4844 A49673), material caracterizado por etapas de decomposição térmica bem definidas (ASTM INTERNATIONAL, 2017; HAINES, 1995; HAINES *et al.*, 2002). Estes ensaios foram realizados conforme o tipo de cadinho, a taxa de aquecimento e a atmosfera definidos na Tabela 20. A programação de temperaturas contemplou um único trecho dinâmico, de 30 a 1000°C, tendo sido utilizados cerca de 11 mg de material a cada ensaio. O $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ foi previamente cominuído em almofariz-pistilo e armazenado em dessecador por pelo menos vinte e quatro horas antes dos experimentos. A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos e as estatísticas pertinentes, entre as quais os intervalos de confiança a 95% para as médias das perdas de massa, construídos conforme as orientações da literatura (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; SKOOG *et al.*, 2004).

Tabela 21 - Verificação das respostas da termobalança do STA449F3.

Etapas de decomposição do $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ e respectivas transições:	1ª etapa de perda de massa: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{v})$	2ª etapa de perda de massa: $\text{CuSO}_4 \times 3\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{v})$	3ª etapa de perda de massa: $\text{CuSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{v})$
Ensaio n°	Perda de massa (%)		
1	14,51	14,04	7,25
2	14,74	14,47	7,54
3	14,72	14,16	7,12
Média (%)	14,66	14,22	7,30
Variância	0,02	0,05	0,05
Desvio-padrão (%)	0,13	0,22	0,22
Desvio padrão relativo (%)	0,87	1,56	2,94
Intervalo de confiança a 95% para a média (%)	$14,66 \pm 0,14$	$14,22 \pm 0,25$	$7,30 \pm 0,24$
Valores de referência para a perda de massa nas etapas (%)	14,42	14,42	7,21
O valor de referência está contido no intervalo de confiança?	Não	Sim	Sim

Fonte: Próprio autor

Em termos da exatidão, verifica-se que, à luz dos valores de referência (HAINES, 1995) os resultados são satisfatórios, com exceção da primeira etapa de decomposição. Todavia, o limite inferior do respectivo intervalo de confiança é razoavelmente próximo do seu valor de referência e a continuação do material pode ter introduzido efeitos térmicos espúrios (HAINES *et al.*, 2002). Quanto à precisão, o maior desvio-padrão relativo (SKOOG *et al.*, 2004) obtido foi da ordem de 3%, na última etapa de perda de massa avaliada, de sorte que a operação da termobalança foi considerada adequada para os propósitos desta Tese.

Na sequência, foi conduzida a calibração da temperatura e da entalpia. Vale ressaltar que, de acordo com a Netzsch (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2012b), o tipo de cadinho, a taxa de aquecimento e a definição qualitativa e quantitativa da atmosfera são determinantes para a aplicabilidade posterior dos resultados da

calibração, como também enfatizado pelas ASTM E967-08 (2014) e E968-02 (2014) (ASTM INTERNATIONAL, 2014a, 2014b). Como exposto na Tabela 20, os seguintes ajustes foram utilizados nos ensaios de calibração: cadinhos de Pt, taxa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera protetiva de N₂ a 20 mL/min e atmosfera de purga de ar sintético a 80 mL/min. Tendo em vista a utilização de cadinhos de Pt nesta Tese, não foi possível selecionar padrões metálicos como usualmente indicado pela literatura (ASTM INTERNATIONAL, 2014a, 2014b; HAINES *et al.*, 2002). Assim, dentre o rol de materiais sugeridos pela Netzsch (GOLLE, 2019; NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2012b), foram escolhidos quatro sais, cujas transições sólido-sólido são bem definidas em ensaios dinâmicos e ocorrem em temperaturas compatíveis com a faixa de interesse neste trabalho. Estes sais e os respectivos valores de referência para as temperaturas de *onset* e para as entalpias das transições polimórficas endotérmicas são apresentados na Tabela 22, juntamente com dados sobre a execução dos ensaios.

Tabela 22 - Materiais para a calibração da temperatura e da entalpia do STA449F3.

Material	Valor de referência para a temperatura de <i>onset</i> da transição sólido-sólido (°C)	Valor de referência para a entalpia da transição sólido-sólido (J/g)	Procedência e pureza	Limite superior de temperatura adotado para o ensaio dinâmico (°C)	Massa da amostra no ensaio dinâmico (mg)
KNO ₃	128,7	50,0	Merck, pureza ≥ 99,0%	200	39,3
Ag ₂ SO ₄	426,4	51,9	Vetec Química Fina, pureza ≥ 99,0%	530	36,9
K ₂ CrO ₄	668,0	37,0	Merck, pureza ≥ 99,5%	780	33,0
BaCO ₃	808,0	94,9	Ecibra, sem indicação de pureza	920	32,0

Fonte: (GOLLE, 2019; NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2012b)

Estes materiais foram armazenados em dessecador por pelo menos 24 horas antes dos ensaios. A temperatura inicial dos ensaios dinâmicos foi arbitrada em

30°C. Os limites superiores de temperatura são inferiores às respectivas temperaturas de fusão. Não foram aplicados pré-tratamentos, exceto pelo K_2CrO_4 , que apresentou projeção de material durante o primeiro ensaio e conseqüentemente necessitou de moagem para o segundo ensaio, o qual transcorreu sem o mencionado problema e, portanto, foi considerado para a calibração. A linha de base para o cálculo das entalpias foi traçada mediante ajuste tangencial, segundo sugestão da assistência técnica da Netzsch Brasil (GOLLE, 2019; NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2012c). A Tabela 23 apresenta os resultados organizados de acordo com as orientações da Netzsch (GOLLE, 2019; NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2012a).

Tabela 23 - Resultados da calibração de temperatura e entalpia do STA449F3.

Material	Calibração da temperatura			Calibração da sensibilidade (entalpia)		
	Temperatura de <i>onset</i> experimental (°C)	Erro absoluto (°C)	Resultado (Aprovado se Desvio < $\pm 3^\circ\text{C}$)	Sensibilidade experimental ($\mu\text{V/mW}$)	Erro relativo (%)	Resultado (Aprovado se Desvio < $\pm 3\%$)
KNO_3	130,3	-0,4	Aprovado	0,807	-0,12	Aprovado
Ag_2SO_4	429,7	1,7	Aprovado	0,601	0,00	Aprovado
K_2CrO_4	676,7	-2,7	Aprovado	0,381	-0,26	Aprovado
$BaCO_3$	812,4	1,4	Aprovado	0,287	0,00	Aprovado

Fonte: Próprio autor

Vale ressaltar que a sensibilidade é a relação entre a área do pico correspondente à transição de estado, expressa em $\mu\text{Vs/mg}$, e a entalpia de referência para este material, dada em J/g , resultando na unidade $\mu\text{V/mW}$. Para ambas as respostas, o procedimento consistiu na aplicação de ajuste polinomial aos dados experimentais e ao cálculo dos erros absoluto (temperatura) e relativo (entalpia) entre os valores preditos pelas funções ajustadas e os respectivos dados

experimentais (GOLLE, 2019; NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2012b). Os critérios de aceitação estipulados pela Netzsch em função destes erros foram atendidos por todos os materiais avaliados, de sorte que a calibração da temperatura e da entalpia do STA449F3 foi considerada bem-sucedida para as condições inicialmente fixadas.

3.2.4 Ensaios termomecânicos

Estes ensaios foram efetuados na EEL-USP, em um analisador dinâmico mecânico da marca Netzsch modelo DMA242E Artemis, operando no modo TMA (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2013a). A análise dos resultados foi conduzida por meio do programa Netzsch Proteus *Thermal Analysis*, versão 6.1.0 (27/05/2013). As condições experimentais foram baseadas no estudo de Kim *et al.*, com as amostras sendo avaliadas no intervalo de -30 a 30°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min sob atmosfera de nitrogênio (KIM; MOON; KIM, 2015). A Tabela 24 sintetiza os principais parâmetros ajustados para a operação do equipamento DMA242E no modo TMA, os quais foram definidos na etapa preliminar de calibração, descrita a seguir. A única exceção refere-se à temperatura superior, que no ensaio de calibração foi de 100°C, a fim de proporcionar um intervalo simétrico em torno da região de interesse nesta Tese, qual seja, -30 a 30°C.

Tabela 24 - Parâmetros dos ensaios termomecânicos ajustados para o equipamento DMA242E.

Parâmetro	Condição ajustada
Modo de aplicação da força	Compressão
Intervalo de força aplicada (N)	4 ± 4
Modo de controle da força	Controle misto de carga e amplitude
Valor alvo da força estática, F_{stat} (N)	0,01
Valor alvo da força dinâmica, F_{dyn} (N)	0,01
Meio de refrigeração	N ₂ líquido
Atmosfera durante a fase dinâmica principal	N ₂ estático
Taxa de resfriamento (°C/min)	10
Taxa de aquecimento (°C/min)	5
Dimensões das amostras	Cilindros com diâmetro de cerca de 8 mm e altura de aproximadamente 5,5 mm
Programação de temperaturas	Trecho dinâmico inicial (resfriamento) de 20 a -100°C; trecho isotérmico a -100°C por 15 min; trecho dinâmico final (aquecimento) de -100 a 45°C
Massa das amostras (mg)	Entre 250 e 290 mg

Fonte: Próprio autor

A calibração do DMA242E operando no modo TMA consistiu na definição dos parâmetros de operação, particularmente a força estática e a força dinâmica. A rigor, não se tratou propriamente de uma calibração, mas sim de um ensaio de correção com uma peça de expansão térmica conhecida e de dimensões próximas às das amostras que se pretendia avaliar (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2013b, 2019). Para tanto, foi utilizado um padrão metálico de alumínio, como sugerido pela literatura (HAINES, 1995). Este padrão consistiu em um cilindro reto com altura de 5,7 mm, diâmetro de 8,1 mm, área da seção reta de 51,5 mm² e massa de 0,78 g. Ele é apresentado à esquerda na Figura 23. Como mencionado anteriormente, a única diferença da programação definida nesta etapa em relação aos parâmetros apresentados na Tabela 24 reside no limite superior de temperatura no trecho dinâmico final, que foi de 100°C. Finalmente, cabe destacar que, apesar de razoavelmente simétricos, o padrão metálico de alumínio e todas as amostras

subsequentes foram tratados como "irregulares" na programação dos ensaios, dada a impossibilidade da definição de peças regulares com diâmetro maior do que 3,0 mm, como era o caso.

Nestas condições, o coeficiente linear de expansão térmica no intervalo de -30 a 30°C obtido para este padrão de alumínio, calculado pelo programa Netzsch Proteus *Thermal Analysis* (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2013c), foi de $5,88 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, resultado apreciavelmente inferior ao valor de referência de cerca de $23 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ disponível na literatura (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; HAINES, 1995). A interação de dois fatores pode explicar esta discrepância, a saber, a taxa de aquecimento e as dimensões da amostra. Quanto à primeira, embora tenha sido ajustada em 5°C/min por analogia ao estudo de Kim *et al.* (KIM; MOON; KIM, 2015), é considerada como o limite máximo para a obtenção de equilíbrio térmico aceitável na amostra, sendo considerada problemática caso se estabeleçam gradientes térmicos entre suas extremidades (HAINES *et al.*, 2002). Vale destacar que a Netzsch sugere uma taxa de aquecimento de no máximo 3°C/min (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2019)

Apesar de adequadas às sugestões da ASTM E831-06 (ASTM INTERNATIONAL, 2006a), as dimensões adotadas podem ter favorecido o desenvolvimento destes gradientes de temperatura. Coerentemente, a geometria recomendada pela Netzsch é cilíndrica, com altura de 2 mm e diâmetro de 5 mm (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2019). Portanto, o efeito combinado destas variáveis aparentemente realçou a inércia térmica do sistema, distorcendo o resultado final. Este fato confirmou a forte dependência, apontada na literatura, das respostas obtidas em métodos térmicos com as variáveis experimentais (HAINES, 1995; HAINES *et al.*, 2002).

3.2.5 Avaliação preliminar da capacidade de ignição e extinção

Estes ensaios qualitativos foram realizados na Oficina Mecânica do LABCP e tiveram por fim a avaliação preliminar, à pressão atmosférica, da capacidade de ignição e extinção das composições. O ensaio consistiu em expor diretamente à

chama oxiacetilênica a quarta parte de discos com espessura aproximada de 5,5 mm, cortados em torno mecânico a partir das peças originais, como descrito anteriormente. A chama foi regulada para a condição rica em O₂. Foram efetuadas sucessivamente duas tentativas de ignição, mediante contato da chama com as amostras por cerca de 2 s. Foi observado o intervalo de cerca de 10 s entre a primeira e a segunda ignição, a qual foi aplicada independentemente da ocorrência de extinção após a primeira ignição. Os ensaios foram considerados positivos caso ocorresse extinção da queima em aproximadamente 10 s após a remoção da chama oxiacetilênica.

Os ensaios foram registrados com a câmera da marca Canon modelo EOS 60D. Foi avaliada a ocorrência ou não de extinção após ambas as ignições. A condição necessária definida para a execução desta avaliação preliminar foi a homogeneidade macroscópica razoável das amostras.

3.3 Estimativas teóricas e análises estatísticas

As estimativas teóricas foram realizadas por meio do código *Chemical Equilibrium with Applications* (CEA NASA), que executa estimativas termoquímicas com base na minimização da energia livre de Gibbs (MCBRIDE; GORDON, 1996). As delimitações das regiões experimentais e as análises estatísticas dos resultados, aí incluídas as regressões e as otimizações, foram conduzidas por meio do programa MINITAB 19.

3.4 Definição da pressão de câmara e dos combustíveis e oxidantes para as estimativas teóricas iniciais

Nesta etapa foi arbitrada a pressão de câmara a ser utilizada nos cálculos termoquímicos, bem como, foram definidos, em função da Revisão Bibliográfica apresentada, três combustíveis e três oxidantes cujo desempenho propulsivo

teórico foi comparado. A avaliação teórica preliminar é um passo indispensável no projeto de motores híbridos (JENS; CANTWELL; HUBBARD, 2016; KARABEYOGLU *et al.*, 2011), porque permite a identificação dos pares combustível-oxidante mais promissores e das respectivas razões de mistura que maximizam o I_{sp} e o $\rho \times I_{sp}$. Além disso, estes cálculos podem subsidiar a escolha prévia do polietileno e da parafina como combustíveis sob o prisma do desempenho propulsivo. Por ora, o nitrato de amônio não foi incluído nas estimativas.

A pressão de câmara, denotada por p_1 , foi arbitrada segundo as recomendações de Sutton em 6,89 MPa ou 1000 psi (SUTTON; BIBLARZ, 2017), valor costumeiramente utilizado pela literatura para comparações não só entre diversos propelentes, mas também entre categorias distintas da propulsão a foguetes (ALTMAN; HOLZMAN, 2007). Também é preciso considerar que, no caso de híbridos mistos, a pressão de câmara aumenta, a princípio, a taxa de regressão (FREDERICK, JR. *et al.*, 2007; FREDERICK; WHITEHEAD, 2009), de sorte que o valor arbitrado representa um compromisso entre desempenho e segurança. A Tabela 25 apresenta os combustíveis e oxidantes selecionados.

Tabela 25 - Combustíveis e oxidantes selecionados para as estimativas teóricas iniciais.

COMBUSTÍVEIS SELECIONADOS	MOTIVOS	OXIDANTES SELECIONADOS	MOTIVOS
PBLH (HTPB)	Combustível clássico dos propelentes sólidos compósitos, amplamente estudado para aplicação em sistemas híbridos	N ₂ O	Oxidantes armazenáveis e ambientalmente amigáveis
Parafinas	Combustíveis capazes de atingir taxas de regressão de três a cinco vezes aquelas obtidas por materiais como Polietilenos e PBLH	H ₂ O ₂ 90%	
Polietilenos (PE)	Polímeros da família das olefinas, compatíveis com a parafina a nível molecular e também suscetíveis ao mecanismo do arraste de gotículas	O ₂ gasoso	Oxidante ambientalmente amigável, frequentemente utilizado em estudos experimentais de sistemas híbridos e com elevado desempenho termoquímico

Fonte: Próprio autor

3.5 Estimativas teóricas iniciais do desempenho termoquímico

Neste estágio, o código CEA NASA (MCBRIDE; GORDON, 1996) foi utilizado para obter estimativas teóricas do I_{sp} , a partir das quais o $\rho \times I_{sp}$ é obtido mediante multiplicação do I_{sp} pela massa específica teórica, a 20°C, do respectivo par combustível-oxidante. As premissas adotadas nos cálculos CEA NASA nesta etapa foram as seguintes:

- a) modelagem IAC, “*Infinite Area Combustor*” (combustão e expansão isentrópicas);
- b) condições de equilíbrio para os gases de combustão;
- c) expansão ótima ao nível do mar, ou seja, a pressão dos gases de combustão no plano de saída da tubeira se iguala à pressão ambiente, que por sua vez corresponde a 1 atm = 0,101325 MPa = 14,69 psi;

- d) não foram levadas em conta espécies condensadas;
- e) faixa de razões O/F: de 1 a 15.

Também é instrutivo mencionar que a condição de expansão ótima, ao nível do mar, é recomendada por Sutton juntamente com a pressão de câmara de 6,89 MPa (SUTTON; BIBLARZ, 2017), sendo igualmente uma opção coerente para o projeto preliminar de mísseis táticos superfície-superfície.

A premissa de que os gases de combustão estejam em equilíbrio significa assumir que o equilíbrio químico instantâneo entre todas as espécies moleculares é mantido sob as condições continuamente variáveis de temperatura e pressão verificadas durante o processo de expansão na tubeira, ou seja, a composição dos gases muda à medida que se expandem. Esta abordagem tende a superestimar parâmetros como c^* e I_{sp} na ordem de 1 a 4% (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

O CEA NASA assume o comportamento ideal para os gases de combustão (volumes e interações moleculares desprezados). Neste sentido, cumpre registrar uma ressalva fundamental quanto às interpretações destes cálculos termoquímicos teóricos, qual seja, o CEA NASA não é sensível aos mecanismos de transporte de massa e calor envolvidos em cada processo específico de combustão, isto é, não se deve esperar que os resultados das simulações reflitam as peculiaridades associadas a chamas pré-misturadas ou difusivas. Isto significa que o CEA NASA não é sensível ao mecanismo de arraste de gotículas (*"entrainment"*), típico da queima da parafina. Neste sentido, Sutton (SUTTON; BIBLARZ, 2017) apontou que a presença de partículas sólidas ou gotículas maiores do que cerca de 0,1 μm no escoamento implica em defasagens térmicas e cinéticas, pois estes materiais não se expandem como gases.

A partir do conjunto de três combustíveis e três oxidantes supracitados, foram simuladas todas as possibilidades de combinações, perfazendo um total de nove simulações. Nos cálculos CEA NASA, a parafina foi tratada como n-eicosano, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, abordagem adotada por Ben-Basat e Gany (BEN-BASAT; GANY, 2016), enquanto que os polietilenos foram modelados como seu monômero, C_2H_4 , porque este tipo de estimativa, sujeito às premissas e restrições elencadas, não é capaz de distinguir entre os diversos tipos deste polímero. A Tabela 26 apresenta dados de interesse para os combustíveis e oxidantes selecionados nesta etapa do

trabalho, entre os quais suas entalpias de formação padrão, ΔH_f° , parâmetro este que alimenta os cálculos do CEA NASA. O nitrato de amônio também foi incluído neste rol de informações. Os valores para a massa específica do N_2O e do H_2O_2 90% referem-se ao líquido a 298K. Este dado para o O_2 gasoso corresponde a uma temperatura de 300K e a uma pressão de 10 MPa.

Tabela 26 - Dados para os combustíveis e oxidantes.

Item	N° CAS	ΔH_f° (kJ/mol)	Massa específica a 20°C (g/cm³)	Balço de oxigênio (%)
PBLH, $C_{10}H_{15,4}O_{0,07}$	69102-90-5	-51,88	0,92	-323,26
PE, C_2H_4	9002-88-4	-53,81	0,94	-342,19
Parafina, $C_{20}H_{42}$	112-95-8	-455,76	0,79	-345,42
N_2O	10024-97-2	81,55	0,74	36,36
H_2O_2 90%	7722-84-1	-204,85	1,39	47,05
O_2 gasoso	7782-44-7	0,00	0,13	100,00
Nitrato de amônio, NH_4NO_3	6484-52-2	-365,40	1,72	19,99

Fonte: Adaptado de (BINNEWIES; MILKE, 2002; MEYER; KÖHLER; HOMBURG, 2007; PERRY; GREEN, 2008; RISHA *et al.*, 2007; YAWS, 1999)

A Figura 26 e a Figura 27 apresentam as curvas obtidas respectivamente para o I_{sp} e para o $\rho \times I_{sp}$, construídas em função da razão O/F. A massa específica teórica de cada par combustível-oxidante, $\rho_{comb-oxid}$, necessária para a obtenção de $\rho \times I_{sp}$, foi calculada por meio da Equação 14.

$$\rho_{comb-oxid} = (\%comb \times \rho_{comb}) + (\%oxid \times \rho_{oxid}) \quad (14)$$

Onde $\%comb$ e $\%oxid$ referem-se, respectivamente, às proporções mássicas de combustível e oxidante em cada par analisado, calculadas a partir das razões O/F, enquanto ρ_{comb} e ρ_{oxid} designam as massas específicas de combustíveis e oxidantes, apresentadas na Tabela 26.

Figura 26 - Curvas I_{sp} teórico versus razão O/F para os combustíveis e oxidantes.

Fonte: Próprio autor

Figura 27 - Curvas $\rho \times I_{sp}$ teórico versus razão O/F para os combustíveis e oxidantes.

Fonte: Próprio autor

Algumas observações qualitativas podem ser feitas a partir destes gráficos:

- para os três combustíveis, as curvas $I_{sp} \times O/F$ apresentam duas famílias de curvas claramente distintas: a família de curvas relativas ao O₂ gasoso, com O/F ótimo na faixa de 2 a 3, e a família de curvas associadas ao H₂O₂ 90% e ao N₂O, com O/F ótimo na faixa aproximada de 6 a 10;

- b) analogamente, para os três combustíveis, as curvas $\rho \times I_{sp}$ x O/F exibem três famílias de curvas marcadamente distintas, cada uma delas associada a um dos oxidantes O_2 gasoso, H_2O_2 90% e N_2O ;
- c) como esperado, estas famílias obedecem, em termos de gradação do parâmetro $\rho \times I_{sp}$, a mesma ordem decrescente de massas específicas relativas aos oxidantes, ou seja: H_2O_2 90% > N_2O > O_2 gasoso;
- d) para os três combustíveis, verifica-se que a queima com O_2 gasoso, sob a pressão de câmara de 1000 psi (6,89 MPa), fornece um patamar de I_{sp} teórico superior ao obtido com os demais oxidantes;
- e) assim, sob o critério da maximização do I_{sp} , o oxidante mais favorável é o O_2 gasoso, para os três combustíveis, bem como, sob o prisma da maximização de $\rho \times I_{sp}$, os oxidantes mais favoráveis são o N_2O e o H_2O_2 90%, com clara vantagem para este último, quaisquer que sejam os combustíveis;
- f) nas curvas I_{sp} versus razão O/F, o comportamento praticamente indistinguível dos combustíveis, exceto pela natureza do oxidante utilizado, confirma, por um lado, as ressalvas apontadas quanto aos cálculos no CEA NASA, mas por outro, mostra que, do ponto de vista exclusivamente termoquímico, o PE e a parafina são substitutos equivalentes do PBLH.

