



## Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Síntese de *binders* poliuretânicos para aplicação em formulações de propelente sólido a partir de óleo de mamona *in natura*.  
Bolsista: Rodrigo Alexander de Oliveira Castro  
Orientador (a): Luciene Dias Villar  
Período a que se refere o relatório: março de 2017 a julho de 2017

### Resumo

Este projeto tem como finalidade estudar a síntese de um *binder* poliuretânico a partir do óleo de mamona (OM) utilizando o diisocianato de tolueno (TDI) como agente de cura e o 1,4 butanodiol (BDO) como extensor de cadeia. Foram avaliadas as propriedades físico-químicas e mecânicas dos *binders* obtidos, por meio de um planejamento fatorial completo. Os resultados foram comparados com *binders* produzidos com diisocianato de isoforona (IPDI), em um estudo anterior. As propriedades mecânicas avaliadas foram alongamento e tensão de ruptura, dureza e módulo de Young. As propriedades físico-químicas foram grau de inchamento e densidade de ligações cruzadas. De modo geral, com o uso de TDI foram obtidos *binders* mais rígidos, com maior densidade de ligações cruzadas e menor alongamento em comparação aos *binders* utilizando IPDI.

### 1. Introdução

O motor-foguete é impulsionado pela alta pressurização decorrente da geração de gases na reação de combustão, sendo a variação de temperatura dessa reação entre 1000 e 3500 K. Como combustível utiliza-se o propelente, podendo ser encontrado na forma líquida ou sólida, variando conforme a tecnologia empregada no motor-foguete. [1, 2]

Na propulsão sólida, a matriz elastomérica ou *binder* promove uma maior proteção mecânica e térmica resultante de diversas situações impostas ao grão-propelente que foi aglomerado por essa matriz. [3] O *binder* consiste na reação entre um polioliol e um isocianato, formando o

poliuretano. Atualmente, o PBLH (polibutadieno líquido hidroxilado) representa o polioliol mais utilizado na produção de *binders* poliuretânicos, por apresentar uma maior resistência térmica, resistência à hidrólise e as ramificações presentes em sua cadeia lhe conferirem uma maior funcionalidade. [4]

Com a descontinuidade da produção do PBLH em território nacional e visando recorrer a fontes mais acessíveis, o óleo de mamona (OM) tornou-se uma alternativa à substituição parcial do PBLH. Esse óleo também é conhecido como óleo de rícino, uma vez que em sua composição, grande parte dos triglicerídeos é derivada do ácido ricinoleico. [4] Para que o uso do OM como substituto parcial do PBLH torne-se viável, no entanto, o uso de um extensor de cadeia se faz necessário decorrente da maior rigidez atribuída ao *binder* pela cadeia mais curta do OM, comparativamente ao PBLH.

O uso do diisocianato de tolueno (TDI) como agente de cura no processo de síntese do *binder*, tendo o OM como polioliol, representa uma continuidade do trabalho anterior que avalia diferentes isocianatos, com vistas à obtenção de propriedades mecânicas adequadas, principalmente, elevado alongamento e menor rigidez, de modo a que o grão-propelente acomode as solicitações mecânicas que ocorrem durante a ignição e o voo sem a formação de trincas ou outros defeitos. Sendo assim, nessa etapa do projeto, foram avaliadas as propriedades mecânicas e físico-químicas da matriz obtida com OM, TDI e 1,4 butanodiol (BDO) como extensor de cadeia, as quais foram comparadas com resultados obtidos anteriormente [5] para o *binder* produzido com diisocianato de isoforona (IPDI).

## 2. Materiais e métodos

Para o processo de síntese do *binder* poliuretânico foi utilizado óleo de mamona (OM) como polioliol; 1,4 butanodiol (BDO) como extensor de cadeia; diisocianato de tolueno (TDI) como agente de cura aromático e; dibutil dilaurato de estanho (DBTDL) como catalisador de cura.

### 2.1 Formulação do poliuretano

Para preparação das formulações de poliuretano foi utilizado um delineamento fatorial completo, com dois níveis e com ponto central em triplicata, totalizando sete ensaios. A

ordem de preparação dos poliuretanos foi randomizada por meio do *software* Minitab® 17. Os fatores investigados foram a razão molar (R) entre o grupo NCO do isocianato e a hidroxila presente no OM e no BDO (Equação 1), e a relação mássica entre BDO e OM, conforme os valores apresentados na Tabela 1.

$$R = \frac{[NCO]}{[OH]} = \frac{m_{TDI} \times I_{NCO_{TDI}}}{m_{OM} I_{OH_{OM}} + m_{BDO} I_{OH_{BDO}}} \quad (1)$$

em que, R equivale à razão molar,  $m_{TDI}$ ,  $m_{BDO}$  e  $m_{OM}$  às massas de TDI, BDO e OM, respectivamente;  $I_{OH}$  e  $I_{NCO}$  aos índices de hidroxila e de NCO, respectivamente.

Tabela 1. Fatores e níveis aplicados no delineamento fatorial completo.

Fator	Nível		
	-1	0	+1
NCO/OH, $x_1$	0,85	0,925	1,00
BDO:OM, $x_2$	0	0,06	0,12

## 2.2 Preparação do poliuretano

Os reagentes foram secos em estufa a vácuo por, aproximadamente, 72 horas. Para a síntese dos *binders* poliuretânicos, foi utilizado um misturador a vácuo, ao qual se adicionou o OM e o BDO, obedecendo a relação estequiométrica do fator  $x_2$ . Posteriormente, foi adicionado o isocianato (TDI), cuja massa foi determinada pela Equação 1 ( $x_1$ ). O produto obtido foi vertido em uma matriz em forma de disco, com 190 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, e em um corpo de prova (cdp) de dureza, com 50 mm de diâmetro e 7 mm de espessura. A cura foi realizada a 50°C por uma semana. Retirou-se periodicamente o cdp de dureza da estufa para acompanhamento da cura por meio de medida da dureza Shore A.