Portanto, à luz destas observações, o oxidante selecionado para as simulações subsequentes foi o O_2 gasoso. Esta escolha privilegia a maximização do I_{sp} como critério primário, como sugerido por Dean (DEAN, 1996) e Karabeyoglu (KARABEYOGLU, 2017). É instrutivo ponderar que, embora proporcione a mais baixa densidade energética ao sistema híbrido, a viabilidade técnica do emprego do O_2 gasoso em motores híbridos não está confinada a ensaios em escala laboratorial, uma vez que é possível construir reservatórios que o armazenem sob elevadas pressões (TANIGUCHI, 2008), compatíveis dimensionalmente com o envelope estrutural de sistemas híbridos.

Neste sentido, Jens *et al.* (JENS *et al.*, 2018), no contexto do desenvolvimento de motores híbridos para *CubeSats*, definiram o O_2 gasoso como oxidante e como fluido de trabalho para a propulsão a gás frio dos sistemas de vetoração do empuxo e controle de atitude do satélite. O projeto contemplava seu armazenamento a 68,9 MPa, em tanques de material compósito com revestimento interno de inconel. Outra

faceta instigante do trabalho destes autores consistiu em promover a ignição do motor por centelhamento da mistura O_2 gasoso e metano, sistema capaz de operar múltiplas vezes, conforme o requisito decorrente do perfil de missão (ajuste orbital/correção de atitude/inserção em órbita) típico do *CubeSat*.

Também é preciso mencionar que a escolha do O_2 gasoso para as simulações teóricas corrobora a ideia de aplicar atmosferas parcialmente oxidativas nos ensaios térmicos, de sorte a estudar o comportamento das formulações ternárias em condições mais próximas à realidade operacional destes sistemas.

Para estabelecer um referencial comparativo, será utilizado a seguir um propelente sólido base dupla (KUBOTA, 2002a) cuja composição é descrita na Tabela 27. Seu desempenho teórico foi avaliado no CEA NASA segundo as premissas elencadas, exceto quanto à razão de mistura (neste caso, inexistente fonte externa de oxidante). A formulação apresentada na Tabela 27 fornece uma ideia aproximada das composições que podem estar sendo efetivamente utilizadas na propulsão de mísseis anticarro como o Javelin e o MSS 1.2 AC.

Tabela 27 - Propelente sólido base dupla para comparações com os sistemas híbridos.

Item	Composição em massa (%)	Função
Nitrocelulose 12,5%N	52,00	Bases energéticas
Nitroglicerina	38,00	
Dietilftalato	6,80	Plastificante
Salicilato de Chumbo	1,50	Modificadores balísticos
2- Etil Hexoato de Chumbo	1,50	
Grafite	0,20	Modificador balístico/ Opacificante

Fonte: Adaptado de (KUBOTA, 2002a)

A Figura 28 e a Figura 29 apresentam, respectivamente, o I_{sp} e o $\rho \times I_{sp}$ teóricos máximos obtidos para cada um dos combustíveis (PBLH, PE e parafinas) queimando com O_2 gasoso, ao lado dos mesmos parâmetros calculados para o propelente sólido base dupla adotado como referencial comparativo. Nelas, PbSa

denota o salicilato de chumbo e Pb2EH refere-se ao dois-etil-hexoato de chumbo, modificadores balísticos usuais em propelentes base dupla (SUTTON; BIBLARZ, 2017).

Figura 28 – I_{sp} teórico máximo obtido pelos combustíveis queimando com O_2 gasoso e pelo propelente sólido base dupla.

Fonte: Próprio autor

Figura 29 - $\rho \times I_{sp}$ teórico máximo obtido pelos combustíveis queimando com O_2 gasoso e pelo propelente sólido base dupla.

Fonte: Próprio autor

É interessante notar que todas as combinações híbridas estudadas fornecem desempenhos teóricos superiores, em termos de impulso específico, ao calculado para uma formulação de propelente sólido base dupla aditivado com modificadores

balísticos à base de Pb, tomada como referência comparativa. Por outro lado, a densidade energética do propelente sólido é cerca de três vezes maior do que a dos sistemas híbridos avaliados. Em que pese a contribuição do O₂ gasoso para este resultado, as simulações apresentadas confirmam as indicações da literatura (ALTMAN; HOLZMAN, 2007; KARABEYOGLU, 2012c; KARABEYOGLU *et al.*, 2011) acerca da vantagem em I_{sp} e da desvantagem quanto ao $\rho \times I_{sp}$ dos motores híbridos em relação aos sistemas sólidos.

Em síntese, as estimativas apresentadas permitiram confirmar a escolha da parafina e do polietileno como combustíveis, face à similitude de seu desempenho termoquímico teórico com o PBLH e às vantagens representadas pela compatibilidade química e pelo mecanismo de realce da taxa de regressão, mediante formação da camada líquida hidrodinamicamente instável, exclusivas dos dois primeiros. Estes resultados também apontaram o O₂ gasoso como o oxidante mais favorável sob o prisma do impulso específico.

3.6 Estimativas teóricas do desempenho termoquímico das composições de interesse

Tendo em vista as já discutidas interdependências entre as especificidades das matérias-primas selecionadas, as faixas de formulações estudadas e o método de preparo das composições, foram necessários ajustes sucessivos nas regiões experimentais estudadas de sorte a obter amostras viáveis dos pontos de vista da homogeneidade macroscópica e da simetria. Atingida esta viabilidade, foram efetuados cálculos do desempenho termoquímico das formulações correspondentes.

Estes cálculos tomaram por base as definições e estimativas das seções anteriores, ou seja, foram executados à pressão de câmara de 6,89 MPa (1000 psi) e considerando o O₂ gasoso como oxidante. As premissas adotadas nos cálculos CEA NASA nesta etapa foram as seguintes:

- a) modelagem FAC, "*Finite Area Combustor*" (combustão adiabática e expansão isentrópica), a qual permite uma aproximação mais fidedigna à operação de um motor foguete, em relação à modelagem IAC;
- b) condições de equilíbrio para os gases de combustão;
- c) expansão ótima ao nível do mar, ou seja, a pressão dos gases de combustão no plano de saída da tubeira se iguala à pressão ambiente, que por sua vez corresponde a $1 \text{ atm} = 0,101325 \text{ MPa} = 14,69 \text{ psi}$;
- d) razão de contração entre as áreas da porta e da garganta igual a 5;
- e) não foram levadas em conta espécies condensadas;
- f) razão O/F de 2,5, que corresponde aproximadamente à faixa de impulso específico ótimo para a queima com O_2 gasoso, verificada na seção anterior.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Desenvolvimento do método de preparação das composições

O objetivo desta etapa foi desenvolver um método de preparo de composições no estado sólido, em escala de bancada (laboratorial), a partir das matérias-primas selecionadas para este estudo, a saber, o PEBD608, a parafina macrocristalina e o NH_4NO_3 grau analítico. Daqui por diante estas composições também serão designadas como peças. Os requisitos definidos para este processo foram:

- a) quanto ao método de preparação propriamente dito, simplicidade, entendida como a sua realização em apenas duas etapas, a saber, misturação a quente e resfriamento/moldagem por centrifugação;
- b) quanto às peças produzidas, que apresentassem razoável homogeneidade do ponto de vista macroscópico;
- c) quanto às peças produzidas, que apresentassem geometria cilíndrica monoperfurada simétrica, entendida como a formação de um canal cilíndrico centralizado e reto, sem defeitos estruturais aparentes, tais como fissuras ou trincas (ANDRIANOV *et al.*, 2019);
- d) quanto às formulações, que não incorporassem aditivos de interface entre o NH_4NO_3 e a matriz orgânica, caracterizando-as estritamente como composições ternárias.

O desenvolvimento bem-sucedido do método de preparação, mediante o atendimento simultâneo dos requisitos de simplicidade das operações, homogeneidade, simetria e isenção de aditivos de interface nas formulações, permitiria constatar a viabilidade da fabricação, em escala laboratorial, das formulações estudadas. Esta viabilidade, por sua vez, delimitaria um compromisso inicial entre desempenho da formulação e sua obtenção segundo método simples e potencialmente passível de aumento de escala (KARABEYOGLU *et al.*, 2004; STOBBER *et al.*, 2019).

A padronização do método de fabricação é desejável de modo a permitir que o estudo tenha foco somente na formulação e não em fatores operacionais, ou seja,

é interessante desacoplar a modelagem de misturas de variáveis operacionais ou de processo. Para tanto, foi preciso inicialmente listar os fatores potencialmente capazes de afetar a meta fixada nesta Tese, qual seja, a obtenção de amostras cilíndricas monoperfuradas macroscopicamente homogêneas e dimensionalmente simétricas. Esta lista foi elaborada tendo em mente um método de preparação consistindo nas etapas de mistura a quente e resfriamento/moldagem por rotação.

A Tabela 28 apresenta estas variáveis agrupadas em três categorias, a saber, natureza das matérias-primas, operacionais e ambientais. As especificidades das matérias-primas foram definidas em função da Revisão Bibliográfica, no caso da escolha do PEBD608 e da parafina macrocristalina. Quanto à granulometria e umidade do NH_4NO_3 grau analítico, foram fixadas, como já exposto, em decorrência das limitações do material utilizado e dos processos de pré-tratamento disponíveis. As variáveis ambientais foram consideradas ruídos e não foram avaliadas nesta Tese. Finalmente, as variáveis operacionais constituíram o objeto principal do desenvolvimento do método de preparação.

Tabela 28 - Levantamento inicial de variáveis para a preparação das composições em escala laboratorial.

Natureza das matérias-primas	Índice de fluidez, viscosidade e densidade do PEBD
	Parafina macro ou microcristalina
	Granulometria e umidade do NH_4NO_3 analítico
Ambientais	Temperatura e umidade relativa do ar
Operacionais	Ordem de grandeza das quantidades a preparar
	Geometria e material do molde utilizado na misturação e no resfriamento
	Tipo da hélice utilizada na misturação
	Método de aquecimento na etapa de misturação
	Temperatura do fluido de aquecimento (glicerina) durante a misturação
	Ordem de adição das matérias-primas (aplicação ou não de pré-misturação envolvendo duas ou mais matérias-primas)
	Regime de rotações durante a misturação
	Tempo total de misturação
	Regime de rotações durante o resfriamento sob rotação
	Tempo de resfriamento

Fonte: Próprio autor

Definida esta lista de variáveis, foram inicialmente arbitrados os seguintes ajustes operacionais:

- a) ordem de grandeza: tratando-se de um método de preparação em escala laboratorial destinado inicialmente a produzir peças aptas a avaliações reológicas, térmicas e termomecânicas, foi arbitrada a quantidade de 100 g como referência;
- b) material e geometria do molde: a finalidade básica do molde é prover um recipiente para a misturação e para a moldagem por rotação propriamente dita, dispensando assim os inconvenientes associados à transferência de material fundido, particularmente a eventual sedimentação do oxidante cristalino; ao mesmo tempo, era mandatório que o molde tivesse dimensões compatíveis com a ordem de grandeza definida acima e fosse fabricado em material de condutividade térmica razoável, capaz de facilitar a transferência

de calor do fluido de aquecimento (glicerina) para as matérias-primas; assim, o alumínio apresentou-se como opção viável, tendo em vista sua condutividade térmica da ordem de $200 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, valor expressivamente superior, por exemplo, ao dos aços inoxidáveis, (15 a $30 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, dependendo da liga considerada) (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016); cabe lembrar que este molde cilíndrico de alumínio foi dotado de tampões de PTFE em suas extremidades, para evitar vazamentos de material fundido durante o resfriamento sob rotação e que suas dimensões foram arbitradas tendo em vista a ordem de grandeza já definida e os parâmetros geométricos do motor-foguete do míssil anticarro Javelin (UNITED STATES ARMY INFANTRY SCHOOL, 2008), ou seja, buscou-se trabalhar com alguma perspectiva de aplicabilidade das peças produzidas à propulsão do MSS 1.2 AC;

- c) tipo da hélice: foi selecionada hélice do tipo naval para a misturação;
- d) método de aquecimento na etapa de misturação: foi definida uma placa com limite superior de temperatura de 370°C , sobre a qual seria posicionado recipiente de vidro temperado contendo o fluido de aquecimento (glicerina), no qual o molde de alumínio seria imerso;
- e) temperatura do fluido de aquecimento: foi definida a temperatura-alvo de 150°C para a glicerina, limitada principalmente pela temperatura de fusão nominal do PEBD (aprox. 115°C), pela temperatura de fusão do NH_4NO_3 (cerca de 170°C) e, finalmente, pelo ponto de fulgor da própria glicerina, qual seja, 160°C (BEATRIZ; ARAÚJO; DE LIMA, 2011).

A escolha do alumínio como material para a construção do molde é coerente com as observações de Stober *et al.* (STOBER *et al.*, 2019). Por outro lado, uma diferença significativa em relação à abordagem adotada por estes autores reside na eliminação da etapa de transferência de material, tornada possível, como exposto, pela utilização do molde de alumínio tanto na misturação a quente como na moldagem propriamente dita. Adicionalmente, sua elevada condutividade térmica favorece a remoção de calor durante a etapa de moldagem por centrifugação.

Vale ressaltar uma vez mais que o sucesso do desenvolvimento do método de preparação pode não depender apenas da definição das matérias-primas e do

ajuste do método propriamente considerado, mas também da faixa de formulações investigada. Esta, por seu turno, idealmente deve ser a mais ampla possível, de sorte a gerar respostas de grande espectro e validade. Assim, a abordagem a ser adotada nesta etapa consistiu em trabalhar inicialmente com a maior região experimental possível e estreitá-la sucessivamente, conforme a viabilidade da obtenção de peças simétricas e homogêneas.

Finalmente, cabe enfatizar que o objetivo desta etapa não foi desenvolver o melhor método frente a todas estas variáveis, mas sim um procedimento de fabricação em bancada simples, definido por duas etapas, a saber, mistura a quente e resfriamento/moldagem por centrifugação, adaptado às especificidades das matérias-primas selecionadas, potencialmente passível de aumento de escala e satisfatório sob os critérios da homogeneidade e da simetria.

4.1.1 Definição inicial da região experimental

Os objetivos estabelecidos nesta Tese requerem que se estabeleça inicialmente uma região experimental ampla, capaz de proporcionar, idealmente, um leque de informações variado. Em primeira aproximação, o teor de NH_4NO_3 parece ser o fator limitante para esta delimitação, dada a compatibilidade química favorável entre o PEBD e a parafina macrocristalina.

Neste sentido, tendo em vista que a literatura menciona o percentual de 80% como a maior fração mássica viável para a incorporação do nitrato de amônio em uma matriz estrutural formada pelo polímero de glicidil azida (GAP, *glycidyl azide polymer*) (KUBOTA, 2002b, 2002c), foi arbitrado o limite superior de 50% em massa para o NH_4NO_3 na formulação das composições. Este valor excedeu o limite tradicionalmente empregado na literatura para a incorporação de oxidantes cristalinos em híbridos mistos, da ordem de 25 a 30% (FORSYTH, 2016; FREDERICK, JR. *et al.*, 2007; FREDERICK; WHITEHEAD, 2009). Em contrapartida, trouxe o benefício de abranger um domínio experimental bastante amplo, que inclui o PEBD e a parafina puros e suas misturas binárias. Vale ressaltar que eventuais dificuldades nas operações de preparo das composições podem

levar a ajustes nesta faixa inicial de formulações. A Tabela 29 apresenta os limites definidos nesta etapa, a qual foi designada como Planejamento Experimental 00.

Tabela 29 - Limites adotados no Planejamento Experimental 00.

Componente	Proporções em massa na formulação (%)	
	Limite inferior	Limite superior
A (PEBD)	0,00	100,00
B (Parafina)	0,00	100,00
C (NH ₄ NO ₃)	0,00	50,00

Fonte: Próprio autor

O MINITAB 19 foi utilizado para gerar os pontos experimentais em um planejamento de mistura ternária, considerando os limites acima delineados. Estas formulações são apresentadas na Tabela 30 e contemplam quatro vértices, denotados pelo código “V”, quatro pontos médios (centroídes) das arestas, representados pelo código C(1), e finalmente um ponto centroide da região ternária, denotado pelo código C(2). Daqui em diante esta codificação será adotada em todas as sucessivas regiões experimentais estudadas. A Figura 30 exibe o gráfico ternário correspondente, também gerado pelo MINITAB 19, em que a região experimental correspondente está delineada e as formulações se encontram destacadas pelos códigos da Tabela 30. Neste gráfico ternário, os números próximos aos vértices e aos lados do triângulo são os limites quantitativos correspondentes a estes elementos geométricos no Planejamento em questão.

Tabela 30 - Formulação dos experimentos no Planejamento Experimental 00.

Código	Componentes originais - proporções em massa na formulação (%)		
	A (PEBD)	B (Parafina)	C (NH ₄ NO ₃)
1V	100,00	0,00	0,00
2V	0,00	100,000	0,00
3V	50,00	0,000	50,00
4V	0,00	50,00	50,00
5C(1)	0,00	75,00	25,00
6C(1)	75,00	0,00	25,00
7C(1)	50,00	50,00	0,00
8C(1)	25,00	25,00	50,00
9C(2)	37,50	37,50	25,00

Fonte: Próprio autor

Figura 30 - Gráfico ternário para a região delineada no Planejamento Experimental 00.

Fonte: Próprio autor

Definida esta região experimental inicial (Planejamento Experimental 00), foram realizados alguns experimentos exploratórios para avaliar a exequibilidade dos ajustes operacionais inicialmente arbitrados e para obter evidências empíricas que subsidiassem a seleção das demais variáveis listadas na Tabela 28. Nesta etapa, além do PEBD608 e da parafina macrocristalina, foi utilizado um sal contendo 90% de KNO₃ (YARA BRASIL FERTILIZANTES S.A., 2018), na faixa granulométrica

entre 125 e 149 μm , como substituto do NH_4NO_3 grau analítico, com a finalidade simultânea de poupar este último, por se tratar de um produto controlado, e obter indicações válidas sobre o comportamento de um oxidante cristalino nas formulações e no processo inicialmente estabelecido. Foram avaliadas a parafina pura e suas composições binárias 50%/50% em massa com o PEBD608 e com o sal, bem como, o PEBD608 puro e sua composição 50%/50% em massa com o sal. Estes experimentos iniciais sugeriram que:

- a) as definições para a ordem de grandeza das quantidades, para a geometria e material do molde, incluindo a aplicação dos tampões de PTFE, para o tipo da hélice, para o método de aquecimento e para a temperatura do banho (glicerina) se mostraram adequadas e compatíveis com as todas as formulações contendo a parafina macrocristalina;
- b) entretanto, o mesmo não se verificou para as formulações correspondentes ao PEBD608 puro e em composição com o sal, mesmo sob temperaturas do fluido de aquecimento mais elevadas;
- c) o resfriamento sob rotação, com o molde na posição horizontal, é viável e compatível, como esperado, com a obtenção de peças cilíndricas monoperfuradas, dotadas de canal também cilíndrico;
- d) a pré-misturação à temperatura ambiente do PEBD608 e da parafina macrocristalina, no próprio molde de alumínio, facilita sua homogeneização a quente;
- e) toda a superfície interna do molde de alumínio deve ser previamente untada com graxa de silicone para favorecer a remoção da peça (desmoldagem) após o ciclo de resfriamento.

Em síntese, verificou-se a inconveniência deste domínio experimental face à impossibilidade de processar o PEBD puro e em composição com o sal nos equipamentos disponíveis para o preparo em escala laboratorial das peças, pois trata-se do item a ser fundido com a maior temperatura de fusão (da ordem de 115 a 120°C). Em decorrência, a dispersão minimamente uniforme do oxidante cristalino parece requerer, a princípio, a presença de certa parcela mínima de parafina na formulação. Além disso, vale lembrar que o PEBD puro não apresenta interesse sob a ótica do realce da taxa de regressão (ALTMAN; HOLZMAN, 2007).

Assim, no intuito de obter peças viáveis com o aparato laboratorial disponível, aplicaram-se as primeiras restrições aos limites inicialmente formulados, a saber, fixando um mínimo de 25% em massa de parafina macrocristalina e um máximo de 50% em massa de PEBD608.

4.1.2 Primeira restrição da região experimental

A Tabela 31 apresenta os novos limites, que configuraram o Planejamento Experimental 01.

Tabela 31 - Limites adotados no Planejamento Experimental 01.

Componente	Proporções em massa na formulação (%)	
	Limite inferior	Limite superior
A (PEBD)	0,00	50,00
B (Parafina)	25,00	100,00
C (NH ₄ NO ₃)	0,00	50,00

Fonte: Próprio autor

As formulações delineadas na Tabela 32 e o gráfico ternário correspondente da Figura 31 foram gerados pelo MINITAB 19. Neste gráfico, os números próximos aos vértices e aos lados do triângulo são os limites quantitativos correspondentes a estes elementos geométricos no Planejamento em questão.

Tabela 32 - Formulação dos experimentos no Planejamento Experimental 01.

Código	Componentes originais - proporções em massa na formulação (%)		
	A (PEBD)	B (Parafina)	C (NH ₄ NO ₃)
1V	0,00	100,00	0,00
2V	50,00	50,00	0,00
3V	50,00	25,00	25,00
4V	0,00	50,00	50,00
5V	25,00	25,00	50,00
6C(1)	0,00	75,00	25,00
7C(1)	25,00	75,00	0,00
8C(1)	50,00	37,50	12,50
9C(1)	37,50	25,00	37,50
10C(1)	12,50	37,50	50,00
11C(2)	25,00	50,00	25,00

Fonte: Próprio autor

Figura 31 - Gráfico ternário para a região delineada no Planejamento Experimental 01.

Fonte: Próprio autor

Tendo em vista o caráter ainda exploratório desta fase do trabalho, em que não se conhecia o comportamento das formulações no aparato experimental definido, optou-se por simplificar a execução do Planejamento Experimental 01, reduzindo os experimentos aos seus vértices. A ideia era utilizar o preparo destes pontos para

confirmar a viabilidade do protocolo de fabricação inicialmente vislumbrado e ao mesmo tempo ajustar variáveis como ordem de adição dos componentes, temperaturas, tempos e rotações. Neste sentido, avaliou-se que os vértices ofereciam uma diversidade de formulações representativa para os propósitos mencionados. De fato, estes vértices contemplam desde a parafina pura (ponto 1V), passando por misturas binárias (pontos 2V e 4V) até as composições ternárias (pontos 3V e 5V). Nesta etapa, o sal à base de KNO_3 foi substituído pelo NH_4NO_3 $297 < \Phi < 590 \mu\text{m}$. A ordem de execução dos experimentos não foi aleatorizada. A Tabela 33 apresenta novamente as formulações dos vértices e seus códigos, acompanhadas pelas respectivas identificações atribuídas às peças, na sequência em que foram produzidas.

Tabela 33 - Vértices do Planejamento Experimental 01.

Ordem	Código	Identificação das peças	Componentes originais - proporções em massa na formulação (%)		
			A (PEBD)	B (Parafina)	C (NH_4NO_3)
1	2V	Novo_2V_01	50,00	50,00	0,00
2	3V	Novo_3V_02	50,00	25,00	25,00
3	5V	Novo_5V_06	25,00	25,00	50,00
4	1V	Novo_1V_02	0,00	100,00	0,00
5	4V	Novo_4V_01	0,00	50,00	50,00

Fonte: Próprio autor

O último número nas identificações apresentadas na Tabela 33 corresponde à sequência em que a dada formulação foi produzida. Assim, Novo_5V_06, por exemplo, designa a sexta tentativa de fabricação da formulação 5V do Planejamento Experimental 01. Ao longo destas tentativas de obtenção de simetria e homogeneidade, foram implementados os seguintes ajustes às variáveis operacionais do método de preparação:

- a) ordem de adição das matérias-primas: foi ajustada uma etapa de pré-misturação à temperatura ambiente do PEBD608 e da parafina

macrocristalina, executada no próprio molde de alumínio devidamente rosqueado, em dois ciclos de cerca de 2 minutos cada, a 120 rpm; esta operação foi conduzida com o molde na posição horizontal, no mesmo agitador mecânico utilizado para o resfriamento das peças; o NH_4NO_3 $297 < \Phi < 590 \text{ } \mu\text{m}$, quando presente na formulação, não foi incluído nesta etapa pois observou-se que ele tendia fortemente a aderir às paredes internas do molde, não só como fruto da rotação aplicada, mas também devido à presença de fina camada de desmoldante (graxa de silicone) nestas superfícies;

- b) regime de rotações e tempo total de misturação: a misturação do PEBD608 à parafina macrocristalina subdividiu-se em duas etapas, em que a primeira etapa, sob rotação aproximada de 50 rpm, teve sua duração estabelecida em função do retorno da temperatura do banho de glicerina ao valor alvo de 150°C , o que variou de 20 a 30 minutos; a segunda etapa, sob cerca de 100 rpm, com o banho de glicerina estabilizado a cerca de 150°C , visou completar a homogeneização macroscópica, avaliada pela formação consistente de uma única fase líquida, o que ocorreu após cerca de 15 a 25 min, conforme a formulação; em ambas as etapas, em função da viscosidade da composição e da conseqüente tendência à rotação solidária do molde, foi preciso aplicar contracorrente ou mesmo travá-lo com espátula, a fim de garantir homogeneização satisfatória;
- c) ordem de adição das matérias-primas: o NH_4NO_3 $297 < \Phi < 590 \text{ } \mu\text{m}$ foi mantido em dessecador até o momento da adição às composições e desaglomerado delicadamente em almofariz e pistilo de porcelana, imediatamente antes da adição gradual com espátula à mistura PEBD608-parafina macrocristalina, previamente homogeneizada; esta operação foi assim executada de modo a assegurar a melhor dispersão possível do oxidante no combustível, o que exigiu, em algumas composições, a redução da rotação da hélice de 100 para cerca de 50 rpm, bem como, a aplicação intercalada de contracorrente com espátula e/ou o travamento do molde, cuja rotação quase solidária com o eixo dificultava a necessária misturação; após a adição do NH_4NO_3 $297 < \Phi < 590 \text{ } \mu\text{m}$, foi mantida a agitação a 100 rpm por cerca de 15 min;
- d) tempo e regime de rotações durante o resfriamento sob rotação: após diversos experimentos exploratórios, em que um leque de rotações foi

avaliado, variando de 150 a 550 rpm, optou-se pelo valor de 400 rpm, associado ao tempo de 120 minutos, parâmetros que se mostraram compatíveis com a formação do canal interno de perfil circular e com a obtenção de razoável dispersão do oxidante cristalino inorgânico na matriz orgânica formada pelo PEBD608 e pela parafina macrocristalina; é interessante mencionar que a rotação ajustada é inferior ao valor mínimo de 475 rpm para permitir a formação do canal interno, com uma parafina pura em cartucho de policarbonato de 25 cm de comprimento, apontado por Stober *et al.* (STOBER *et al.*, 2019).

A Figura 32 mostra as peças produzidas, com os números indicando a ordem de execução.

Figura 32 - Peças produzidas no Planejamento Experimental 01.

Fonte: Próprio autor

Vale observar que as peças contendo 50% em massa de NH_4NO_3 (peças 3 e 5 na Figura 32) exibiram nítidos sinais de acúmulo de umidade em suas superfícies, pouco tempo após fabricadas, mesmo se mantidas em recipientes plásticos fechados. Isto sugeriu que o oxidante cristalino não foi adequadamente encapsulado pela matriz orgânica formada pelo PEBD608 e pela parafina

macrocristalina. Além disso, o canal interno destas peças mostrou-se irregular, como também ocorreu com a parafina pura (peça 4 na Figura 32). Em contrapartida, a peça Novo_2V_01 (peça 1 na Figura 32), composta por 50%/50% em massa de PEBD608/parafina macrocristalina formou canal interno de excelente regularidade, sendo caracterizada no aspecto externo por ótima homogeneidade e simetria. As peças Novo_5V_06, Novo_1V_02 e Novo_2V_01 são apresentadas em maior detalhe na Figura 33.

Figura 33 - Detalhes das peças Novo_5V_06, Novo_1V_02 e Novo_2V_01.

Fonte: Próprio autor

A seguir foi conduzida uma avaliação preliminar da capacidade de ignição e extinção das peças produzidas. A Figura 34 mostra dois instantes de tempo sucessivos do ensaio com a peça Novo_3V_02, que contém 25% em massa de NH_4NO_3 e cuja queima não se extinguiu após a segunda ignição. À esquerda é apresentado o instante imediatamente posterior à segunda ignição (15 s de ensaio) e à direita fica evidente a não extinção da chama no intervalo estipulado de cerca de 10 s (30 s de ensaio).

Figura 34 - Ensaio de ignição-extinção da peça Novo_3V_02.

Fonte: Próprio autor

Os resultados destes ensaios são apresentados na Tabela 34, juntamente com as avaliações da processabilidade e da homogeneidade macroscópica das peças produzidas no âmbito do Planejamento Experimental 01.

Tabela 34 - Avaliação geral das peças produzidas no Planejamento Experimental 01.

Peça	Processabilidade satisfatória?	Apresenta homogeneidade macroscópica satisfatória?	Comportamento nos ensaios de ignição-extinção			
			1ª ignição?	1ª extinção?	2ª ignição?	2ª extinção?
Novo_2V_01	Aceitável	Sim	Sim	Não	Sim	Sim
Novo_3V_02	Aceitável	Sim	Sim	Sim	Sim	Não
Novo_5V_06	Aceitável	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Novo_1V_02	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim
Novo_4V_01	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim	Sim

Fonte: Próprio autor

Em termos de processabilidade, os limites superiores de PEBD608 e de NH_4NO_3 se mostraram de difícil processamento face ao método de preparação desenvolvido. Além disso, o limite superior do oxidante parece excessivo também face à extrema higroscopicidade das respectivas peças, como sugerem as peças de números 3 e 5 da Figura 32.

Quanto à avaliação preliminar da ignição e da extinção, a peça Novo_2V_01 não se extinguiu após a primeira ignição, enquanto a peça Novo_3V_02 não o fez após a segunda ignição (destaques na Tabela 34). Ambas estas peças têm teor de PEBD608 maior ou igual ao da parafina macrocristalina, enquanto que a parafina pura foi capaz de se extinguir duas vezes seguidas (peça Novo_1V_02). A mesma capacidade foi verificada nas peças contendo 50% em massa de NH_4NO_3 . Assim, parece ser desejável que o teor de parafina macrocristalina seja maior ou igual ao de PEBD608 a fim de proporcionar duas ignições/extinções sucessivas, sob pressão atmosférica. Também vale ressaltar que as composições à base apenas de parafina se mostraram, como esperado, muito frágeis ao manuseio à temperatura ambiente.

Este conjunto de observações motivou nova alteração da região experimental, da seguinte maneira:

- a) imposição de um limite mínimo para o PEBD608, face à fragilidade das peças produzidas com parafina macrocristalina pura;
- b) redução do limite máximo para o PEBD608, devido às falhas na extinção de peças que tinham teores de polímero maior ou igual ao da parafina e também para melhorar a processabilidade das formulações;
- c) redução do limite máximo do NH_4NO_3 , para facilitar o processamento e reduzir a higroscopicidade das composições.

Por fim, cabe destacar que o método de preparação das composições já estava delineado, ficando apenas por definir as condições de avaliação da viscosidade dinâmica, ao término da misturação a quente, o que foi levado a efeito durante os experimentos descritos a seguir.

4.1.3 Segunda restrição da região experimental

A Tabela 35 apresenta os novos limites, que configuraram o Planejamento Experimental 02.

Tabela 35 - Limites adotados no Planejamento Experimental 02.

Componente	Proporções em massa na formulação (%)	
	Limite inferior	Limite superior
A (PEBD)	10,00	30,00
B (Parafina)	30,00	90,00
C (NH ₄ NO ₃)	0,00	40,00

Fonte: Próprio autor

As formulações delineadas na Tabela 36 e o gráfico ternário correspondente da Figura 35 foram gerados pelo MINITAB 19. Na Tabela 36, as composições estão organizadas segundo sua ordem de execução. Não foram incluídas réplicas, tendo em vista o caráter ainda exploratório desta fase do trabalho. Na Figura 35, os números próximos aos vértices e aos lados do triângulo são os limites quantitativos correspondentes a estes elementos geométricos no Planejamento em questão.

Tabela 36 - Formulação dos experimentos no Planejamento Experimental 02.

Ordem	Código	Identificação das peças	Componentes originais - proporções em massa na formulação (%)		
			A (PEBD)	B (Parafina)	C (NH ₄ NO ₃)
1	2V	New_2V_01	30,00	70,00	0,00
2	5C(1)	New_5C(1)_00	20,00	80,00	0,00
3	9C(2)	New_9C(2)_00	20,00	60,00	20,00
4	3V	New_3V_00	30,00	30,00	40,00
5	6C(1)	New_6C(1)_00	10,00	70,00	20,00
6	7C(1)	New_7C(1)_00	30,00	50,00	20,00
7	8C(1)	New_8C(1)_00	20,00	40,00	40,00
8	1V	New_1V_00	10,00	90,00	0,00
9	4V	New_4V_00	10,00	50,00	40,00

Fonte: Próprio autor

Figura 35 - Gráfico ternário para a região delineada no Planejamento Experimental 02.

Fonte: Próprio autor

Como exposto, nesta etapa foram definidas as operações envolvidas na avaliação da viscosidade dinâmica das composições, ao término da mistura a quente. Assim, o método de preparação das composições foi considerado definido. A Figura 36 apresenta o diagrama de blocos correspondente, com as operações numeradas para facilitar a sua visualização nas imagens da Figura 37. Vale destacar que as operações de números 6 e 7 só se aplicaram, obviamente, às composições contendo NH₄NO₃.

Figura 36 - Diagrama de blocos do método de preparação das composições.

Fonte: Próprio autor

Figura 37 - Algumas das operações do método de preparação das composições.

Fonte: Próprio autor

Este método de preparação foi aplicado às formulações definidas na Tabela 36. As peças produzidas são apresentadas na Figura 38, com a numeração correspondendo à ordem de execução definida na Tabela 36.

Figura 38 - Peças produzidas no Planejamento Experimental 02.

Fonte: Próprio autor

A avaliação da homogeneidade macroscópica foi conduzida por inspeção visual das próprias peças apresentadas na Figura 38 e de discos com cerca de 1,0 mm de espessura, cortados em torno mecânico a partir do terço médio das peças. Este critério difere de abordagens descritas na literatura para composições polietilenos-parafinas-aditivos metálicos, por exemplo, em que não foi avaliada a homogeneidade macroestrutural propriamente dita, mas sim a porosidade dos materiais produzidos mediante o desvio entre a densidade teórica e a experimental (PAL; KUMAR; LI, 2019; PAL; KUMAR, 2017b, 2017a). A Figura 39 mostra os discos obtidos das peças de números 4 (New_3V_00), 5 (New_6C(1)_00) e 8 (New_1V_00).

Figura 39 - Discos obtidos a partir de algumas das peças do Planejamento Experimental 02.

Fonte: Próprio autor

Todas as peças apresentadas evidenciam defeitos como trincas e fissuras no canal interno, independentemente da presença do NH_4NO_3 . Também se observa a heterogeneidade resultante da concentração do NH_4NO_3 nas vizinhanças da periferia radial de algumas peças, como ficou nítido na peça New_6C(1)_00. Vale ressaltar que uma formulação muito estudada na literatura, qual seja, contendo 10% em massa de polietilenos, com o restante da composição dividida entre parafinas e eventualmente aditivos metálicos (KIM *et al.*, 2015; KIM; MOON; KIM, 2015; PAL; KUMAR; LI, 2019; PAL; KUMAR, 2017b, 2017a), aqui representada pela peça New_1V_00 (10% PEBD608/90% parafina macrocristalina), exibiu ótima homogeneidade macroscópica, mas péssima regularidade dimensional, com a presença de nítidos defeitos estruturais como trincas e fissuras, distribuídos no canal interno e em suas vizinhanças. Comentário análogo pode ser feito novamente com respeito à peça New_6C(1)_00 (10% PEBD608/70%parafina macrocristalina/20% NH_4NO_3), a qual apresentou resultados negativos em termos de simetria e homogeneidade macroscópica. Este assunto será retomado e discutido adiante, no âmbito da próxima restrição do domínio experimental.

Tentativas de melhorar a homogeneidade macroscópica mediante ajustes na rotação aplicada durante a moldagem por centrifugação e no fluxo de retirada de calor nesta etapa não trouxeram o benefício esperado e se mostraram inúteis quanto à ocorrência de trincas e fissuras. Além disso, as peças de números 4, 7 e 9 (ver Figura 38) sugerem a impossibilidade de obtenção de um canal interno de perfil regular com um teor de NH_4NO_3 da ordem de 40%. Este acúmulo de evidências empíricas sugeriu que os efeitos observados decorriam do espectro de formulações estudado nesta etapa, sendo então preciso buscar uma nova região experimental. Em resumo, o comprometimento da simetria e da homogeneidade

macroscópica (macroestrutural) impedem a obtenção de peças viáveis, tendo em vista o processo de fabricação em escala laboratorial (bancada) desenvolvido neste trabalho e as especificações dos componentes utilizados.

Outro aspecto a ser considerado foi a viscosidade dinâmica das composições. O intervalo obtido na região experimental investigada é apresentado na Figura 40.

Figura 40 - Viscosidades dinâmicas correspondentes ao Planejamento Experimental 02.

Fonte: Próprio autor

Ele abrange uma faixa de viscosidades dinâmicas partindo de 41,3 cP até 384000 cP, ou seja, uma magnitude de quatro ordens de grandeza. Nesta etapa, face à inexistência de réplicas verdadeiras (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010), não foi ajustado nenhum modelo aos dados experimentais. Além disso, como exposto anteriormente, as condições operacionais de avaliação da viscosidade como parte do processo de preparação das composições foram definidas no Planejamento Experimental 02, o que poderia comprometer a confiabilidade de análises estatísticas. Por fim, foi observada alguma tendência à decantação do NH_4NO_3 durante a avaliação da viscosidade das peças New_9C(2)_00, New_6C(1)_00 e New_4V_00, provavelmente como efeito combinado da redução drástica da homogeneização, decorrente das próprias condições de avaliação da viscosidade, e da elevada proporção entre parafina macrocristalina e PEBD608 nestas formulações.

Em adição a estas ressalvas, a amplitude obtida para as viscosidades dinâmicas explorou os limites de leitura do viscosímetro Brookfield operando com o fuso n°3, que são de 20 cP a 400000 cP, o que não é aconselhável do ponto de vista da precisão (BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES, [s.d.]). Neste sentido, um estreitamento desta amplitude parece potencialmente benéfico para a confiabilidade dos resultados.

A Tabela 37 compila as informações discutidas até este ponto. Ela introduz uma nova grandeza, qual seja, a relação adimensional entre os teores de parafina macrocristalina e PEBD608 nas formulações, denotada daqui em diante por B/A, uma vez que as letras “A” e “B” designaram, nos Planejamentos Experimentais, respectivamente o PEBD608 e a parafina.

Tabela 37 - Avaliação geral das peças produzidas no Planejamento Experimental 02.

Identificação da peça	Processabilidade satisfatória?	Razão Parafina/PEBD na formulação (B/A)	Amostra apresenta regularidade geométrica?	Apresenta homogeneidade macroscópica?
New_2V_01	Sim	2,33	Não	Sim
New_5C(1)_00	Sim	4,00	Não	Sim
New_9C(2)_00	Sim	3,00	Não	Não
New_3V_00	Aceitável	1,00	Não	Sim
New_6C(1)_00	Sim	7,00	Não	Não
New_7C(1)_00	Sim	1,67	Não	Sim
New_8C(1)_00	Aceitável	2,00	Não	Sim
New_1V_00	Sim	9,00	Não	Sim
New_4V_00	Sim	5,00	Não	Não

Fonte: Próprio autor

Interessante notar que a tendência à decantação do NH_4NO_3 durante a avaliação da viscosidade ocorreu justamente nas peças com as maiores relações B/A entre aquelas que contêm o oxidante, a saber, New_6C(1)_00 (B/A=7), New_4V_00 (B/A=5) e New_9C(2)_00 (B/A=3). Não foi à toa, portanto, que estas mesmas peças

exibiram péssima homogeneidade macroscópica, pois nelas a força centrífuga presente na moldagem sob rotação dispersou expressivamente o NH_4NO_3 para as periferias das peças, o que não ocorreu, por exemplo, na peça New_3V_00 ($B/A=1$), mesmo considerando seu teor de oxidante de 40% em massa. Por outro lado, a higroscopicidade destas peças contendo 40% de NH_4NO_3 ainda se mostrou problemática, o que se soma aos indícios que apontam para uma nova redução deste teor.

Este conjunto de observações motivou nova alteração da região experimental, da seguinte maneira:

- a) deslocamento do intervalo do PEBD608 para 30 a 50%, de sorte a obter regularidade dimensional (simetria) e favorecer a dispersão uniforme (homogeneidade macroscópica) do NH_4NO_3 ;
- b) estreitamento do intervalo da parafina macrocristalina para 40 a 60%, de modo a obter simetria e favorecer a dispersão uniforme do oxidante;
- c) estreitamento da faixa do NH_4NO_3 para 0 a 20%, com o objetivo de favorecer a processabilidade em escala laboratorial e de controlar a higroscopicidade das peças produzidas;
- d) imposição da restrição linear multicomponente (CORNELL, 1990) $1,1 \leq B/A \leq 1,5$, face às evidências de que a relação B/A afeta a homogeneidade macroscópica.

4.1.4 Terceira restrição da região experimental

A Tabela 38 apresenta os novos limites calculados pelo MINITAB19 a partir das restrições descritas acima, os quais configuraram o Planejamento Experimental 03.

Tabela 38 - Limites adotados no Planejamento Experimental 03.

Componente	Proporções em massa na formulação (%)	
	Limite inferior	Limite superior
A (PEBD)	32,00	47,62
B (Parafina)	41,91	60,00
C (NH ₄ NO ₃)	0,00	20,00

Fonte: Próprio autor

As formulações delineadas na Tabela 39 e o gráfico ternário correspondente da Figura 41 foram gerados pelo MINITAB19. Na Tabela 39, as composições estão organizadas segundo sua ordem de execução aleatorizada. Foram incluídas duas réplicas verdadeiras no ponto centroide, para permitir o cálculo do erro puro quando do ajuste de modelos aos dados experimentais (CORNELL, 1990; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Na Figura 41, os números próximos aos vértices e aos lados do triângulo são os limites quantitativos correspondentes a estes elementos geométricos no Planejamento em questão.

Tabela 39 - Formulação dos experimentos no Planejamento Experimental 03.

Ordem	Código	Identificação das peças	Componentes originais – proporções em massa na formulação (%)		
			A (PEBD)	B (Parafina)	C (NH ₄ NO ₃)
1	9C(2)	Nouv_9C(2)_00	39,43	50,57	10,00
2	7C(1)	Nouv_7C(1)_00	42,86	47,14	10,00
3	8C(1)	Nouv_8C(1)_00	36,00	54,00	10,00
4	2V	Nouv_2V_00	47,62	52,38	0,00
5	4V	Nouv_4V_00	32,00	48,00	20,00
6	1V	Nouv_1V_00	40,00	60,00	0,00
7	9C(2)	Nouv_9C(2)_01	39,43	50,57	10,00
8	6C(1)	Nouv_6C(1)_00	35,05	44,95	20,00
9	5C(1)	Nouv_5C(1)_00	43,81	56,19	0,00
10	9C(2)	Nouv_9C(2)_02	39,43	50,57	10,00
11	3V	Nouv_3V_00	38,10	41,90	20,00

Fonte: Próprio autor

Figura 41 - Gráfico ternário para a região delineada no Planejamento Experimental 03.

Fonte: Próprio autor

O método de preparação descrito na seção anterior foi aplicado com sucesso às formulações definidas na Tabela 39, obtendo-se em todos os casos níveis

satisfatórios de processabilidade. As peças produzidas são apresentadas na Figura 42, com a numeração correspondendo à ordem de execução definida na Tabela 39. A peça de número 12, feita de parafina macrocristalina pura, apesar de não fazer parte do Planejamento Experimental 03, foi incluída neste rol para permitir algumas análises comparativas.

Figura 42 - Peças produzidas no Planejamento Experimental 03.

Fonte: Próprio autor

A Figura 42 mostra que frente aos resultados obtidos no Planejamento Experimental 02, as peças produzidas no Planejamento Experimental 03 são

razoavelmente simétricas e macroscopicamente homogêneas. Esta evolução pode ser melhor avaliada analisando-se lado a lado os centroides das duas regiões experimentais, uma vez que, segundo Cornell, estes pontos costumam condensar o comportamento dos demais, sendo aproximadamente representativos do domínio experimental (CORNELL, 1990). Isto é feito na Figura 43.

Figura 43 - Peças New_9C(2)_00 (esquerda) e Nouv_9C(2)_00 (direita).

Fonte: Próprio autor

De fato, o centroide do Planejamento Experimental 03 (peça Nouv_9C(2)_00) apresenta o canal interno isento de defeitos aparentes e boa homogeneidade macroscópica, a qual sugere uma dispersão radial razoavelmente uniforme do oxidante cristalino na matriz orgânica formada pelo PEBD608 e pela parafina macrocristalina. Em contraste, o centroide do Planejamento Experimental 02 (peça New_9C(2)_00) contém defeitos estruturais bastante nítidos no canal interno e não aparenta dispersão tão uniforme do NH_4NO_3 .

A partir deste ponto, serão apresentados e discutidos alguns resultados dos ensaios térmicos que podem trazer elementos úteis ao entendimento dos patamares de simetria e homogeneidade macroscópica alcançados no Planejamento Experimental 03. Inicialmente, a Figura 44 apresenta o termograma TGA correspondente ao trecho dinâmico final, ou seja, aquecimento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de 30°C até 600°C , para as réplicas do centroide do Planejamento Experimental 03 e para o PEBD608, a parafina macrocristalina e o NH_4NO_3 puros.

Figura 44 - Termograma TGA para as réplicas do centroide do Planejamento Experimental 03.

Fonte: Próprio autor

É possível constatar que estas composições ternárias têm comportamento intermediário entre suas matérias-primas, o que confirma observações de outros trabalhos acerca do perfil TGA de compósitos polímeros-parafinas (CARDOSO *et al.*, 2017; KIM; MOON; KIM, 2015). Verifica-se que, a exemplo destes estudos, a presença da parafina antecipa o início da decomposição térmica em relação ao PEBD608. Vale ressaltar a proximidade razoável dos perfis de perda de massa das três réplicas do centroide durante a decomposição térmica, o que sugere um bom nível de repetibilidade alcançado pelo método de preparação das composições. As perdas de massa das formulações Nouv_9C(2)_00, Nouv_9C(2)_01 e Nouv_9C(2)_02 no trecho dinâmico final foram, respectivamente, 99,40%, 98,84% e 99,13%, resultados que perfazem uma perda de massa média de 99,12% e um desvio-padrão relativo (SKOOG *et al.*, 2004; TAYLOR, 1987) de apenas 0,28%, inferior ao patamar obtido na Tabela 21, o que confirma a sugestão qualitativa acerca da boa repetibilidade das réplicas do centroide.

O exame qualitativo dos termogramas TGA e DSC apresentados na Figura 45, correspondentes ao trecho dinâmico final de amostras coletadas nas posições radiais externa, média e interna de disco obtido da peça Nouv_9C(2)_00, mostrado

na Figura 46, indica que as etapas de fusão e de decomposição térmica possuem perfis razoavelmente próximos.

Figura 45 - Termogramas DSC (acima) e TGA (abaixo) das posições radiais externa, média e interna da peça Nouv_9C(2)_00.

Fonte: Próprio autor

No termograma DSC, as diferenças mais notáveis são os picos a 127,5°C e 169,1°C presentes na curva da posição externa e correspondentes, respectivamente, a uma transição de fase sólida e à fusão do NH_4NO_3 . Este termograma também revela que a decomposição térmica nas três posições ocorre

segundo três etapas sucessivas, em que a etapa intermediária é a menos distinta, formada pela superposição de diversos picos. O termograma TGA corrobora esta interpretação para a estrutura da decomposição térmica, com as três posições radiais seguindo perfis razoavelmente próximos.

Em termos quantitativos, o termograma TGA indica que as perdas de massa das posições radiais externa, média e interna no trecho dinâmico final foram, respectivamente, 99,82%, 99,40% e 99,74%, perfazendo uma perda de massa média de 99,65% e um desvio-padrão relativo (SKOOG *et al.*, 2004; TAYLOR, 1987) de apenas 0,22%, novamente inferior ao patamar obtido na Tabela 21. Estes números apontam a efetividade da decomposição térmica das formulações do Planejamento Experimental 03 sob atmosfera parcialmente oxidativa e são um indício favorável quanto a sua eficiência de combustão. Também sugerem que a dispersão radial obtida para o oxidante é suficiente para proporcionar uniformidade satisfatória quanto às perdas de massa registradas. A Tabela 40 apresenta alguns dados extraídos dos termogramas TGA e DSC da Figura 45.

Tabela 40 - Alguns dados quantitativos para as posições radiais externa, média e interna da peça Nouv_9C(2)_00

Amostra	Temperatura de <i>onset</i> extrapolada (°C)	Temperatura de <i>offset</i> extrapolada (°C)	Entalpia de fusão (J/g)	Temperatura do pico DSC de fusão (°C)
Nouv_9C(2)_00 ponto externo	276,8	478,8	202,2	66,0
Nouv_9C(2)_00 ponto médio	277,2	485,9	230,4	66,7
Nouv_9C(2)_00 ponto interno	283,1	477,1	218,7	65,4

Fonte: Próprio autor

A aplicação do critério de Dixon para confirmação de valores suspeitos (SKOOG *et al.*, 2004; TAYLOR, 1987) às temperaturas de *onset* e *offset* extrapoladas, às entalpias de fusão e às temperaturas do pico DSC, indica que nenhum dos respectivos valores extremos (suspeitos) difere significativamente dos demais, com 95% de confiança. Estes resultados permitem afirmar que a dispersão do oxidante não parece afetar apreciavelmente o comportamento térmico da formulação no

sentido radial, ou seja, no sentido do avanço da queima. Também é válido concluir que as avaliações quantitativas apresentadas até este ponto corroboram a escolha da posição radial média para a amostragem dos ensaios térmicos e termomecânicos.

Como feito anteriormente, a homogeneidade macroscópica foi avaliada por inspeção visual de discos com cerca de 1,0 mm de espessura, cortados em torno mecânico a partir do terço médio das peças. Estes discos são apresentados na Figura 46 em ordem decrescente de homogeneidade, acompanhados das respectivas razões B/A e de uma figura de mérito adicional, a relação adimensional entre o teor de NH_4NO_3 e a soma dos teores de parafina macrocristalina e PEBD608 nas formulações, denotada daqui em diante por $C/(A+B)$, uma vez que as letras “A”, “B” e “C” designaram, nos Planejamentos Experimentais, respectivamente o PEBD608, a parafina macrocristalina e o NH_4NO_3 . O disco de parafina macrocristalina pura também foi incluído, identificado como Par_macro_00. Para ele, as relações B/A e $C/(A+B)$ não se aplicam.

Figura 46 - Discos obtidos a partir das peças do Planejamento Experimental 03 em ordem decrescente de homogeneidade macroscópica.

Fonte: Próprio autor

Naturalmente, as peças de melhor homogeneidade macroscópica foram aquelas isentas de NH_4NO_3 , caracterizadas pela existência de uma única fase sólida. O exame do disco de parafina macrocristalina pura revela a ausência de defeitos estruturais, o que confirma as observações de Stober *et al.* quanto à aplicabilidade da moldagem sob centrifugação às parafinas puras e, por outro lado, contraria

algumas objeções apontadas na literatura (ANDRIANOV *et al.*, 2019; PISCITELLI *et al.*, 2015; SACCONI *et al.*, 2015; STOBBER *et al.*, 2019).

Os ensaios térmicos podem ser novamente úteis para trazer elementos acerca da homogeneidade microestrutural (no eixo radial) das peças isentas de oxidante. Tal é o caso da peça Nuv_5C(1)_00, cujos termogramas TGA e DSC obtidos no último trecho dinâmico, a partir de amostras coletadas nas posições radiais externa, média e interna do disco apresentado na Figura 46, são mostrados na Figura 47.

Figura 47 - Termogramas DSC (acima) e TGA (abaixo) das posições radiais externa, média e interna da peça Nouv_5C(1)_00.

Fonte: Próprio autor

O termograma DSC evidencia a proximidade entre os fluxos de calor das três amostras, particularmente no trecho endotérmico correspondente à fusão. Estas análises qualitativas corroboram as observações macroscópicas quanto à homogeneidade bastante satisfatória obtida nas peças sem oxidante, possivelmente fruto também das condições fortemente cisalhantes aplicadas na etapa de mistura a quente das composições.

É possível constatar no termograma TGA a notável proximidade das curvas correspondentes às posições externa, média e interna, tanto no trecho inicial associado à fusão como na etapa seguinte de decomposição térmica, com as três amostras exibindo perfis bastante semelhantes. A avaliação das perdas de massa no trecho dinâmico final reforça a impressão qualitativa, com uma perda média de 99,65% e um desvio-padrão relativo (SKOOG *et al.*, 2004; TAYLOR, 1987) de 0,61%.

Este mesmo termograma TGA é apresentado na Figura 48, juntamente com as curvas para o PEBD608 e a parafina macrocristalina puros. Para esta composição binária, observa-se o comportamento intermediário entre suas matérias-primas identificado nas réplicas do centroide. Também fica nítido, a exemplo do verificado no termograma das réplicas do centroide (Figura 44), que ocorre um prolongamento da etapa final da decomposição térmica em relação ao perfil do PEBD608 puro.

Figura 48 - Termograma TGA das posições radiais externa, média e interna da peça Nouv_5C(1)_00 e materiais puros.

Fonte: Próprio autor

É importante enfatizar que a mera comparação qualitativa dos termogramas TGA apresentados na Figura 44 e na Figura 48, que poderia induzir à conclusão de que a presença do nitrato de amônio em nada alterou a decomposição térmica, pode ser enganosa. Vale mencionar que o CEA NASA estima para a formulação ternária

do centroide (Figura 44) e para a composição binária Nouv_5C(1)_00 (Figura 48) as temperaturas de chama adiabática de, respectivamente, 3697K e 3682K, queimando com O₂ gasoso e sob pressão de 6,89 MPa. Isto significa que a ordem de grandeza das temperaturas vigentes na câmara de combustão é muito maior do que a faixa investigada nestes ensaios. Este fato, somado às óbvias diferenças fluidodinâmicas entre o forno do STA449F3 e a câmara de um motor híbrido, afasta eventuais dúvidas resultantes da comparação supramencionada. Este raciocínio também pode ser aplicado ao atraso em relação ao PEBD608 no estágio final da decomposição térmica.

As tentativas de ajuste de modelos canônicos lineares, quadráticos e cúbicos especiais (CORNELL, 1990) às temperaturas de *onset* e *offset* extrapoladas, assim como à temperatura do pico principal da curva DTG (primeira derivada da curva de perda de massa) obtidas no Planejamento Experimental 03 resultaram infrutíferas. Tomando a temperatura de *onset* extrapolada como parâmetro quantitativo para delimitar o início da decomposição (HAINES *et al.*, 2002), verifica-se que a impossibilidade de ajustá-la a modelos canônicos é indício da sua elevada variabilidade nas réplicas verdadeiras do centroide, apresentadas na Figura 44, nas condições adotadas para os ensaios térmicos. Por exemplo, a média quadrática do erro puro no modelo linear (434,89) foi de fato bastante expressiva frente à média quadrática da regressão deste modelo (457,55), inviabilizando, portanto, o ajuste significativo com 95% de confiança.

Entretanto, a impossibilidade de regressão destas grandezas a modelos canônicos no domínio do Planejamento Experimental 03 não implica que elas não difiram dos seus materiais puros, nas condições adotadas para os ensaios térmicos. A Tabela 41 apresenta alguns dados que corroboram esta interpretação.

Tabela 41 - Algumas temperaturas de *onset* e *offset* para a decomposição térmica de materiais puros e composições.

Material	Temperatura de <i>onset</i> extrapolada (°C)	Temperatura de <i>offset</i> extrapolada (°C)
PEBD608 puro	378,3	435,0
Nouv_5C(1)_00	281,1	478,6
Nouv_9C(2)_00	277,2	485,9
Parafina macrocristalina pura	237,0	295,8

Fonte: Próprio autor

Na Tabela 41 fica evidente que ambas as temperaturas são afetadas ao se passar dos materiais puros para as composições binárias e ternárias, como indicado pela Figura 44 e pela Figura 48. Também é pertinente registrar que em todos os ensaios do Planejamento Experimental 03 ocorreu decomposição praticamente completa das amostras, em atmosfera parcialmente oxidativa, com o percentual de resíduos variando entre 2,4 e 0,0% e perfazendo uma média de 0,7%, considerados os onze pontos experimentais. Isto sugere que a eficiência de combustão da parafina pura possa de fato ser favorecida pelo polietileno, como apontado pela literatura (BEN-BASAT; GANY, 2016; KIM *et al.*, 2015; KIM; MOON; KIM, 2015), mas também pela presença do oxidante cristalino.

No Planejamento Experimental 03, as únicas exceções em termos de regularidade dimensional parecem ser as peças Nouv_8C(1)_00 e Nouv_4V_00, que exibiram algumas trincas e fissuras no canal interno (ver a Figura 42 e a Figura 46), mas de dimensões inferiores às anteriormente verificadas. Estas peças são as únicas, entre as que contêm oxidante cristalino, cuja proporção B/A foi 1,5, ou seja, a maior verificada neste domínio experimental. A Tabela 42 apresenta a análise dimensional e as massas das peças do Planejamento Experimental 03, juntamente com os dados da peça de parafina macrocristalina pura (identificada como Par_macro_00).

Tabela 42 - Dados dimensionais das peças do Planejamento Experimental 03.

Identificação das peças	Massa da peça (g)	Comprimento a cerca de 20°C (cm)	Diâmetro externo a cerca de 20°C (cm)	Diâmetro interno aproximado a cerca de 20°C (cm)
Nouv_9C(2)_00	86,18	3,58	6,50	2,76
Nouv_7C(1)_00	86,46	3,55	6,50	2,60
Nouv_8C(1)_00	86,52	3,56	6,54	2,77
Nouv_2V_00	80,36	3,54	6,50	3,05
Nouv_4V_00	95,32	3,60	6,55	2,53
Nouv_1V_00	79,39	3,55	6,51	3,05
Nouv_9C(2)_01	87,18	3,57	6,50	2,79
Nouv_6C(1)_00	93,79	3,59	6,53	2,60
Nouv_5C(1)_00	79,69	3,52	6,51	3,03
Nouv_9C(2)_02	87,55	3,56	6,52	2,77
Nouv_3V_00	94,25	3,59	6,52	2,24
Par_macro_00	81,91	3,64	6,60	2,76

Fonte: Próprio autor

É interessante notar que a peça produzida com parafina macrocristalina pura, segundo o método delineado, não exibiu defeitos estruturais aparentes, produzindo um canal interno que, se não perfeitamente regular, pelo menos não continha trincas e fissuras. Este fato experimental, somado à persistência de falhas nas peças discutidas no parágrafo anterior, sugere que de fato, como indicavam os resultados do Planejamento Experimental 02, parece existir uma interação microestrutural entre a parafina macrocristalina e o PEBD608, na condição de moldagem por centrifugação, fortemente dependente da faixa de formulações analisada, particularmente do parâmetro B/A. Segundo esta perspectiva, a regularidade dimensional (simetria) das peças estaria associada à mencionada interação. A análise de alguns dados metrológicos e térmicos pode auxiliar o entendimento do assunto.

A contração volumétrica da parafina macrocristalina pura, obtida pela diferença percentual entre o volume de material fundido no molde de alumínio, imediatamente antes de iniciada a moldagem por centrifugação, e o volume da peça sólida final,

calculado a partir de suas dimensões, resultou em 9,90%. A contração volumétrica de uma parafina pura (não especificada) em repouso foi estimada por Stober *et al.* em 13,3% (STOBER *et al.*, 2019). Este resultado é próximo aos dados disponíveis na literatura, segundo os quais este parâmetro oscilaria entre 15 e 25% (SACCONE *et al.*, 2015). Todavia, o valor de 9,90% obtido neste trabalho, aparentemente divergente, expressa uma condição de avaliação distinta dos demais. Aqui, a contração volumétrica quantifica não apenas o comportamento microestrutural da parafina macrocristalina durante a solidificação, mas também o efeito da centrifugação, a qual possivelmente dificulte a ordenação das moléculas, reduzindo, assim, a contração. Por outro lado, os dados mencionados da literatura são obtidos no resfriamento de parafinas sob repouso, situação que permite, a princípio, o empacotamento ordenado das moléculas de parafina, favorecendo, deste modo, a contração (STOBER *et al.*, 2019).

A Figura 49 apresenta as contrações volumétricas obtidas para as peças do Planejamento Experimental 03, incluindo a parafina macrocristalina pura (identificada como Par_macro_00), segundo a abordagem descrita acima. As tentativas de ajuste destes dados aos modelos canônicos linear, quadrático e cúbico especial (CORNELL, 1990) foram infrutíferas, possivelmente em virtude dos erros associados à avaliação metrológica e, por consequência, à estimativa dos volumes das peças sólidas.

Figura 49 - Contrações volumétricas das peças do Planejamento Experimental 03.

Fonte: Próprio autor

Apesar da ressalva quanto à provável inexatidão dos volumes finais, algumas considerações úteis podem ser obtidas da Figura 49. Todas as contrações volumétricas das peças do Planejamento Experimental 03 são próximas à da parafina macrocristalina pura. É notável que as três peças contendo 20% em massa de NH_4NO_3 , a saber, Nouv_3V_00, Nouv_4V_00 e Nouv_6C(1)_00 apresentem resultados tão baixos, pois tendo em vista os dados da Tabela 13 e considerando o resfriamento das composições no intervalo de 140°C (temperatura aproximada das composições imediatamente antes da moldagem) até 25°C , o NH_4NO_3 sofre uma contração volumétrica líquida de $-1,5\%$, o que a princípio deveria aumentar a contração volumétrica global.

Aparentemente, nas condições simultâneas de resfriamento natural e de moldagem sob centrifugação, a contração volumétrica das peças foi controlada pela parafina macrocristalina, material de maior teor em todas as formulações, a qual pode ter interagido antagonicamente com o oxidante e com o polímero, atenuando seus efeitos. Os erros relativos calculados para as densidades experimentais das peças do Planejamento Experimental 03 e de parafina pura, a partir dos dados da Tabela 42, foram da ordem de -10% , ou seja, as peças têm volume final maior do que as respectivas previsões teóricas. Isto reforça a conclusão quanto ao papel da

parafina macrocristalina pura em diminuir as contrações volumétricas, nas condições de preparação das peças.

Este conjunto de observações levanta questionamentos acerca da miscibilidade entre o polímero e a parafina. Neste sentido, os ensaios térmicos permitiram avaliar o comportamento das composições binárias PEBD608-parafina macrocristalina durante o resfriamento. Segundo Winters (WINTERS, 2012) e Haines (HAINES, 1995), o deslocamento dos picos DSC associados a estes componentes em função de alterações em suas proporções pode trazer indícios sobre as interações entre eles, ou seja, sobre a sua miscibilidade. Para tanto, foram avaliados os perfis de cristalização obtidos no segundo trecho dinâmico (resfriamento) dos ensaios térmicos, de composições binárias abrangendo o intervalo de teores de PEBD608 entre 10% e 47,62% (Planejamentos Experimentais 02 e 03), bem como, da parafina macrocristalina e do PEBD608 puros. O termograma DSC da Figura 50 apresenta os resultados, com os materiais identificados e com destaque para as temperaturas dos picos dos materiais puros.

Figura 50 - Termograma DSC das composições binárias PEBD608-parafina macrocristalina no trecho de resfriamento.

Fonte: Próprio autor

Os perfis das curvas correspondentes às composições binárias têm traço intermediário entre as curvas dos componentes puros, o que confirma a existência

de interações no nível microestrutural entre o PEBD608 e a parafina macrocristalina (HAINES, 1995; WINTERS, 2012). A partir destes ensaios, foi calculada a diferença de temperatura entre os picos principais correspondentes ao PEBD608 e à parafina macrocristalina em cada composição, daqui por diante designada como “ $\Delta T_{\text{picos DSC cristalização}}$ ”. Os resultados estão organizados na Figura 51.

Figura 51 - $\Delta T_{\text{picos DSC cristalização}}$ de composições binárias PEBD608-parafina macrocristalina.

Fonte: Próprio autor

Todos os valores são menores do que a diferença entre as temperaturas dos picos dos materiais puros, a saber, $31,9^\circ\text{C}$, o que corrobora a existência de diferentes níveis de interação microestrutural entre o PEBD608 e a parafina macrocristalina. A tendência de aumento de “ $\Delta T_{\text{picos DSC cristalização}}$ ” com o teor de PEBD608 pode decorrer da crescente dificuldade de acomodação das moléculas predominantemente lineares da parafina macrocristalina na estrutura ramificada do PEBD608.

Estas observações induzem à conclusão de que, na faixa de formulações correspondente ao Planejamento Experimental 03 (%PEBD608 entre 40,00 e 47,62%), prevalece a miscibilidade parcial entre o polímero e a parafina. Esta conclusão parece coerente com as observações de Winters quanto ao teor mínimo de 80% de PEAD para que houvesse miscibilidade total entre este polímero e uma

dada parafina (WINTERS, 2012). Apesar das óbvias diferenças estruturais entre o PEAD e o PEBD, da omissão por Winters quanto ao tipo de parafina avaliada e desta Tese não ter investigado percentuais tão elevados de polímero, os perfis das curvas DSC na Figura 50 mostram que, de fato, um aumento progressivo no teor do PEBD608 leva à diminuição dos picos correspondentes à parafina macrocristalina (e vice-versa). Isto sugere que a condição de miscibilidade total, caracterizada pela existência de um único pico DSC (HAINES, 1995; WINTERS, 2012) só poderia ser obtida nos extremos das formulações, ou seja, em altos teores de polímero ou de parafina. Coerentemente, na Figura 50, a curva relativa à formulação 10% PEBD608/90% parafina macrocristalina é a que mais se aproxima desta situação de miscibilidade total, com o pico associado ao polímero puro bastante atenuado. Naturalmente, esta formulação apresentou o menor valor para “ $\Delta T_{\text{picos DSC cristalização}}$ ”, a saber, 17,5°C (ver a Figura 51).

Confrontando estes dados com o patamar razoável de regularidade dimensional obtido somente nas peças com teor de PEBD608 $\geq 40\%$, parece apropriado concluir que, para as matérias-primas utilizadas e nas condições operacionais definidas para a preparação das composições, o aumento da defasagem térmica entre as solidificações (cristalizações) do polímero e da parafina desfavorece a formação de defeitos estruturais como trincas e fissuras. Vale lembrar que a faixa de teores de $10\% \leq \text{PEBD608} \leq 30\%$ corresponde ao Planejamento Experimental 02, cujas peças exibiram péssima qualidade em termos de regularidade dimensional. Estas constatações contrariam a premissa de que ganhos em miscibilidade, quantificados pela redução em “ $\Delta T_{\text{picos DSC cristalização}}$ ”, sejam invariavelmente benéficos.

Em contrapartida, à luz dos perfis verificados nos termogramas TGA e DSC da peça Nouv_5C(1)_00 (43,81%PEBD608/56,19%parafina macrocristalina), Figura 47, parece lícito afirmar que eventuais perdas em miscibilidade nesta formulação não foram acompanhadas por heterogeneidade apreciável na direção radial. Ou seja, o patamar de interação microestrutural (miscibilidade parcial) alcançado nas formulações binárias do Planejamento Experimental 03 foi suficiente para prover peças com razoável uniformidade composicional, nas condições de preparação definidas.

O parâmetro “ $\Delta T_{\text{picos DSC cristalização}}$ ” também foi calculado para as composições do Planejamento Experimental 03 e ajustado a um modelo canônico (CORNELL, 1990) linear, com um coeficiente de determinação ou de correlação múltipla, R^2 , de 0,851 e com um percentual máximo de variação explicável (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010) de 91,9%. A Equação 15 mostra o modelo linear ajustado e os erros-padrão dos coeficientes. As variáveis x_1 e x_2 correspondem, respectivamente, aos teores de PEBD608 e parafina macrocristalina.

$$\hat{y}_{\Delta T_{\text{picos DSC cristaliz (PEBD-Paraf)}}} = 36,50 x_1 + 19,30 x_2 + 28,01 x_3 \quad (15)$$

(1,46) (1,14) (0,81)

É interessante notar que no domínio do Planejamento Experimental 03 o teor de NH_4NO_3 (x_3 na Equação 15) também afeta o processo de cristalização, contribuindo para aumentar o diferencial de temperatura entre os picos do PEBD e da parafina, o que favoreceria, segundo as discussões anteriores, a regularidade dimensional das peças. Todavia, apesar desta contribuição positiva a “ $\Delta T_{\text{picos DSC cristalização}}$ ” e da magnitude expressiva do coeficiente de x_3 na Equação 15, a existência de defeitos estruturais nas peças não dependeu da presença ou ausência do NH_4NO_3 nas formulações, nem tampouco do seu teor quando presente, como evidenciam os resultados dos Planejamentos Experimentais 02 e 03 (ver a Figura 38 e a Figura 40).

Entre as demais peças do Planejamento Experimental 03 mostradas na Figura 46, parece haver uma correlação entre a homogeneidade (dispersão uniforme do oxidante) e a relação B/A, uma vez que os piores resultados foram obtidos justamente nas peças com B/A=1,5 (Nouv_8C(1)_00 e Nouv_4V_00), o maior valor deste parâmetro nesta região experimental, confirmando, portanto, as avaliações iniciais baseadas no aspecto das peças. Vale ressaltar novamente que o papel ativo do teor de NH_4NO_3 no processo de cristalização, revelado pelo modelo linear (Equação 15), não pareceu interferir na regularidade dimensional e na dispersão do oxidante. Coerentemente, não foi possível estabelecer este tipo de vínculo entre a relação C/(A+B) e a homogeneidade macroscópica, o que é positivo, pois a adição do oxidante não seria limitada pela uniformidade de sua dispersão, nas condições experimentais definidas.

O termograma DSC apresentado na Figura 50 permite obter outro parâmetro que pode contribuir para elucidar as relações entre as faixas de formulações, as interações microestruturais e a regularidade dimensional (simetria) das peças produzidas nos Planejamentos Experimentais 02 e 03. Trata-se da entalpia de cristalização (ou de solidificação), definida como a energia liberada durante a solidificação das amostras nos ensaios térmicos (HAINES, 1995; HAINES *et al.*, 2002). As entalpias de cristalização obtidas no segundo trecho dinâmico (resfriamento) dos ensaios térmicos, de composições binárias abrangendo o intervalo de teores de PEBD608 entre 10% e 47,62% (Planejamentos Experimentais 02 e 03), bem como, da parafina macrocristalina e do PEBD608 puros estão organizadas em ordem decrescente na Figura 52.

Figura 52 - Entalpias de cristalização das composições binárias PEBD608-parafina macrocristalina obtidas no trecho de resfriamento.

Fonte: Próprio autor

Na Figura 52 é possível identificar três grupos distintos. O primeiro deles corresponde à parafina macrocristalina pura (0,00% teor PEBD) e ao polímero puro (100,00% teor PEBD), com os menores valores em módulo das entalpias de cristalização entre os materiais avaliados, de -213,5 e -290,2 J/g, respectivamente. O segundo grupo está vinculado ao intervalo do Planejamento Experimental 03, com entalpias na faixa de -320 J/g. Por fim, o terceiro grupo, com os maiores valores

em módulo para a energia liberada na solidificação, da ordem de -380 a -400 J/g, corresponde exatamente à faixa do Planejamento Experimental 02.

Estes dados parecem sugerir a existência de uma considerável interação sinérgica entre o PEBD608 e a parafina macrocristalina na solidificação, pois as entalpias de cristalização de suas composições binárias são maiores, em módulo, do que a simples ponderação dos componentes puros. Também é válido afirmar que este efeito sinérgico atingiu seu máximo justamente na faixa de formulações correspondente ao Planejamento Experimental 02, qual seja, com $10\% \leq \text{PEBD608} \leq 30\%$, caracterizada pela péssima simetria das respectivas peças. Analisando em conjunto os dados da Figura 51 e da Figura 52, fica evidente que o domínio do Planejamento Experimental 02 proporcionou maior miscibilidade entre o polímero e a parafina e que, coerentemente, isto implicou na liberação de quantidades significativas de energia na solidificação. Em contrapartida, o intervalo de formulações do Planejamento Experimental 03 exibiu menor patamar de miscibilidade entre o PEBD608 e a parafina macrocristalina, o que levou ao registro de menores entalpias de cristalização (em módulo) comparativamente ao Planejamento Experimental 02.

Apesar das óbvias diferenças entre as condições fluidodinâmicas em que estas entalpias de cristalização foram obtidas e aquelas vigentes durante o resfriamento e moldagem sob centrifugação das peças, parece razoável afirmar que a notável melhoria em termos de regularidade dimensional (simetria) das peças produzidas no escopo do Planejamento Experimental 03 resultou simultaneamente da maior defasagem térmica entre as solidificações (cristalizações) do polímero e da parafina e do menor fluxo de calor associado às suas entalpias de cristalização. Do ponto de vista do Planejamento Experimental 02, estas hipóteses significam que uma maior quantidade de energia precisou ser dissipada em um intervalo de tempo menor, correspondente à pequena defasagem em termos de “ $\Delta T_{\text{picos DSC cristalização}}$ ”. Estas considerações são válidas desde que mantidas constantes as naturezas das matérias-primas utilizadas, as quantidades totais de material envolvidas na fabricação de cada peça e a metodologia de preparação.

Em síntese, a miscibilidade parcial entre o PEBD608 e a parafina macrocristalina alcançada no domínio do Planejamento Experimental 03, nas condições de

preparação definidas, foi capaz de prover peças com níveis satisfatórios de regularidade dimensional, ou seja, isentas de defeitos estruturais graves como trincas e fissuras no canal interno, com homogeneidade macroscópica aceitável e possuidoras de patamar também satisfatório de uniformidade composicional no eixo principal de simetria das peças, qual seja, o eixo radial. Vale ressaltar, entretanto, que estas afirmações não implicam na inexistência de pequenos defeitos como bolhas, as quais foram observadas em cortes longitudinais de algumas peças. Face às observações da literatura quanto à relativa insensibilidade de motores híbridos a pequenas falhas estruturais, os resultados obtidos no Planejamento Experimental 03 foram considerados satisfatórios, mesmo tendo em conta a presença do NH_4NO_3 e o correspondente papel desempenhado pela pressão de câmara do motor (ANDRIANOV *et al.*, 2019; KILIC *et al.*, 2003; VEALE *et al.*, 2018).

As tentativas de ajuste das entalpias de cristalização obtidas no âmbito do Planejamento Experimental 03 aos modelos canônicos linear, quadrático e cúbico especial (CORNELL, 1990) foram infrutíferas. A exemplo da discussão anterior quanto às temperaturas de *onset* e *offset* extrapoladas, a impossibilidade de ajustar as entalpias de cristalização a modelos canônicos é indício da sua elevada variabilidade nas réplicas verdadeiras do centroide, nas condições adotadas para os ensaios térmicos. Neste caso específico existe a possibilidade adicional de que falhas no ajuste fino de temperatura do forno do STA449F3 durante ciclos de resfriamento tenham contribuído para a mencionada variabilidade, uma vez que o equipamento utilizado não dispõe de meios auxiliares de refrigeração (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2012a).

As peças produzidas no escopo Planejamento Experimental 03 se mostraram facilmente processáveis com o método de preparação definido e não apresentaram higroscopicidade visível, desde que armazenadas em recipientes plásticos apropriados. Elas também atenderam satisfatoriamente aos critérios de simetria e homogeneidade macroscópica, à exceção das peças Nuv_8C(1)_00 e Nuv_4V_00, o que parece resultar da elevada relação B/A por elas compartilhada.

Finalmente, a avaliação preliminar da capacidade de ignição e extinção foi conduzida com todas as peças fabricadas, incluindo a peça correspondente à

parafina pura, nos moldes já descritos. Todos os ensaios resultaram favoráveis, ou seja, as formulações definidas no Planejamento Experimental 03 se mostraram capazes de duas extinções sucessivas, à pressão atmosférica, o que constitui um indício positivo quanto à sua capacidade de operar em motores híbridos de dois estágios.

Na sequência são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações reológicas, termomecânicas e térmicas (entalpia de fusão) realizadas com as formulações do Planejamento Experimental 03.

4.2 Ensaios reológicos – avaliação da viscosidade dinâmica

Os resultados obtidos para a viscosidade dinâmica a 130°C das composições preparadas no Planejamento Experimental 03 são apresentados na Figura 53. Como detalhado anteriormente, estas avaliações foram conduzidas durante o processo de preparo das composições.

Figura 53 - Viscosidades dinâmicas correspondentes ao Planejamento Experimental 03.

Fonte: Próprio autor

Estes resultados ajustaram-se a um modelo canônico linear (CORNELL, 1990), apresentado na Equação 16, juntamente com os erros-padrão dos coeficientes. Nesta Equação, x_1 , x_2 e x_3 denotam, respectivamente, os teores em massa (componentes originais) de PEBD608, de parafina macrocristalina e de NH_4NO_3 . A Tabela 43 detalha a análise da variância deste modelo. Na Tabela 43 e nas Tabelas análogas a partir deste ponto, “GL”, “SQ” e “MQ” denotam, respectivamente, número de graus de liberdade, soma quadrática e média quadrática.

$$\hat{y}_{\text{Visc din } 130^\circ\text{C}} = \underset{(29347)}{151613} x_1 - \underset{(22923)}{97584} x_2 + \underset{(16190)}{47354} x_3 \quad (16)$$

Tabela 43 - Análise da variância para o modelo linear ajustado às viscosidades dinâmicas a 130°C obtidas no Planejamento Experimental 03.

Fonte	GL	SQ	MQ	Valor F
Regressão	2	518348027	259174013	13,44
Linear	2	518348027	259174013	13,44
Erro de Resíduos	8	154284545	19285568	
Falta de ajuste	6	140256057	23376009	3,33
Erro puro	2	14028488	7014244	
Total	10	672632572		

Fonte: Próprio autor

O valor da estatística F para a regressão aponta que ela é significativa, com 95% de confiança ($F_{\text{crit } 95\%, 2, 8} = 4,46$). Analogamente, a falta de ajuste não é significativa, também com 95% de confiança ($F_{\text{crit } 95\%, 6, 2} = 19,33$). O coeficiente de determinação ou de correlação múltipla, R^2 , resultou 0,771, enquanto o coeficiente de correlação múltipla ajustado, R_A^2 (CORNELL, 1990) resultou 0,713. O percentual máximo de variabilidade explicável associado aos dados experimentais (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010) é de 97,9%. A qualidade relativa do modelo ajustado provavelmente reflete as restrições adotadas na avaliação da viscosidade, já expostas, bem como a dificuldade prática de manter a temperatura das composições estritamente uniforme.

A Figura 54 e a Figura 55 apresentam, respectivamente, a superfície de resposta e o gráfico de contornos (curvas de nível) para o modelo linear ajustado.

Figura 54 - Superfície de resposta ajustada às viscosidades dinâmicas a 130°C.

Fonte: Próprio autor

Figura 55 - Curvas de nível da superfície de resposta ajustada às viscosidades dinâmicas a 130°C.

Fonte: Próprio autor

A Figura 56 apresenta o gráfico de traços de resposta para o modelo linear ajustado aos dados. Ele é construído a partir da resposta prevista pelo modelo para uma formulação (*blend*) de referência, normalmente o centroide ou uma

composição próxima. Na sequência, são aplicados às coordenadas da referência desvios positivos e negativos, dentro dos limites da região experimental, para cada um dos componentes, mantendo constante a proporção entre os outros dois componentes definida pela formulação de referência. Para cada uma das coordenadas construídas por este processo são calculadas as respectivas respostas preditas pelo modelo, as quais são organizadas nos chamados traços de respostas de Cox (CORNELL, 1990). Este gráfico é útil por permitir a interpretação direta dos efeitos de variações no teor de cada um dos componentes das formulações sobre a resposta de interesse, no caso a viscosidade dinâmica a 130°C.

Figura 56 - Traços de respostas de Cox para a superfície de resposta ajustada às viscosidades dinâmicas a 130°C.

Fonte: Próprio autor

Estes resultados mostram que, como observado durante a etapa de mistura das composições, incrementos nos teores do polímero e do NH_4NO_3 aumentam a viscosidade dinâmica, o contrário valendo no caso do teor da parafina macrocristalina. As magnitudes dos coeficientes do modelo mostram que o teor de PEBD608 exerce o efeito principal, como esperado, sobre o aumento da viscosidade. O gráfico de traço de respostas (Figura 56) evidencia o papel também relevante do teor de parafina. O efeito do teor de oxidante, embora menos pronunciado, confirma a abordagem adotada ao longo do desenvolvimento do protocolo de fabricação, a saber, de reduzir gradualmente o limite superior do

NH_4NO_3 a fim de melhorar a processabilidade e controlar a higroscopicidade das formulações.

O ajuste de um modelo canônico linear sugere a inexistência de interações significativas entre os componentes, com 95% de confiança. Esta ausência de interações, particularmente entre o polímero e a parafina, causou alguma estranheza face ao nível de cisalhamento aplicado na preparação das formulações, o qual proporcionou excelente uniformidade às composições fundidas e provavelmente colaborou para a interação microestrutural sugerida pelo parâmetro “ $\Delta T_{\text{picos DSC cristalização}}$ ”, já discutido. Entretanto, ela pode ser explicada pelas limitações em termos de exatidão associadas à avaliação da viscosidade segundo o método ajustado.

A faixa de viscosidades dinâmicas correspondente ao Planejamento experimental 03, da ordem de 7000 a 32000 cP, mostrou-se compatível com o método de preparação desenvolvido, mas é de fato elevada face às viscosidades obtidas com parafinas puras. A parafina macrocristalina utilizada nesta Tese apresentou viscosidade de 8,7 cP nas condições de ensaio adotadas. A título de comparação, a literatura apresenta, para as parafinas macro e microcristalina, respectivamente os valores de 2,5 e 6,0 cP a 120°C (KOBALD; VERRI; SCHLECHTRIEM, 2015). Por outro lado, as viscosidades obtidas no Planejamento experimental 03 são muito inferiores ao patamar do PEBD puro, da ordem de 500000 cP a 180°C (ABRAHAM; GEORGE; FRANCIS, 1992).

Em síntese, parece razoável apontar que o incremento na viscosidade do combustível fundido pode ser compensado, por um lado, pelo provável ganho em eficiência de combustão (BEN-BASAT; GANY, 2016), e por outro, pelo mecanismo de queima do NH_4NO_3 (JOS; MATHEW, 2017; KUBOTA, 2002d), caracterizado inicialmente pela fusão do oxidante, neste caso em meio à matriz orgânica formada pelo PEBD608 e pela parafina macrocristalina.

4.3 Ensaios termomecânicos

As curvas de deformação linear versus a temperatura no intervalo de -30 a 30°C para os centroides do Planejamento Experimental 03 são mostradas na Figura 57. A partir destas curvas, são obtidos os coeficientes lineares de expansão térmica (LCTE na sigla em inglês), apresentados na Figura 58.

Figura 57 - Curvas de deformação linear dos centroides do Planejamento Experimental 03.

Fonte: Próprio autor

Figura 58 - Coeficientes lineares de expansão térmica (-30 a 30°C) obtidos no Planejamento Experimental 03.

Fonte: Próprio autor

A inspeção visual das amostras após os ensaios não detectou falhas estruturais externas, que poderiam ser induzidas pelo gradiente de temperatura aplicado. Estes resultados ajustaram-se a um modelo canônico quadrático reduzido (CORNELL, 1990), apresentado na Equação 17, juntamente com os erros-padrão dos coeficientes. Nesta Equação, x_1 , x_2 e x_3 denotam, respectivamente, os teores em massa (componentes originais) de PEBD608, de parafina macrocristalina e de NH_4NO_3 . A Tabela 44 detalha a análise da variância deste modelo.

$$\hat{y}_{\text{LCTE}-30\text{a}30^\circ\text{C}} = -\underset{(135)}{68}x_1 + \underset{(105)}{224}x_2 - \underset{(677)}{3155}x_3 + \underset{(1421)}{3937}x_1x_3 + \underset{(1226)}{3057}x_2x_3 \quad (17)$$

Tabela 44 - Análise da variância para modelo quadrático reduzido ajustado aos coeficientes lineares de expansão térmica (-30 a 30°C) obtidos no Planejamento Experimental 03.

Fonte	GL	SQ	MQ	Valor F
Regressão	4	18407,1	4601,78	23,97
Linear	2	15139,3	7569,65	39,43
Quadrático	2	3267,8	1633,90	8,51
A (PEBD)*C (NH ₄ NO ₃)	1	2074,5	2074,5	10,81
B (Paraf)*C (NH ₄ NO ₃)	1	1193,3	1193,3	6,22
Erro de Resíduos	6	1151,8	191,97	
Falta de ajuste	4	15,8	3,95	0,01
Erro puro	2	1136,0	568,0	
Total	10	19558,9		

Fonte: Próprio autor

O valor da estatística F para a regressão aponta que ela é significativa, com 95% de confiança ($F_{\text{crit}} 95\%, 4, 6 = 4,53$). Analogamente, a falta de ajuste não é significativa, também com 95% de confiança ($F_{\text{crit}} 95\%, 4, 2 = 19,25$). O coeficiente de determinação ou de correlação múltipla, R^2 , resultou 0,941, enquanto o coeficiente de correlação múltipla ajustado, R_A^2 (CORNELL, 1990) resultou 0,902. O percentual máximo de variabilidade explicável associado aos dados experimentais (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010) é de 94,2%. Ou seja, o modelo ajustado é de ótima qualidade.

A Figura 59 e a Figura 60 apresentam, respectivamente, a superfície de resposta e o gráfico de contornos (curvas de nível) para o modelo quadrático reduzido ajustado.

Figura 59 - Superfície de resposta ajustada aos coeficientes lineares de expansão térmica (-30 a 30°C).

Fonte: Próprio autor

Figura 60 - Curvas de nível da superfície de resposta ajustada aos coeficientes lineares de expansão térmica (-30 a 30°C).

Fonte: Próprio autor

A Figura 61 apresenta o gráfico de traços de resposta (CORNELL, 1990) para o modelo ajustado aos dados.

Figura 61 - Traços de respostas de Cox para a superfície de resposta ajustada aos coeficientes lineares de expansão térmica (-30 a 30°C).

Fonte: Próprio autor

Este conjunto de resultados sugere que o coeficiente linear de expansão térmica no intervalo de -30 a 30°C é fortemente afetado pelos teores de parafina macrocristalina e NH_4NO_3 nas formulações, com o PEBD608 desempenhando papel secundário. Considerando que o ensaio da parafina pura, mediante amostra cortada da peça Par_macro_00, conduziu a um LCTE de $98,45 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$, portanto comparável à maior parte dos resultados obtidos no Planejamento Experimental 03, o LCTE das composições parece controlado pelo comportamento da parafina, item de maior parcela nestas formulações. Este comportamento parece estar de acordo com os dados apresentados por Kim *et al.* no que tange ao controle exercido pelo material de maior cristalinidade, qual seja, a parafina, sobre a expansão térmica de suas composições com PEBD (KIM; MOON; KIM, 2015). É interessante observar que, coerentemente, a contração volumétrica das peças do Planejamento experimental 03 também pareceu controlada pelo teor de parafina macrocristalina, como já discutido.

De outra parte, o oxidante cristalino tem efeito bastante pronunciado, como fica evidente pela magnitude de seu coeficiente no modelo ajustado e no gráfico do traço de resposta (Figura 61). Observa-se que aumentos de pequena magnitude no seu teor reduzem fortemente o coeficiente de expansão linear, provavelmente como reflexo da transição polimórfica do NH_4NO_3 da fase V para a fase IV,

verificada a cerca de $-16,8^{\circ}\text{C}$ no material puro, à qual corresponde uma contração volumétrica de 2,9%. Esta transição muito provavelmente se manifestou com atraso nas curvas LCTE, devido à inércia térmica associada a este ensaio, já discutida. O papel de destaque do NH_4NO_3 na expansão térmica das composições ternárias fica evidente na Figura 58, em que as formulações com 20% em massa de oxidante, a saber, Nouv_3V_00, Nouv_6C(1)_00 e Nouv_4V_00, apresentam comportamentos de ligeira contração ou de expansão desprezível no intervalo de -30 a 30°C .

Esta constatação experimental reforça a necessidade de limitar o teor máximo de NH_4NO_3 nas formulações, de modo a prevenir a formação de defeitos estruturais decorrentes dos ciclos de expansão e contração do NH_4NO_3 . Neste sentido, o percentual em massa de 20% parece adequado como limite superior. Por outro lado, as transições polimórficas do oxidante cristalino não devem gerar dificuldades significativas na aplicação à propulsão híbrida das composições ternárias estudadas, particularmente em mísseis tácticos anticarro, tendo em vista as baixas condutividades térmicas dos polietilenos, da ordem de 0,3 a 0,5 W/m·K (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016), e das parafinas, de cerca de 0,23 W/m·K (HAMINS; BUNDY; DILLON, 2005).

Condutividades tão reduzidas, associadas às condições de relativo isolamento térmico proporcionadas pelos lançadores destes mísseis (UNITED STATES ARMY INFANTRY SCHOOL, 2008), têm potencial para atenuar eventuais efeitos estruturais adversos decorrentes de transições polimórficas do nitrato de amônio. Vale ressaltar, por fim, que o patamar obtido para as expansões térmicas no Planejamento Experimental 03 sugere maior estabilidade dimensional destas composições face aos polietilenos de baixa densidade puros, cujos LCTE's situam-se na faixa de 180 a $400 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016).

4.4 Ensaios térmicos – entalpia de fusão

O PEBD608 e a parafina macrocristalina *in natura* foram avaliados por estes ensaios, permitindo elucidar as cristalinidades destas matérias-primas, resultando os valores de 72,23% e 92,52%, respectivamente para o PEBD608 e a parafina

pura. Para obter estes resultados foram tomados os valores de referência de 64 J/g e 240,7 J/g para as respectivas entalpias de fusão dos materiais perfeitamente cristalinos, bem como, foram considerados os resultados experimentais de 46,23 J/g do PEBD 608 e 222,70 J/g da parafina macrocristalina (HAINES, 1995; HAINES *et al.*, 2002; NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2012d). Esta diferença apreciável em termos de cristalinidades reforça as observações anteriores quanto à miscibilidade parcial do sistema binário PEBD608-parafina macrocristalina, na faixa de formulações do Planejamento Experimental 03.

Isto posto, foi avaliada a entalpia de fusão das composições. A Figura 62 apresenta o termograma DSC para uma das réplicas do centroide (peça Nouv_9C(2)_00), especificamente no trecho da fusão, para evidenciar a entalpia de fusão e as temperaturas dos picos endotérmicos deste trecho, obtidos segundo as orientações da Netzsch, particularmente quanto ao uso da primeira derivada da curva DSC, identificada no termograma como DDSC, para a delimitação das transições (NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH, 2012d, 2012c).

Figura 62 - Termograma DSC no trecho da fusão para uma das réplicas do centroide do Planejamento Experimental 03.

Fonte: Próprio autor

Os resultados obtidos para a entalpia de fusão (denotada por h_{fus}) das composições preparadas no Planejamento Experimental 03 são apresentados na Figura 63.

Figura 63 - Entalpias de fusão obtidas no Planejamento Experimental 03.

Fonte: Próprio autor

Estes resultados ajustaram-se a um modelo canônico quadrático reduzido (CORNELL, 1990), apresentado na Equação 18, juntamente com os erros-padrão dos coeficientes. Nesta Equação, x_1 , x_2 e x_3 denotam, respectivamente, os teores em massa (componentes originais) de PEBD608, de parafina macrocristalina e de NH_4NO_3 . A Tabela 45 detalha a análise da variância deste modelo.

$$\hat{y}_{h_{\text{fus}}} = \underset{(595)}{2973} x_1 + \underset{(338)}{1801} x_2 - \underset{(232)}{313} x_3 - \underset{(1834)}{8486} x_1 x_2 - \underset{(758)}{3476} x_1 x_3 \quad (18)$$

Tabela 45 – Análise da variância para o modelo quadrático reduzido ajustado às entalpias de fusão obtidas no Planejamento Experimental 03.

Fonte	GL	SQ	MQ	Valor F
Regressão	4	1209,79	302,45	13,05
Linear	2	653,53	326,77	14,10
Quadrático	2	556,26	278,13	12,00
A (PEBD)*B (Paraf)	1	68,96	68,96	2,98
A (PEBD)*C (NH ₄ NO ₃)	1	487,30	487,30	21,03
Erro de Resíduos	6	139,02	23,17	
Falta de ajuste	4	96,37	24,09	1,13
Erro puro	2	42,65	21,33	
Total	10	1348,81		

Fonte: Próprio autor

O valor da estatística F para a regressão aponta que ela é significativa, com 95% de confiança ($F_{\text{crit}} 95\%, 4, 6 = 4,53$). Analogamente, a falta de ajuste não é significativa, também com 95% de confiança ($F_{\text{crit}} 95\%, 4, 2 = 19,25$). O coeficiente de determinação ou de correlação múltipla, R^2 , resultou 0,897, enquanto o coeficiente de correlação múltipla ajustado, R_A^2 (CORNELL, 1990) resultou 0,828. O percentual máximo de variabilidade explicável associada aos dados experimentais (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010) é de 96,8%. Ou seja, o modelo ajustado é de muito boa qualidade.

A Figura 64 e a Figura 65 apresentam, respectivamente, a superfície de resposta e o gráfico de contornos (curvas de nível) para o modelo quadrático reduzido ajustado.

Figura 64 - Superfície de resposta ajustada às entalpias de fusão.

Fonte: Próprio autor

Figura 65 - Curvas de nível da superfície de resposta ajustada às entalpias de fusão.

Fonte: Próprio autor

A Figura 66 apresenta o gráfico de traços de resposta (CORNELL, 1990) para o modelo ajustado aos dados.

Figura 66 - Traços de respostas de Cox para a superfície de resposta ajustada às entalpias de fusão.

Fonte: Próprio autor

Este conjunto de análises mostra, como esperado, a forte dependência da entalpia de fusão com os teores de PEBD608 e de parafina macrocristalina. O NH_4NO_3 , por outro lado, não sofre esta transição de fase na faixa de temperaturas investigada, de sorte que seu impacto sobre a entalpia de fusão é pequeno se comparado aos componentes orgânicos da formulação. No entanto, vale ressaltar que, de acordo com o respectivo coeficiente no modelo ajustado e com o perfil no gráfico de traço (Figura 66), crescentes teores de NH_4NO_3 reduziram a entalpia de fusão, o que seria benéfico em termos de formação da camada hidrodinamicamente instável de combustível fundido (KARABEYOGLU; ALTMAN; CANTWELL, 2002; KARABEYOGLU; CANTWELL, 2002) e possivelmente contrabalançaria o incremento resultante em termos de viscosidade dinâmica.

O termograma DSC para o trecho da fusão apresentado na Figura 62 revela uma superposição considerável entre os picos correspondentes à parafina macrocristalina ($69,8^\circ\text{C}$) e ao PEBD608 ($97,9^\circ\text{C}$). Dado o limite superior de temperatura deste trecho (140°C), a fusão do NH_4NO_3 não está incluída nos picos endotérmicos superpostos. Este termograma refere-se a uma das réplicas (Nouv_9C(2)_00) do centroide do Planejamento Experimental 03. O deslocamento dos picos em relação a seus componentes puros indica a existência de interação microestrutural (miscibilidade parcial) entre eles, a exemplo do que foi exposto

anteriormente para o trecho da solidificação (ver Figura 50 e discussão subsequente). Com efeito, a parafina macrocristalina pura e o PEBD608 apresentaram, nas mesmas condições de ensaio, temperaturas dos picos de fusão de 64,5°C e 106,1°C, respectivamente. Este deslocamento dos picos DSC no trecho da fusão sugere a efetividade do método de preparação desenvolvido em prover condições fluidodinâmicas compatíveis com a obtenção de um nível de miscibilidade aceitável entre as macromoléculas do polímero ramificado e as moléculas da parafina macrocristalina. Por outro lado, ressalvadas as diferenças em termos da natureza das matérias-primas, da metodologia de ensaio aplicada e das formulações estudadas, a Figura 13 revela que outros estudos não lograram atingir este patamar de miscibilidade, possivelmente em virtude das condições débeis do método de preparação das amostras (KIM; MOON; KIM, 2015).

O ajuste das entalpias de fusão obtidas no Planejamento Experimental 03 a um modelo quadrático reduzido (Equação 18), passível de minimização (ver a Figura 64 e a Figura 65), confirmou a possibilidade de utilizar este parâmetro para a definição de formulações de combustíveis para motores híbridos aptas a proporcionar ganhos na taxa de regressão, como sugerido na literatura (BEN-BASAT; GANY, 2016; EILERS; WHITMORE, 2007; PAL; KUMAR; LI, 2019). Neste sentido, vale recapitular a Equação 12, que formula matematicamente esta possibilidade:

$$\dot{r} = \frac{\dot{q}_w}{\rho_f \times h_{fus}} \quad (12)$$

A minimização do modelo quadrático apresentado na Equação 18 permitiu definir uma composição candidata, qual seja, 42,20% PEBD608/48,52% parafina macrocristalina/9,28% NH₄NO₃. Com esta composição, a Equação 18 estimou uma entalpia de fusão de 225,73 J/g. Todavia, para a seleção do experimento confirmatório não é possível levar em conta apenas uma das respostas, devido ao caráter multiobjetivo do problema de interesse desta Tese. Assim, esta seleção foi conduzida segundo o método das desejabilidades, técnica apropriada para a obtenção de convergências entre respostas distintas.

4.5 Experimento confirmatório

Tendo em vista a necessidade de definir uma formulação de compromisso face às diferentes respostas obtidas, foi adotado o método das desejabilidades, frequentemente aplicado a este tipo de problema (DERRINGER; SUICH, 1980; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Para tanto, as respostas e os respectivos critérios definidos para a aplicação do método foram:

- a) a viscosidade dinâmica a 130°C, pela sua importância para o fenômeno de arraste de gotículas, devendo ser minimizada, com valor alvo de 14000 cP e valor máximo de 22000 cP, dentro, portanto, do intervalo de valores obtidos no Planejamento Experimental 03;
- b) o coeficiente linear de expansão térmica de -30 a 30°C, parâmetro associado ao comportamento do combustível frente a oscilações de temperatura, devendo ser minimizado, com valor alvo de 70 1E-6/°C e valor máximo de 100 1E-6/°C dentro, portanto, da faixa de valores obtidos no Planejamento Experimental 03;
- c) a entalpia de fusão, pois quantifica a demanda energética para que se forme a camada liquefeita, hidrodinamicamente instável, devendo ser minimizada, com valor alvo de 220 J/g e valor máximo de 230 J/g, dentro, portanto, da amplitude de valores obtidos no Planejamento Experimental 03 e coerente com o resultado da minimização isolada da Equação 18.

Todos os pesos na construção das funções desejabilidade foram fixados em 1,0, de modo a permitir um critério equilibrado de aceitação das otimizações construídas, conforme sugestão de Rodrigues *et al.* (RODRIGUES *et al.*, 2015). A primeira otimização foi conduzida no MINITAB19 segundo os parâmetros apresentados na Tabela 46. Os resultados estão na Tabela 47.

Tabela 46 - Parâmetros definidos para a primeira otimização segundo o método das desejabilidades.

Respostas	Meta	Inferior	Alvo	Superior	Peso
Viscosidade dinâmica a 130°C (cP)	Mínimo	14000	14000	22000	1
Coefficiente linear de expansão térmica entre de -30 a 30°C (1E-6/°C)	Mínimo	70	70	100	1
Entalpia de fusão (J/g)	Mínimo	220	220	230	1

Fonte: Próprio autor

Tabela 47 - Resultados da primeira otimização realizada por meio do método das desejabilidades.

Solução global – composição em massa (%)		Respostas previstas		Desejabilidades individuais
A (PEBD)	32,00	Viscosidade dinâmica a 130°C (cP)	11146,3	1,0000
B (Parafina)	48,00	Coefficiente linear de expansão térmica entre de -30 a 30°C (1E- 6/°C)	0,4	1,0000
C (NH ₄ NO ₃)	20,00	Entalpia de fusão (J/g)	217,2	1,0000
Desejabilidade composta:				1,0000

Fonte: Próprio autor

A solução global obtida na primeira otimização corresponde ao ponto 4V do Planejamento Experimental 03, que tem $B/A=1,50$, a qual apresentou a pior homogeneidade macroscópica daquele conjunto de resultados. Vale observar que a segunda desejabilidade mais alta compatível com as restrições é de 0,847 e tem $B/A=1,32$, o que também parece indesejável do ponto de vista da homogeneidade macroscópica, tendo em vista os resultados já discutidos do Planejamento Experimental 03.

Face a estes resultados desfavoráveis, foi conduzida uma segunda otimização. Para tanto, foi introduzida a resposta fictícia B/A , a ser minimizada, com alvo=1,10 e limite superior=1,29. Este artifício foi utilizado apenas para permitir sua

incorporação aos cálculos de otimização por desejabilidade, em conjunto com a viscosidade dinâmica, o LCTE e a entalpia de fusão. Assim, a segunda otimização foi conduzida segundo os parâmetros apresentados na Tabela 48, idênticos aos da Tabela 46 exceto pela inclusão da resposta fictícia B/A. Os resultados estão na Tabela 49.

Tabela 48 - Parâmetros definidos para a segunda otimização por meio do método das desejabilidades.

Respostas	Meta	Inferior	Alvo	Superior	Peso
Viscosidade dinâmica a 130°C (cP)	Mínimo	14000,0	14000,0	22000,0	1
Coeficiente linear de expansão térmica entre de -30 a 30°C (1E-6/°C)	Mínimo	70,0	70,0	100,0	1
Entalpia de fusão (J/g)	Mínimo	220,0	220,0	230,0	1
B/A	Mínimo	1,10	1,10	1,29	1

Fonte: Próprio autor

Tabela 49 - Resultados da segunda otimização realizada por meio do método das desejabilidades.

Solução global – composição em massa (%)		Respostas previstas		Desejabilidades individuais
A (PEBD)	39,52	Viscosidade dinâmica a 130°C (cP)	19065,3	0,3668
B (Parafina)	47,95	Coeficiente linear de expansão térmica entre de -30 a 30°C (1E-6/°C)	64,0	1,0000
C (NH ₄ NO ₃)	12,53	Entalpia de fusão (J/g)	221,1	0,8890
Total	100,00	B/A	1,2	0,4072
Desejabilidade composta:				0,6037

Fonte: Próprio autor

Na Tabela 49, cabe destacar, além da formulação definida para o experimento confirmatório, as respostas previstas para esta composição pelos modelos anteriormente ajustados e as respectivas desejabilidades. A desejabilidade composta é a média geométrica das desejabilidades individuais (DERRINGER; SUICH, 1980; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). A Figura 67 apresenta os gráficos gerados pelo MINITAB19 para as desejabilidades individuais e composta obtidas na segunda otimização, organizados pelos componentes da formulação ternária.

Figura 67 - Gráficos para as desejabilidades individuais e composta obtidas na segunda otimização.

Fonte: Próprio autor

Na Figura 67, os gráficos das desejabilidades individuais são apresentados para cada uma das respostas utilizadas na segunda otimização e para cada um dos componentes da mistura ternária. Em cada um destes gráficos, a linha cinza representa a desejabilidade e a linha tracejada azul denota o valor estimado para cada resposta na otimização. Estes valores estimados são as respostas previstas na Tabela 49. Por fim, os eixos verticais em vermelho correspondem às proporções de cada componente que maximizaram a desejabilidade composta, cujos gráficos para cada item da formulação se encontram no alto da Figura 67. Em cada um

destes itens, a comparação entre os perfis das desejabilidades individuais e da respectiva desejabilidade composta torna evidente o caráter multiobjetivo da abordagem de Derringer e Suich, ou seja, a desejabilidade composta reflete um compromisso entre as desejabilidades individuais das diversas respostas de interesse (DERRINGER; SUICH, 1980; NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Vale ressaltar que a desejabilidade composta de 0,6037 obtida na segunda otimização reflete não só as restrições impostas na Tabela 48, mas também a qualidade dos modelos ajustados. É instrutivo notar que no exemplo de aplicação discutido em seu trabalho original, Derringer e Suich obtiveram uma desejabilidade composta de 0,583, calculada a partir de modelos de ajuste apenas razoável (DERRINGER; SUICH, 1980).

O próximo passo consistiu na execução propriamente dita do experimento confirmatório segundo o método estabelecido para o preparo das amostras. A peça designada Exp_confirm_00 foi produzida, submetida à amostragem e analisada segundo os protocolos padronizados neste trabalho. A Figura 68 apresenta a peça obtida. Nota-se a sua excelente regularidade dimensional, particularmente a simetria do canal interno, isento de trincas e fissuras. Ela apresentou contração volumétrica de 9,58%, compatível com a faixa obtida no Planejamento Experimental 03.

Figura 68 - Peça obtida no experimento confirmatório.

Fonte: Próprio autor

A avaliação da homogeneidade macroscópica foi conduzida, como antes, por inspeção visual em disco de cerca de 1,0 mm de espessura, cortado a partir do

terço médio da peça em torno mecânico. A Figura 69 mostra este disco, em que se verificou aparente acúmulo do oxidante cristalino na periferia da peça.

Figura 69 - Disco obtido a partir da peça produzida no experimento confirmatório.

Fonte: Próprio autor

Os ensaios térmicos ajudaram a elucidar os efeitos desta dispersão do NH_4NO_3 . O exame qualitativo dos termogramas TGA e DSC das posições radiais externa, média e interna da peça produzida no experimento confirmatório, correspondentes ao último trecho dinâmico, apresentados na Figura 70, indica que as etapas de fusão e na sequência de decomposição térmica possuem perfis razoavelmente próximos. No termograma DSC, a diferença mais notável são os picos a $127,9^\circ\text{C}$ e $169,2^\circ\text{C}$ presentes na curva da posição externa e correspondentes, respectivamente, a uma transição de fase sólida e à fusão do NH_4NO_3 . O termograma DSC também revela que, a exemplo do observado na Figura 45 para a peça Nouv_9C(2)_00, a decomposição térmica nas três posições ocorre segundo três etapas sucessivas, em que a etapa intermediária é a menos distinta, formada pela superposição de diversos picos. O termograma TGA corrobora esta interpretação qualitativa para a estrutura da decomposição térmica, com as posições radiais interna e média seguindo perfis bastante próximos. A posição radial externa, por sua vez, exibiu perda de massa apreciavelmente maior no trecho inicial do termograma TGA, comportamento que já estava presente na Figura 45.

Esta perda de massa inicial, da ordem de 5%, nas posições radiais externas das peças Nouv_9C(2)_00 e Exp_confirm_00 pode ser associada à umidade do NH_4NO_3 . Esta hipótese talvez explique a tendência ao acúmulo do oxidante na periferia das peças. Mesmo armazenado em dessecador, a notável

higroscopicidade do NH_4NO_3 pode ter resultado em absorção de umidade e aumento de massa, favorecendo a sua centrifugação e consequente dispersão radial heterogênea.

Figura 70 - Termogramas DSC (acima) e TGA (abaixo) das posições radiais externa, média e interna da peça produzida no experimento confirmatório.

Fonte: Próprio autor

Em termos quantitativos, o termograma TGA indica que as perdas de massa das posições radiais externa, média e interna no trecho dinâmico final foram, respectivamente, 99,91%, 99,57% e 99,31%, perfazendo uma perda de massa

média de 99,60% e um desvio-padrão relativo (SKOOG *et al.*, 2004; TAYLOR, 1987) de apenas 0,30%, inferior ao patamar descrito na Tabela 21. Estes números confirmam a efetividade da decomposição térmica das formulações do Planejamento Experimental 03 sob atmosfera parcialmente oxidativa e são um indício favorável quanto a sua eficiência de combustão. Também sugerem que a dispersão radial obtida para o oxidante é suficiente para proporcionar uniformidade satisfatória quanto às perdas de massa registradas. A Tabela 50 apresenta alguns dados extraídos dos termogramas TGA e DSC da Figura 70.

Tabela 50 - Alguns dados quantitativos para as posições radiais externa, média e interna do experimento confirmatório

Amostra	Temperatura de <i>onset</i> extrapolada (°C)	Temperatura de <i>offset</i> extrapolada (°C)	Entalpia de fusão (J/g)	Temperatura do pico DSC de fusão (°C)
Exp_confirm_00 ponto externo	274,4	482,0	194,2	64,4
Exp_confirm_00 ponto médio	274,3	489,4	220,3	64,6
Exp_confirm_00 ponto interno	278,1	480,5	217,0	64,6

Fonte: Próprio autor

Entre as temperaturas de *onset* e *offset* extrapoladas (HAINES *et al.*, 2002), a aplicação do critério de Dixon para confirmação de valores suspeitos (SKOOG *et al.*, 2004; TAYLOR, 1987) aponta que apenas a temperatura de *onset* do ponto interno difere significativamente das demais, com 95% de confiança. Para as entalpias de fusão e as temperaturas do pico DSC, a mesma análise indica que nenhum dos valores extremos (suspeitos) difere significativamente dos demais, com 95% de confiança. Estas avaliações permitem afirmar que, a menos do incremento na temperatura de *onset* do ponto interno, que sugere um atraso no início da sua decomposição térmica em relação às posições média e externa, a dispersão do oxidante não parece afetar apreciavelmente o comportamento térmico da formulação no sentido radial, ou seja, no sentido do avanço da queima. Também

é válido afirmar que estas avaliações quantitativas corroboram a escolha da posição radial média para a amostragem dos ensaios térmicos e termomecânicos.

Em síntese, a peça produzida no escopo do experimento confirmatório atendeu satisfatoriamente ao critério de simetria e parcialmente ao critério de homogeneidade macroscópica, embora isto não pareça interferir apreciavelmente na fusão e decomposição térmica, consideradas as avaliações quantitativas e qualitativas dos perfis obtidos para as diferentes posições radiais em ensaios térmicos.

Na sequência, foram conduzidos os ensaios de caracterização do experimento confirmatório, em termos das respostas anteriormente avaliadas e utilizadas para definir sua formulação. Como antes, a viscosidade dinâmica foi avaliada durante a preparação da peça. Os resultados experimentais estão reunidos na Tabela 51. Os erros absolutos e relativos associados a estes resultados experimentais seguem as definições de Skoog (SKOOG *et al.*, 2004), com as previsões teóricas delineadas na Tabela 49 e na Figura 67 tomadas como referências.

Tabela 51 - Respostas teóricas e experimentais para o experimento confirmatório.

Resposta	Previsão teórica	Valor experimental	Erro absoluto	Erro relativo (%)
Viscosidade dinâmica a 130°C (cP)	19065,3	16533,33	-2531,97	-13,28
LCTE -30°30°C (1E-6/°C)	64,0	73,2	9,2	14,38
h fus (J/g)	221,1	220,3	-0,8	-0,36
Δ Temp pico DSC cristalização (°C)	27,19	27,4	0,21	0,77

Fonte: Próprio autor

Na Tabela 51 o parâmetro “ Δ Temp picos DSC cristalização” (°C) foi incluído, embora não tenha integrado o rol de respostas utilizado na aplicação do método das desejabilidades. Os resultados em termos de erros absoluto e relativo parecem

satisfatórios, sobretudo aqueles correspondentes à viscosidade dinâmica e ao coeficiente linear de expansão térmica (LCTE), face às deficiências já discutidas dos respectivos métodos de ensaio.

O teste preliminar de ignição e extinção foi conduzido com a peça produzida, nos moldes já apresentados, e resultou favorável, com a ocorrência de extinção rápida após as duas ignições sucessivas. Mais uma vez, isto é um indício positivo quanto à sua capacidade de operar em motores híbridos de dois estágios. Todavia, vale enfatizar o carácter meramente exploratório deste ensaio, devendo a capacidade de ignição e extinção ser avaliada em motor foguete, sob pressurização da câmara de combustão.

Finalmente, o desempenho propulsivo teórico da formulação avaliada no experimento confirmatório foi calculado pelo código CEA NASA, sob as premissas já apresentadas, juntamente com as composições do Planejamento Experimental 03 e com a parafina pura. Os resultados em termos de $\rho \times I_{sp}$ estão dispostos na Figura 71.

Figura 71 - Estimativas teóricas de $\rho \times I_{sp}$ para o Planejamento Experimental 03 e o experimento confirmatório.

Fonte: Próprio autor

Todos os resultados foram bastante inferiores ao $\rho \times I_{sp}$ do propelente sólido base dupla discutido anteriormente, qual seja, 369,33 s·g/cm³. Também se verifica claramente o efeito positivo da adição do NH₄NO₃ na elevação da densidade energética de sistemas híbridos. O $\rho \times I_{sp}$ do experimento confirmatório foi 6,98% maior do que o da parafina pura. Nas formulações contendo 20% em massa de NH₄NO₃, este incremento chegou a cerca de 10%. Assim, em que pese a cautela necessária à interpretação destes dados, face às premissas adotadas nos cálculos, parece evidente o benefício em termos de compactação energética associado aos híbridos mistos.

Em síntese, os ensaios conduzidos no escopo do experimento confirmatório parecem validar os modelos ajustados e, portanto, suas capacidades preditivas. A formulação de compromisso, definida segundo o método das desejabilidades, resultou em uma peça com qualidades reológicas, mecânicas e térmicas potencialmente compatíveis, em primeira aproximação, com as exigências vislumbradas para a sua aplicação a um motor híbrido para o míssil anticarro MSS 1.2 AC.

5 CONCLUSÕES

À luz dos resultados experimentais discutidos, parece lícito concluir que:

- a) o desenvolvimento do método de preparação em escala laboratorial das composições ternárias PEBD608-parafina macrocristalina- NH_4NO_3 foi bem-sucedido, resultando em um protocolo de fabricação simples, repetitivo e passível de aumento de escala, dividido em apenas duas etapas, a saber, a mistura a quente e a moldagem por centrifugação;
- b) este desenvolvimento revelou, como esperado, interdependência entre a homogeneidade macroscópica e a simetria das peças produzidas e a faixa de formulações estudada, ficando evidente a necessidade de ajustar esta última a fim de obter peças viáveis segundo os critérios supracitados;
- c) o sucesso no desenvolvimento deste método de preparação permitiu estabelecer, por meio da obtenção da geometria cilíndrica com canal interno em perfil circular, um compromisso inicial entre a fabricação de amostras para ensaios analítico-instrumentais e a aplicabilidade das formulações em motores híbridos;
- d) a modelagem de misturas mostrou-se bastante útil à definição e revisão das sucessivas regiões experimentais adotadas e à interpretação dos dados obtidos mediante o ajuste de modelos lineares e quadráticos reduzidos;
- e) o patamar de interação microestrutural (miscibilidade) alcançado nas formulações do Planejamento Experimental 03 foi suficiente para prover peças com razoável uniformidade composicional, nas condições de preparação definidas;
- f) os dados experimentais sugeriram que a adição de NH_4NO_3 à matriz orgânica formada pelo PEBD608 e pela parafina macrocristalina está limitada pela processabilidade e higroscopicidade das formulações, bem como, pelos efeitos do oxidante sobre a viscosidade dinâmica e a expansão térmica das composições, sendo o teor máximo de 20% considerado compatível com este leque de solicitações;
- g) a proporção entre os teores de parafina macrocristalina e PEBD608 se mostrou crítica para a obtenção de regularidade dimensional e de

homogeneidade macroscópica, nas condições definidas para o preparo das peças, ficando evidente a necessidade de limitá-la a 1,5;

- h) os resultados experimentais também revelaram o efeito benéfico da adição do polímero e do oxidante para a redução da entalpia de fusão das composições;
- i) a interpretação conjunta dos resultados experimentais obtidos para as viscosidades dinâmicas, para os coeficientes lineares de expansão térmica e para as entalpias de fusão das composições ternárias PEBD608-parafina macrocristalina- NH_4NO_3 , executada por meio do método das desejabilidades, permitiu definir uma formulação de compromisso para aplicação como combustível em motores foguetes híbridos;
- j) esta formulação consistiu de 39,52% PEBD608/47,95% parafina macrocristalina/12,53% NH_4NO_3 e produziu respostas compatíveis com as previsões teóricas obtidas dos modelos ajustados, representando um equilíbrio entre propriedades reológicas, mecânicas e térmicas, além de exibir capacidade de extinção da queima à pressão atmosférica;
- k) a peça produzida no âmbito do experimento confirmatório atendeu satisfatoriamente ao critério de simetria e parcialmente ao critério de homogeneidade macroscópica, embora isto não tenha parecido interferir significativamente na sua fusão e decomposição térmica, consideradas as avaliações quantitativas e qualitativas dos perfis obtidos para as diferentes posições radiais em ensaios térmicos.

Também é válido afirmar que foi configurada uma metodologia para a seleção de compósitos à base de PEBD608, parafina macrocristalina e NH_4NO_3 analítico para aplicação como combustíveis de motores híbridos. Ela é formada pelo método de preparação dos compósitos em escala laboratorial e por critérios analíticos e instrumentais para a caracterização inicial destas formulações, cuja definição e interpretação dos resultados experimentais foi conduzida mediante a técnica de modelagem de misturas e o método das desejabilidades.

Em síntese, os objetivos propostos nesta Tese foram atingidos, tendo sido produzida não só uma composição ternária ambientalmente amigável, cuja aplicabilidade à propulsão híbrida de mísseis táticos como o MSS 1.2 AC pode ser avaliada com embasamento analítico e estatístico, mas também uma abordagem

metodológica aparentemente válida para o estudo de formulações de combustíveis para motores híbridos. Por fim, cumpre destacar que a realização dos créditos, a revisão bibliográfica e todo o trabalho experimental descrito nesta Tese foram executados dentro do prazo estipulado pelo Exército Brasileiro, qual seja, três anos de curso.

6 PERSPECTIVAS E SUGESTÕES DE CONTINUIDADE

Tendo em vista as conclusões apresentadas, sugere-se como perspectivas de continuidade deste trabalho:

- a) obter uma primeira estimativa experimental da taxa de regressão da formulação de compromisso em câmara de combustão, sob fluxo de O₂ gasoso;
- b) avaliar a taxa de regressão e a eficiência de combustão da formulação do experimento confirmatório em motor híbrido de dimensões compatíveis com as peças produzidas, projetado com base na primeira estimativa da taxa de regressão, queimando com oxigênio gasoso, inicialmente à pressão de câmara de 6,0 bar;
- c) observar a capacidade de ignição-extinção sucessiva da formulação de compromisso, queimando no motor híbrido acima mencionado;
- d) avaliar o comportamento mecânico da composição de compromisso em ensaios de tração e compressão;
- e) em função dos resultados dos subitens (a), (b) e (c), avaliar os efeitos do NH₄NO₃ analítico *in natura*, ou seja, sem seleção granulométrica, sobre a sua dispersão;
- f) caso realmente necessário, face aos resultados dos subitens anteriores, incorporar pequeno teor de aditivo compatibilizante entre a matriz orgânica e o oxidante cristalino, possivelmente o ácido esteárico, para melhorar a dispersão do NH₄NO₃.

Estas sugestões visam obter dados indispensáveis à discussão da aplicabilidade da formulação definida no experimento confirmatório à propulsão híbrida de mísseis anticarro como o MSS 1.2 AC, mediante a execução de ensaios de taxa de regressão com uma composição ternária PEBD608-parafina macrocristalina-nitrato de amônio ambientalmente amigável, previamente selecionada segundo critérios estatísticos e cuja viabilidade fabril em escala de laboratório foi demonstrada.

REFERÊNCIAS

AB BOFORS. **Analytical Methods for Powders and Explosives**. [s.l.] AB Bofors, 1960.

ABRAHAM, D.; GEORGE, K. E.; FRANCIS, D. J. Melt viscosity and elasticity of low density and linear low density polyethylene blends. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 18, n. 3–4, p. 197–211, 1992.

AKHAVAN, J. **The Chemistry of Explosives**. 2nd ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2004.

ALTMAN, D.; HOLZMAN, A. Overview and History of Hybrid Rocket Propulsion. In: CHIAVERINI, M. J.; KUO, K. K. (Eds.). **Fundamentals of Hybrid Rocket Combustion and Propulsion - Volume 218 - Progress in Astronautics and Aeronautics**. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007. p. 1–36.

AMETEK-BROOKFIELD. **More Solutions to Sticky Problems**. Ametek Brookfield, 2017.

AMIABLE, R. **Les Matériaux Énergétiques**. Paris: Presses Univesitaires de France, 1998.

ANDRIANOV, A. *et al.* Experimental study of severity level of structural discontinuities in paraffin grains of hybrid propellant rocket. **Acta Astronautica**, v. 162, n. June, p. 256–265, 2019.

ARAÚJO, E. P. DE; SIGNORINI, R. L. L. **O Desenvolvimento de Sistemas de Mísseis Anticarro pela Indústria Nacional: atualidade, limitações e perspectivas**. Rio de Janeiro: [s.n.].

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis - E831-06**. West Conshohocken: ASTM International, 2006a.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry - E793-06 (2012)**. West Conshohocken: ASTM International, 2006b.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures By Thermal Analysis - E794-06 (2012)**. West Conshohocken: ASTM International, 2012.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer - D1238-13**. West Conshohocken: ASTM International, 2013a.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method of Testing Top-Loading, Direct-Reading Laboratory Scales and Balances - E898-88 (2013)**. West Conshohocken: ASTM International, 2013b.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters - E968-02 (2014)**. West Conshohocken: ASTM International, 2014a.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Temperature Calibration of Differential Scanning Calorimeters and Differential Thermal Analyzers - E967-08 (2014)**. West Conshohocken: ASTM International, 2014b.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Mass Loss and Residue Measurement Validation of Thermogravimetric Analyzers - E2402-11 (2017)**. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

AUSTIN JR., B. L. *et al.* **Variable Thrust, Multiple Start Hybrid Motor Solutions for Missile and Space Applications - AIAA 2010-7121**. AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 46. **Anais...**Nashville: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010. Disponível em: <http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2010-7121>

BAKER, E. L. **Insensitive Munitions Requirements, Technology, and Testing**. Disponível em: <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2017/armament/BakerTutoriaIA.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2018.

BASTOS, E. C. S. Uma realidade brasileira: foguetes e mísseis no Exército Brasileiro 1949 - 2012. **Da Cultura**, v. 20, n. 1, p. 18–29, 2012.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

BEN-BASAT, S.; GANY, A. Heat and mass transfer analysis for paraffin/nitrous oxide burning rate in hybrid propulsion. **Acta Astronautica**, v. 120, p. 121–128, 2016.

BEZERRA, M. A. *et al.* Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.

BINNEWIES, M.; MILKE, E. **Thermochemical Data of Elements and Compounds**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.

BÖHNLEIN-MAUSS, J.; KRÖBER, H. The REACH Impact on Gun Propellant Formulations. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 42, n. 1, p. 54–61, 2017.

BOROS, C.; KONECNÝ, P. Development of wax fuel grain for hybrid rocket motor. **Advances in Military Technology**, v. 4, n. 2, p. 5–11, 2009.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters**. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.

BRASKEM S.A. **Certificado de Qualidade PB608-PEBD Lote BAKBHF011E**. Piramidal Resinas Termoplásticas, 2018.

BRASKEM S.A. **Polyolefins - Products and Properties Catalogue**. Braskem

S.A., 2019a. Disponível em:

<https://www.braskem.com.br/portal/Principal/arquivos/docs/Propriedades.pdf>

BRASKEM S.A. Polietilenos de Baixa Densidade - Propriedades e

Aplicações. Disponível em: https://www.braskem.com.br/busca-de-produtos?utm_source=Site&utm_medium=Menu&utm_campaign=Busca-de-Produtos. Acesso em: 20 out. 2019b.

BRINCK, T. Introduction to Green Energetic Materials. In: BRINCK, T. (Ed.). . **Green Energetic Materials**. Chichester: John Wiley & Sons, 2014. p. 1–11.

BROOKFIELD ENGINEERING LABORATORIES. **Brookfield Dial Reading Viscometer - Operating Instructions - Manual Nr M00-151-H0612**. Brookfield Engineering Laboratories, [s.d.]. Disponível em: <https://www.brookfieldengineering.com/>

BUREAU OF NAVAL PERSONNEL. **Principles of Guided Missiles and Nuclear Weapons - NAVPERS 10784-A**. Washington: [s.n.]. Disponível em: <https://files.eric.ed.gov/fulltext/ED070581.pdf>.

CALLISTER JR., W. D. **Materials Science and Engineering**. 7th ed. York: John Wiley & Sons, 2007.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais - uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora, 2016.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CANTWELL, B.; KARABEYOGLU, A.; ALTMAN, D. Recent Advances in Hybrid Propulsion. **International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion**, v. 9, n. 4, p. 305–326, 2010.

CARDOSO, K. P. *et al.* Preparation of Paraffin-Based Solid Combustible for Hybrid Propulsion Rocket Motor. **Journal of Propulsion and Power**, v. 33, n. 2, p. 448–455, 2017.

CENTRO TECNOLÓGICO DO EXÉRCITO. **Míssil Superfície-Superfície 1.2 AC - Visão Geral**. Disponível em: <http://www.ctex.eb.mil.br/projetos-em-andamento/81-missil-superficie-superficie-1-2-ac-mss-1-2-ac#visão-geral>. Acesso em: 17 maio. 2018a.

CENTRO TECNOLÓGICO DO EXÉRCITO. **Míssil Superfície-Superfície 1.2 AC - Características Técnicas**. Disponível em: <http://www.ctex.eb.mil.br/projetos-em-andamento/81-missil-superficie-superficie-1-2-ac-mss-1-2-ac#características-técnicas>. Acesso em: 17 maio. 2018b.

CHANDLER, A. A. *et al.* Feasibility of a single port Hybrid Propulsion system for a Mars Ascent Vehicle. **Acta Astronautica**, v. 69, n. 11–12, p. 1066–1072, 2011.

CHEN, F.; WOLCOTT, M. Polyethylene/paraffin binary composites for phase change material energy storage in building: A morphology, thermal properties, and paraffin leakage study. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 137, p. 79–

85, 2015.

CHEN, F.; WOLCOTT, M. P. Miscibility studies of paraffin/polyethylene blends as form-stable phase change materials. **European Polymer Journal**, v. 52, n. 1, p. 44–52, 2014.

CHEN, S. *et al.* Innovative Methods to Enhance the Combustion Properties of Solid Fuels for Hybrid Rocket Propulsion. **Aerospace**, v. 6, n. 47, p. 21, 2019.

CHIAVERINI, M. Review of Solid-Fuel Regression Rate Behavior in Classical and Nonclassical Hybrid Rocket Motors. In: CHIAVERINI, M.; KUO, K. K. (Eds.). **Fundamentals of Hybrid Rocket Combustion and Propulsion - Volume 218 - Progress in Astronautics and Aeronautics**. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007. p. 37–125.

COMANDO LOGÍSTICO. **Portaria nº 016-COLOG - 15out2009 - Diretrizes MSS 1.2 AC**. Brasília: Secretaria-Geral do Exército, 2009.

CORNELL, J. A. **Experiments with Mixtures**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.

COSTA, F. D. S.; VIEIRA, R. Preliminary Analysis of Hybrid Rockets for Launching Nanosats into LEO. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 32, n. 4, p. 502–509, 2010.

COSTA, F. S. *et al.* **Study of Paraffin/H₂O₂ Hybrid Rockets for Launching Nanosats - AIAA 2008-4542**. AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 44. **Anais...**Hartford: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2008. Disponível em: <http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2008-4542>

COSTA, P. R. Mísseis Anticarro. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. XVII, n. 1, p. 73–79, 2000.

COTTOM, W. P. **Waxes**. Wiley-VCH GmbH, 2001. (Nota técnica).

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. DE. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 1, p. 01–13, 2003.

CREECH, M. *et al.* **3D Printer for Paraffin Based Hybrid Rocket Fuel Grains**. AIAA AEROSPACE SCIENCES MEETING, 53. **Anais...**2015.

DA CÁ, P. L. K. *et al.* An Optimized Hybrid Rocket Motor for the SARA Platform Reentry System. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 4, n. 3, p. 317–330, 2012.

DAVYDENKO, N. A. *et al.* Hybrid rocket engines: the benefits and prospects. **Aerospace Science and Technology**, v. 11, n. 1, p. 55–60, 2007.

DE PAOLI, M.-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. ed. [s.l.] Chemkeys, 2008.

DEAN, D. L. **Effects of Fuel formulation on Regression Performance in**

Hybrid Motors - AIAA 96-0648. AIAA AEROSPACE SCIENCES MEETING AND EXHIBIT, 34. **Anais...**Reno: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1996.

DEJAEGHER, B.; VANDER HEYDEN, Y. Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation, and analytical applications. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 56, n. 2, p. 141–158, 2011.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DESAIN, J. D. *et al.* **Tensile Tests of Paraffin Wax for Hybrid Rocket Fuel Grains** Aerospace Report No. ATR-2009(8268)-1. El Segundo: [s.n.].

EILERS, S. D.; WHITMORE, S. A. **Correlation of Hybrid Rocket Propellant Regression Measurements with Enthalpy-Balance Model Predictions - AIAA 2007-5349.** AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 43. **Anais...**Cincinnati: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007.

ELZAKI, B. I.; ZHANG, Y. J. Coating methods for surface modification of ammonium nitrate: A mini-review. **Materials**, v. 9, n. 7, p. 1–8, 2016.

ESCRITÓRIO DE PROJETOS DO EXÉRCITO BRASILEIRO. **SIATT e CAEx disparam o míssil anticarro MSS 1.2 AC na Marambaia.** Disponível em: <http://www.epex.eb.mil.br/index.php/ultimas-noticias/1215-siatt-e-caex-disparam-o-missil-anticarro-mss-1-2-ac-na-marambaia>. Acesso em: 3 set. 2018.

ESTADO-MAIOR DO EXÉRCITO. **PORTARIA Nº 086-EME -29set2008 - Aprova o Protótipo do MSS 1.2 AC.** Brasília: Secretaria-Geral do Exército, 2008.

EVANS, B. J.; KARABEYOGLU, A. M. **Development and Testing of SP7 Fuel for Mars Ascent Vehicle Application - AIAA 2017-4831.** AIAA/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE, 53. **Anais...**Atlanta: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2017. Disponível em: <https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2017-4831>

EXÉRCITO BRASILEIRO. **Plano Estratégico do Exército 2016- 2019/3ª Edição - Boletim Especial do Exército nº 6/2017.** Brasília: Secretaria-Geral do Exército, 2017.

FLEEMAN, E. L. **Tactical Missile Design - AIAA Education Series.** 2nd ed. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2006.

FORSYTH, J. W. **Enhancement of Volumetric Specific Impulse in HTPB / Ammonium Nitrate Mixed Hybrid Rocket Systems.** Logan: [s.n.].

FRANÇA JUNIOR, J. A.; GALDINO, J. F. Gestão de sistemas de material de emprego militar: o papel dos níveis de prontidão tecnológica. **Coleção Meira Mattos**, v. 13, n. 47, p. 155–176, 2019.

FREDERICK, JR., R. A. *et al.* **Regression Rates Study of Mixed Hybrid Propellants - AIAA 2005-3545.** AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 41. **Anais...**Tucson: American Institute of Aeronautics

and Astronautics, 2005. Disponível em: <http://arc.aiaa.org/doi/10.2514/1.14327>

FREDERICK, JR., R. A. *et al.* Regression Rates Study of Mixed Hybrid Propellants. **Journal of Propulsion and Power**, v. 23, n. 1, p. 175–180, 2007.

FREDERICK, R. A.; WHITEHEAD, J. J. Predicting Hybrid Propellant Regression Rate Using Response Surfaces. **Journal of Propulsion and Power**, v. 25, n. 3, p. 815–818, 2009.

FRYŠ, O. *et al.* Optimization of focused ultrasonic extraction of propellant components determined by gas chromatography/mass spectrometry. **Talanta**, v. 99, p. 316–322, 2012.

GAIA, E.; PESSANA, M. **Spartan Project Leaflet**. Spartan Consortium, 2012.

GALFETTI, L. *et al.* Experimental Investigation of Paraffin-Based Fuels for Hybrid Rocket Propulsion. **Progress in Propulsion Physics**, v. 4, p. 59–74, 2013.

GANY, A. Similarity and Scaling Effects in Hybrid Rocket Motors. In: CHIAVERINI, M.; KUO, K. K. (Eds.). **Fundamentals of Hybrid Rocket Combustion and Propulsion - Volume 218 - Progress in Astronautics and Aeronautics**. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007. p. 489–511.

GANY, A.; WEINSTEIN, A. Testing and Modeling Liquefying Fuel Combustion in Hybrid Propulsion. **Progress in Propulsion Physics**, v. 4, p. 99–112, 2013.

GENOVESE, A. *et al.* Crystallisation, melting, recrystallisation and polymorphism of n-eicosane for application as a phase change material. **Thermochimica Acta**, v. 443, n. 2, p. 235–244, 2006.

GERBAL, N. *et al.* **Formulation of a mechanically improved paraffin fuel**. EUROPEAN CONFERENCE FOR AEROSPACE SCIENCES (EUCASS), 5. **Anais...**European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS), 2013.

GOLLE, D. **Mensagens eletrônicas trocadas com Daniel.Golle@netsch.com entre Janeiro e Setembro/2019**, 2019.

GOMES, S. R. *et al.* Experimental study of polyurethane-based fuels with addition of paraffin and aluminum for hybrid rocket motors. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 5, n. 3, p. 279–286, 2013.

GOUVÊA, L. H.; VIEIRA, R.; COSTA, F. DE S. **H₂O₂ / Paraffin Hybrid Rockets for Launching Nanosats into LEO - CIT06-0913**. BRAZILIAN CONGRESS OF THERMAL SCIENCES AND ENGINEERING, 11. **Anais...**Curitiba: Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2006.

GUANAES, D.; BITTENCOURT, E. Propelentes sólidos : uma história ligada à evolução dos polímeros. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v. 25, n. 1, p. 71–80, 2008.

HAINES, P. J. **Thermal Methods of Analysis** - principles, applications and problems. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995.

HAINES, P. J. *et al.* **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002.

HAMINS, A.; BUNDY, M.; DILLON, S. E. Characterization of Candle Flames. **Journal of Fire Protection Engineering**, v. 15, n. 4, p. 265–285, 2005.

HEISTER, S. D.; WERNIMONT, E. J. Hydrogen Peroxide, Hydroxyl Ammonium Nitrate, and Other Storable Oxidizers. In: CHIAVERINI, M. J.; KUO, K. K. (Eds.). **Fundamentals of Hybrid Rocket Combustion and Propulsion - Volume 218 - Progress in Astronautics and Aeronautics**. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007. p. 457–487.

HITT, M. A.; FREDERICK JR., R. A. **Survey of Previous and Recent Enhancements of Hybrid Rocket Motor Regression Rates - AIAA 2017-4969**. AIAA/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE, 53. **Anais...**Atlanta: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2017. Disponível em: <https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2017-4969>

HOWELL, E. **Facts About SpaceX's Falcon Heavy Rocket**. Disponível em: <https://www.space.com/39779-falcon-heavy-facts.html>. Acesso em: 10 set. 2018.

HU, S.; GUANJIE, W.; RASHID, N. F. Performance Analysis of Paraffin Fuels for Hybrid Rocket Engines - Part VI, Hybrid Rocket Propulsion. In: DELUCA, L. T. *et al.* (Eds.). **Chemical Rocket Propulsion** - a comprehensive survey of energetic materials. [s.l.] Springer Aerospace Technology, 2017. p. 605–625.

ISHIGAKI, T.; NAKAGAWA, I. **Study on Wax Fuel for Hybrid Rockets - AIAA 2017-4827**. AIAA/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE, 53. **Anais...**Atlanta: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2017. Disponível em: <https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2017-4827>

ISLAND PYROCHEMICAL INDUSTRIES. **IPI PRODUCT SPECIFICATION PSAN (Phase Stabilized Ammonium Nitrate)**. Disponível em: <http://www.islandpyrochemical.com/psan-phase-stabilized-ammonium-nitrate/>. Acesso em: 8 maio. 2018.

JENS, E. T. *et al.* **Design of Interplanetary Hybrid CubeSat and SmallSat Propulsion Systems**. AIAA PROPULSION AND ENERGY FORUM - 2018 JOINT PROPULSION CONFERENCE. **Anais...**Cincinnati: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2018.

JENS, E. T.; CANTWELL, B. J.; HUBBARD, G. S. Hybrid rocket propulsion systems for outer planet exploration missions. **Acta Astronautica**, v. 128, 2016.

JOS, J.; MATHEW, S. Ammonium Nitrate as an Eco-Friendly Oxidizer for Composite Solid Propellants: promises and challenges. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 42, n. 6, p. 470–498, 2017.

KARABEYOGLU, A. *et al.* Scale-Up Tests of High Regression Rate Paraffin-Based Hybrid Rocket Fuels. **Journal of Propulsion and Power**, v. 20, n. 6, p. 1037–1045, 2004.

KARABEYOGLU, A. **Hybrid Rocket Propulsion for Future Space Launch Aero / Astro 50 th Year Anniversary**, 2008.

KARABEYOGLU, A. *et al.* **High Performance Hybrid Upper Stage Motor - AIAA 2011-6025**. AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 47. **Anais...**San Diego: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2011.

KARABEYOGLU, A. **SPG Media Briefing on Hybrid Propulsion**. Space Propulsion Group, 2012a.

KARABEYOGLU, A. **Hybrid Rocket Propulsion Design Issues**. Stanford, 2012b.

KARABEYOGLU, A. **Hybrid Rocket Propulsion Fundamentals**. Stanford, 2012c.

KARABEYOGLU, A. Performance Additives for Hybrid Rockets - Part II, New Ingredients for Chemical Propulsion. In: DELUCA, L. T. *et al.* (Eds.). **Chemical Rocket Propulsion - A Comprehensive Survey of Energetic Materials**. [s.l.] Springer Aerospace Technology, 2017. p. 139–163.

KARABEYOGLU, M. A.; ALTMAN, D.; CANTWELL, B. J. Combustion of Liquefying Hybrid Propellants: Part 1, General Theory. **Journal of Propulsion and Power**, v. 18, n. 3, p. 610–620, 2002.

KARABEYOGLU, M. A.; CANTWELL, B. J. Combustion of Liquefying Hybrid Propellants: Part 2, Stability of Liquid Films. **Journal of Propulsion and Power**, v. 18, n. 3, p. 621–630, 2002.

KARABEYOGLU, M. A.; CANTWELL, B. J.; ALTMAN, D. **Development and Testing of Paraffin-Based Hybrid Rocket Fuels - AIAA 2001-4503**. AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE AND EXHIBIT, 37. **Anais...**Salt Lake City: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2001. Disponível em: <http://www.d.umn.edu/~rrosandi/Hybrids/Combustion/AIAA2001-4503.pdf>

KILIC, S. *et al.* **Modeling the Slump Characteristics of the Hydrocarbon-Based Hybrid Rocket Fuels - AIAA 2003-4461**. AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE AND EXHIBIT, 39. **Anais...**Huntsville: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2003. Disponível em: <http://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2003-4461>

KIM, S. *et al.* **Effect of Paraffin-LDPE Blended Fuel on the Hybrid Rocket Motor - AIAA 2010-7031**. AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 46. **Anais...**Nashville: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010. Disponível em: <http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2010-7031>

KIM, S. *et al.* Evaluation of Paraffin–Polyethylene Blends as Novel Solid Fuel for Hybrid Rockets. **Journal of Propulsion and Power**, v. 31, n. 6, p. 1750–1760, 2015.

KIM, S.; MOON, H.; KIM, J. Thermal characterizations of the paraffin wax/low density polyethylene blends as a solid fuel. **Thermochimica Acta**, v. 613, p. 9–16, 2015.

KNOX, L. R.; MOSER, M. D.; FREDERICK, R. A. **Mixed Hybrid Propellants - AIAA 2003-4745**. AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE

AND EXHIBIT, 39. **Anais...**Huntsville: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2003.

KOBALD, M. *et al.* Viscosity and Regression Rate of Liquefying Hybrid Rocket Fuels. **Journal of Propulsion and Power**, v. 33, n. 5, p. 1245–1251, 2017.

KOBALD, M. *et al.* Hybrid Experimental Rocket Stuttgart : a low-cost technology demonstrator. **Journal of Spacecraft and Rockets**, v. 55, n. 2, p. 484–500, 2018.

KOBALD, M.; VERRI, I.; SCHLECHTRIEM, S. Theoretical and experimental analysis of liquid layer instability in hybrid rocket engines. **CEAS Space Journal**, v. 7, n. 1, p. 11–22, 2015.

KRUPA, I.; LUYT, A. . Thermal and mechanical properties of extruded LLDPE/wax blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, n. 1, p. 157–161, 2001a.

KRUPA, I.; LUYT, A. S. Thermal properties of polypropylene/wax blends. **Thermochimica Acta**, v. 372, n. 1–2, p. 137–141, 2001b.

KRUPA, I.; MIKOVÁ, G.; LUYT, A. S. Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 11, p. 4695–4705, 2007.

KUBOTA, N. Combustion of Double-Base Propellants. In: **Propellants and Explosives - Thermochemical Aspects of Combustion**. Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2002a. p. 123–155.

KUBOTA, N. Combustion of Composite Propellants. In: **Propellants and Explosives - Thermochemical Aspects of Combustion**. Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2002b. p. 157–197.

KUBOTA, N. Energetics of Propellants and Explosives. In: **Propellants and Explosives - Thermochemical Aspects of Combustion**. Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2002c. p. 59–98.

KUBOTA, N. Combustion of Crystalline and Polymeric Materials. In: **Propellants and Explosives - Thermochemical Aspects of Combustion**. Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2002d. p. 99–121.

KUBOTA, N. Combustion Wave Propagation. In: **Propellants and Explosives - Thermochemical Aspects of Combustion**. Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2002e. p. 31–57.

KUMAR, P. Advances in phase stabilization techniques of AN using KDN and other chemical compounds for preparing green oxidizers. **Defence Technology**, 2019.

KUO, K. K.; CHIAVERINI, M. Challenges of Hybrid Rocket Propulsion in the 21st Century. In: CHIAVERINI, M.; KUO, K. K. (Eds.). **Fundamentals of Hybrid Rocket Combustion and Propulsion - Volume 218 - Progress in Astronautics and Aeronautics**. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007. p. 593–638.

LECCESE, G.; CAVALLINI, E.; PIZZARELLI, M. **State of Art and Current**

Challenges of the Paraffin-Based Hybrid Rocket Technology. AIAA PROPULSION AND ENERGY 2019 FORUM. **Anais...**Indianapolis: 2019.

LEE, D.; LEE, C. Hybrid Gas Generator for a Staged Hybrid Rocket Engine. **Journal of Propulsion and Power**, v. 33, n. 1, p. 204–212, 2017a.

LEE, D.; LEE, C. Fuel-Rich Combustion with Ammonium Perchlorate Addition in a Staged Hybrid Rocket Engine. **Journal of Propulsion and Power**, v. 33, n. 6, p. 1–8, 2017b.

LIN, E. K.; CHOQUETTE, S. J. **Certificate of Analysis - NIST Standard Reference Material 1473c - Low Density Polyethylene Resin.** Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2016.

LOCKHEED MARTIN CORPORATION. **Javelin - Fire-and-Forget Multi-Purpose Combat System.** Lockheed Martin Corporation, 2006. Disponível em: <https://www.lockheedmartin.com/en-us/products/javelin.html>

LOCKHEED MARTIN CORPORATION. **mfc-javelin-photo-05-h.** Disponível em: <https://www.lockheedmartin.com/en-us/products/javelin.html>. Acesso em: 20 jul. 2018.

LOHNER, K. *et al.* **Fuel Regression Rate Characterization Using a Laboratory Scale Nitrous Oxide Hybrid Propulsion System - AIAA 2006-4671.** AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE & EXHIBIT, 42. **Anais...**Sacramento: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2006.

LUYT, A. S.; KRUPA, I. PE/Wax blends: interesting observations. **Macromolecular Symposia**, v. 178, p. 109–116, 2002.

LUYT, A. S.; KRUPA, I. Thermal behaviour of low and high molecular weight paraffin waxes used for designing phase change materials. **Thermochimica Acta**, v. 467, n. 1–2, p. 117–120, 2008.

MARK, J. E. **Polymer Data Handbook.** [s.l.] Oxford University Press, 1999.

MAZZETTI, A.; MEROTTO, L.; PINARELLO, G. Paraffin-based hybrid rocket engines applications: a review and a market perspective. **Acta Astronautica**, v. 126, p. 286–297, 2016.

MCBRIDE, B. J.; GORDON, S. **Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications: II-User Manual and Program Description.** NASA Reference Publication 1311. [s.l.: s.n.].

MCCULLEY, J. M. **Design and Testing of Digitally Manufactured Paraffin Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Hybrid Rocket Motors.** 2012. 82 p. Master of Science Dissertation (Aerospace Engineering) - Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Utah State University, Utah, 2012.

MCKNIGHT, B. R. *et al.* **Design and Testing of an Additively Manufactured Advanced Hybrid Rocket Motor Propulsion Unit for CubeSats (PUC) - AIAA 2015-4036.** AIAA/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE, 51. **Anais...**Orlando: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2015. Disponível em: <http://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2015-4036>

MENGU, D.; KUMAR, R. Development of EVA-SEBS based wax fuel for hybrid rocket applications. **Acta Astronautica**, v. 152, n. April, p. 325–334, 2018.

MERCK KGAA. **Certificate of Analysis 1.01188.1000 - Ammonium Nitrate Batch AM 1232888**, 2017.

MERCK S/A. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ - Ácido esteárico**. Cotia: Merck S/A, 2017.

MEYER, R.; KÖHLER, J.; HOMBURG, A. **Explosives**. 6th ed. Weinheim: Wiley-VCH & Co. KGaA, 2007.

MIYATA, K.; FREDERICK, R. A. **Ammonium nitrate-based solid fuel gas generator for gas hybrid rockets - AIAA 96-3254**. AIAA, ASME, SAE AND ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE AND EXHIBIT, 32. **Anais...**Lake Buena Vista: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1996.

MOLEFI, J. A.; LUYT, A. S.; KRUPA, I. Comparison of LDPE, LLDPE and HDPE as matrices for phase change materials based on a soft Fischer-Tropsch paraffin wax. **Thermochimica Acta**, v. 500, n. 1–2, p. 88–92, 2010.

MTSHALI, T. N.; KRUPA, I.; LUYT, A. S. The effect of cross-linking on the thermal properties of LDPE/wax blends. **Thermochimica Acta**, v. 380, n. 1, p. 47–54, 2001.

NAKAGAWA, I.; HIKONE, S. Study on the Regression Rate of Paraffin-Based Hybrid Rocket Fuels. **Journal of Propulsion and Power**, v. 27, n. 6, p. 1276–1279, 2011.

NEIVA, R. Q. **Técnica de Otimização Aplicada em Projeto Conceitual de Mísseis Táticos**. 2016. 325 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Mecânicas) - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos - Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2010.

NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH. **Chemical Behavior of Pt, Al₂O₃ and Graphite Crucibles and Sensors**, [s.d.].

NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH. **Simultaneous TG-DTA/DSC Apparatus STA 449 F3 Jupiter® - Operating Instructions**. Netzsch-Gerätebau GmbH, 2012a. Disponível em: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com>

NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH. **STA449 F1 & F3 Software Manual - Temperature and Sensitivity Calibration**. Netzsch-Gerätebau GmbH, 2012b.

NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH. **Baselines and their usage in calorimetry (DSC)**. Netzsch-Gerätebau GmbH, 2012c. Disponível em: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/>

NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH. **Evaluation: Peak Area (Heat flow)**. Netzsch-Gerätebau GmbH, 2012d. Disponível em: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/>

NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH. **Dynamic-Mechanical Analyser DMA 242E - Operating Instructions**. Netzsch-Gerätebau GmbH, 2013a. Disponível em: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com>

NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH. **Measurement Settings - TMA mode**. Netzsch-Gerätebau GmbH, 2013b.

NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH. **Technical Alpha Values**. Netzsch-Gerätebau GmbH, 2013c. Disponível em: <http://www.netzsch-thermal-analysis.com>

NETZSCH-GERÄTEBAU GMBH. **Medições em modo TMA com DMA**. Netzsch-Gerätebau GmbH, 2019.

OKNINSKI, A. On use of hybrid rocket propulsion for suborbital vehicles. **Acta Astronautica**, v. 145, p. 1–10, 2018.

OLABISI, O. Polyolefins. In: **Handbook of Thermoplastics**. 2nd ed. [s.l.] Taylor & Francis Group, 2016. p. 1–53.

PAL, Y.; KUMAR, K. H.; LI, Y. H. Ballistic and mechanical characteristics of paraffin-based solid fuels. **CEAS Space Journal**, v. 11, n. 3, p. 317–327, 2019.

PAL, Y.; KUMAR, V. R. Physical and Ballistic Characterization of Aluminum-Loaded Paraffin Hybrid Rocket Fuels. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 9, p. 10133–10143, 2017a.

PAL, Y.; KUMAR, V. R. Thermal decomposition study of paraffin based hybrid rocket fuel containing Aluminum and Boron additives. **Thermochemica Acta**, v. 655, n. March, p. 63–75, 2017b.

PARISSENTI, G. *et al.* **Throttleable hybrid engine for planetary soft landing**. EUROPEAN CONFERENCE FOR AEROSPACE SCIENCES (EUCASS), 4. **Anais...** Saint Petersburg: European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS), 2011.

PASTRONE, D. Approaches to low fuel regression rate in hybrid rocket engines. **International Journal of Aerospace Engineering**, v. 2012, n. ii, p. 1–13, 2012.

PATERNILI, W. C. *et al.* Efeito da Concentração do Catalisador Acetilacetato Férrico na Cura de Poliuretano à Base de Polibutadieno Líquido Hidroxilado (PBLH) e Diisocianato de Isoforona (IPDI). **Química Nova**, v. 25, n. 2, p. 221–225, 2002.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. (Eds.). **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8th ed.[s.l.]: McGraw-Hill, 2008.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - FISPQ BR754 - Parabrax 120/125-6**. Rio de Janeiro: Petrobras Distribuidora S.A., 2017a.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - FISPQ BR616 - Parabrax 140/145-2**. Rio de Janeiro: Petrobras Distribuidora S.A., 2017b.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - FISPQ BR713 - Parabrax 170/190-2**. Rio de Janeiro: Petrobras Distribuidora S.A., 2017c.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha Técnica Parabrax 120/125-6**. Rio de Janeiro: Petrobras Distribuidora S.A., 2017d.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha Técnica Parabrax 140/145-2**. Rio de Janeiro: Petrobras Distribuidora S.A., 2017e.

PETROBRAS DISTRIBUIDORA S.A. **Ficha Técnica Parabrax 170/190-2**. Rio de Janeiro: Petrobras Distribuidora S.A., 2017f.

PIKE, J. **AQM-81 Firebolt**. Disponível em: <https://www.globalsecurity.org/military/systems/munitions/aqm-81.htm>. Acesso em: 20 set. 2018.

PISCITELLI, F. *et al.* **Microcrystalline paraffin wax as fuel for Hybrid Rocket Engine**. EUROPEAN CONFERENCE FOR AERONAUTICS AND SPACE SCIENCES (EUCASS), 6. **Anais...**Kraków: European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS), 2015.

QUADROS, F. D. A.; LACAVA, P. T. Swirl Injection of Gaseous Oxygen in a Lab-Scale Paraffin Hybrid Rocket Motor. **Journal of Propulsion and Power**, v. 35, n. 5, p. 896–905, 2019.

RABINOVITCH, J. *et al.* **Characterization of PolyMethylMethAcrylate as a Fuel for Hybrid Rocket Motors**. AIAA PROPULSION AND ENERGY FORUM - 2018 JOINT PROPULSION CONFERENCE. **Anais...**Cincinnati: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2018. Disponível em: <https://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2018-4530>

RAJAGANESH, S. **Phase Change Materials in Active Sportswear**. Disponível em: <https://www.slideshare.net/ShaminiGanesh/phase-change-materials-in-sportswear>. Acesso em: 12 jun. 2018.

RISHA, G. A. *et al.* Metals, Energetic Additives, and Special Binders Used in Solid Fuels for Hybrid Rockets. In: CHIAVERINI, M. J.; KUO, K. K. (Eds.). **Fundamentals of Hybrid Rocket Combustion and Propulsion - Volume 218 - Progress in Astronautics and Aeronautics**. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007. p. 413–456.

ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. Índice de Fluidez : Uma Variável de Controle de Processos de Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa. **Polímeros:Ciência e Tecnologia**, v. 4, n. Jul/Set, p. 33–37, 1994.

RODRIGUES, D. M. *et al.* **Utilização da Otimização Multiobjetivo em Problemas de Delineamento de Experimentos Com Múltiplas Respostas**. SIMPÓSIO BRASILEIRO DE PESQUISA OPERACIONAL, 47. **Anais...**Porto de Galinhas: Sociedade Brasileira de Pesquisa Operacional, 2015. Disponível em: <http://www.sbpo2015.iltc.br/pdf/141811.pdf>

SACCONE, G. *et al.* **Manufacturing Processes of Paraffin Grains as Fuel for**

Hybrid Rocket Engines - AIAA 2015-4039. AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE, 51. **Anais...**Orlando: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2015.

SALVADOR, C. A. V.; NETTO, D. B.; COSTA, F. D. S. **Production and Testing of Paraffin Grains for Hybrid Rockets.** INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 19. COBEM 2007. **Anais...**Brasília: Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas, 2007.

SANTOS, L. M. C. *et al.* **Regression Rate Studies of a Paraffin-Based Hybrid.** INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING, 18. COBEM 2005. **Anais...**Ouro Preto: Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas, 2005.

SANTOS, L. M. C. *et al.* Experimental investigation of a paraffin based hybrid rocket. **Thermal Engineering**, v. 5, n. 1, p. 8–12, 2006.

SINHA, Y. K.; SRIDHAR, B. T. N.; KISHNAKUMAR, R. Study of Thermo-Mechanical Properties of HTPB–Paraffin Solid Fuel. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 41, n. 11, p. 4683–4690, 2016.

SISI, S.; GANY, A. Combustion of plain and reinforced paraffin with nitrous oxide. **International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion**, v. 14, n. 4, p. 331–345, 2015.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentals of Analytical Chemistry.** 8th ed. Belmont: Thomson Brooks/Cole, 2004.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C.; SNYDER, S. **Organic Chemistry.** 11th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2013.

SPACE X. **Falcon Heavy Merlin Engines.** Disponível em: <https://www.spacex.com/news/2013/04/12/falcon-heavy-merlin-engines>. Acesso em: 8 ago. 2018.

SPACE X. **The World 's Most Powerful Rocket.** Disponível em: <https://www.spacex.com/falcon-heavy>. Acesso em: 31 ago. 2018.

SPEIGHT, J. G. **Lange's Handbook of Chemistry.** 16th ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

STOBER, K. J. *et al.* **An Investigation of the Centrifugal Casting of Paraffin Wax on Earth and in Microgravity.** AIAA PROPULSION AND ENERGY 2019 FORUM. **Anais...**Indianapolis: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2019.

SUTTON, G. P.; BIBLARZ, O. **Rocket Propulsion Elements.** 9th ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.

TANG, Y. *et al.* Mechanical Modifications of Paraffin-based Fuels and the Effects on Combustion Performance. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 42, n. 11, p. 1268–1277, 2017.

TANG, Y. *et al.* A novel polyethylene particles/paraffin-based self-disintegration

fuel for hybrid rocket propulsion. **International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion**, v. 17, n. 3, p. 205–216, 2018.

TANIGUCHI, H. **Contribuição ao Projeto Estrutural de Cilindros em Compósitos para Armazenamento de Oxigênio sob Alta Pressão**. 2008. 204 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

TAYLOR, J. K. **Quality Assurance of Chemical Measurements**. Boca Raton: CRC Press, 1987.

TEIPEL, U. **Energetic Materials - Particle Processing and Characterization**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.

THALES ALENIA SPACE ITALIA SPA. **Final Report Summary - SPARTAN (SPACE exploration Research for Throttleable Advanced eNginE)**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: https://cordis.europa.eu/result/rcn/168312_en.html.

TOMKINS, R. **40,000th Javelin anti-armor missile produced**. Disponível em: <https://www.upi.com/Defense-News/2014/12/08/40000th-Javelin-anti-armor-missile-produced/3931418050063/print>. Acesso em: 20 jul. 2018.

TRACHE, D. *et al.* Recent advances in new oxidizers for solid rocket propulsion. **Green Chemistry**, v. 19, n. 20, p. 4711–4736, 2017.

URNS, S. R. **Introdução à Combustão** - conceitos e aplicações. 3. ed. Porto Alegre: AMGH Editora, 2013.

UNITED STATES ARMY INFANTRY SCHOOL. **Javelin— Close Combat Missile System, Medium - Field Manual FM 3-22.37**. Washington: US Army Training and Doctrine Command, 2008. Disponível em: <https://fas.org/irp/doddir/army/fm3-22-37.pdf>

UNITED STATES OF AMERICA DEPARTMENT OF DEFENSE. **MIL-STD-286C W/Change 2 - MILITARY STANDARD - PROPELLANTS, SOLID: SAMPLING, EXAMINATION AND TESTING**. Washington: United States of America Department of Defense, 2010.

UNITED STATES OF AMERICA DEPARTMENT OF DEFENSE. **MIL-STD-2105D - HAZARD ASSESSMENT TESTS FOR NON-NUCLEAR MUNITIONS**. Washington: United States of America Department of Defense, 2011. Disponível em: <http://www.everyspec.com>

UNITED STATES OF AMERICA DEPARTMENT OF THE ARMY. **Military Explosives - Technical Manual TM9-1300-214**. Washington: United States Department of the Army, 1984.

VEALE, K. *et al.* A review of the performance and structural considerations of paraffin wax hybrid rocket fuels with additives. **Acta Astronautica**, v. 141, n. September, p. 196–208, 2017.

VEALE, K. *et al.* The structural properties of paraffin wax based hybrid rocket fuels with aluminium particles. **Acta Astronautica**, v. 151, n. June, p. 864–873, 2018.

VEALE, K. L.; BROOKS, M. J.; DA LA BEAUJARDIERE, J. P. **Structural Performance of Large Scale Paraffin Wax Based Fuel Grains - AIAA 2015-3942**. AIAA/SAE/ASME JOINT PROPULSION CONFERENCE, 51.

Anais...Orlando: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2015.
Disponível em: <http://arc.aiaa.org/doi/10.2514/6.2015-3942>

VICKLAND, C. W. **Experimental Investigation of Prepackaged Hybrid Propulsion Systems - Technical Report AFRPL-TR-66-268**. Edwards: Air Force Rocket Propulsion Laboratory, 1967.

VISWANATH, D. S. *et al.* **Viscosity of Liquids**. [s.l.] Springer International Publishing, 2007.

VOGELSANGER, B. Chemical Stability, Compatibility and Shelf Life of Explosives. **CHIMIA**, v. 58, n. 6, p. 401–408, 2004.

WEINSTEIN, A.; GANY, A. Investigation of paraffin-based fuels in hybrid combustors. **International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion**, v. 10, n. 4, p. 277–296, 2011.

WERNIMONT, E. J.; HEISTER, S. D. Combustion Experiments in Hydrogen Peroxide / Polyethylene Hybrid Rocket with Catalytic Ignition. **Journal of Propulsion and Power**, v. 16, n. 2, p. 318–326, 2000.

WHITMORE, S. A.; MERKLEY, S. Radiation heating effects on oxidizer-to-fuel ratio of additively manufactured hybrid rocket fuels. **Journal of Propulsion and Power**, v. 35, n. 4, p. 863–878, 2019.

WINTERS, I. D. **The Rheological and Structural Properties of Blends of Polyethylene With Paraffin Wax**. 2012. 174 p. Ph.D. Thesis (Polymer Engineering) - Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2012.

WRIGHT, P. H. **Introduction to Engineering**. 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2002.

YARA BRASIL FERTILIZANTES S.A. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - YARATERA KRISTA K 12 00 46 1,6S**. Yara Brasil Fertilizantes S.A., 2018.

YAWS, C. L. **Chemical Properties Handbook**. New York: McGraw-Hill, 1999.