## 2.3 Inchamento em solvente

Para o ensaio de inchamento utilizou-se como solvente o clorofórmio ( $CHCl_3$ ), uma vez que a interação poliuretano/clorofórmio, estabelecida pelo parâmetro de Flory-Huggins, é bastante favorável. Foram preparados cinco cdp com massa de  $(0,25 \pm 0,05)$  g, os quais foram colocados em frascos separados sob uma tela de metal, garantindo sua total submersão no  $CHCl_3$ , sendo mantidos durante uma semana em ambiente escuro, sob agitação periódica.

Os cdp foram retirados dos frascos e imediatamente pesados observando a diminuição da massa desde 30 até 180 s. A extrapolação dos dados para  $t=0$  permitiu determinar a massa de gel inchado ( $m_{1,2}$ ). Posteriormente, os cdp foram colocados em capela para completar a evaporação do solvente, obtendo-se a massa do gel seco ( $m_2$ ). O grau de inchamento ( $Q$ ) foi obtido por intermédio da Equação 2:

$$Q = 1 + \frac{m_2}{m_1} \left( \frac{m_{1,2} - m_2}{m_2} \right) = \frac{1}{v_2} \quad (2)$$

em que,  $m_1$  e  $m_2$  representam a densidade do solvente e do gel seco, respectivamente;  $m_{1,2}$ , massa do gel inchado;  $m_2$ , massa do gel seco;  $v_2$ , fração volumétrica do gel.

Em seguida, determinou-se  $M_c$  e  $\chi_e$  por meio das Equações 3 e 4, respectivamente.

$$M_c = - \left( \frac{V_1 (v_2^{1/3} - v_2/2)}{\ln(1 - v_2) + v_2 + v_2^2} \right) \quad (3)$$

$$\chi_e = \frac{\rho_2}{M_c} \quad (4)$$

em que,  $M_c$  corresponde à massa molecular média entre ligações cruzadas;  $V_1$  ao volume molar do solvente;  $\chi_e$  ao parâmetro de interação Florry-Huggins, neste caso 0,228 [6] e,  $\rho_2$  à densidade de ligações cruzadas.

## 2.4 Propriedades Mecânicas

A partir da realização do ensaio mecânico de tração foram obtidas as propriedades tensão e alongamento na ruptura, bem como o módulo de Young. O ensaio ocorreu na máquina de ensaio universal (ZWICK 1474), de acordo com a norma STANAG 4506-00. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente, com velocidade de 500 mm/min. Para cada formulação foram ensaiados cinco cdp com dimensões definidas pela norma ASTM 412 modelo C.

## 3. Resultados

Os ensaios de tração e de inchamento em solvente permitiram a obtenção dos dados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores das propriedades mecânicas e físico-químicas.

Ensaio	Fatores		Propriedades Mecânicas				Propriedades físico-químicas	
	$x_1$	$x_2$	$\sigma_{rup}$ (MPa)	$\epsilon_{rup}$ (%)	E (MPa)	Dureza (Shore A)	Q (adim.)	$v_e \times 10^{-4}$ (mol/ml)
1 (5°)	-1	-1	0,78 ± 0,10	140 ± 18	0,87 ± 0,15	36 ± 1	6,39 ± 0,02	2,17 ± 0,01
2 (2°)	-1	+1	0,72 ± 0,16	566 ± 39	0,49 ± 0,05	17 ± 1	19,32 ± 1,54	0,28 ± 0,04
3 (3°)	+1	-1	10,40 ± 1,46	238 ± 8	4,28 ± 0,16	72 ± 1	3,89 ± 0,02	6,08 ± 0,07
4 (7°)	+1	+1	1,54 ± 0,28	93 ± 21	2,40 ± 0,05	48 ± 1	3,47 ± 0,11	7,84 ± 0,56
5 (1°)	0	0	2,17 ± 0,27	260 ± 16	1,29 ± 0,01	36 ± 1	5,09 ± 0,14	3,44 ± 0,20
6 (4°)	0	0	1,99 ± 0,39	241 ± 24	1,28 ± 0,03	36 ± 1	5,31 ± 0,02	3,15 ± 0,03
7 (6°)	0	0	2,30 ± 0,73	240 ± 42	1,44 ± 0,09	36 ± 1	5,20 ± 0,04	3,29 ± 0,05

A ordem cronológica de preparação das formulações está indicada entre parênteses. Os dados de  $\sigma_{rup}$  e  $\epsilon_{rup}$  correspondem à tensão e alongamento na ruptura, respectivamente. O módulo de Young ou módulo de elasticidade é representado por E. A medida de dureza é dada em Shore A. As propriedades físico-químicas apresentadas são o grau de inchamento (Q), adimensional; e a densidade de ligações cruzadas ( $v_e$ ).

Na Figura 1 são apresentados os gráficos de Pareto (a e b), dos efeitos principais (c e d) e da interação entre os efeitos principais (e e f) para as formulações preparadas com TDI e com IPDI, respectivamente, sendo esses últimos obtidos em estudo anterior. [5]

No gráfico de Pareto o valor crítico é aquele acima do qual os efeitos são significativos para a resposta em questão. Caso esse valor não seja ultrapassado, o efeito do fator não é significativo. Pelas Figuras 1a e 1b, ambos os efeitos e sua interação são significativos para os *binders* sintetizados a partir de TDI e de IPDI, entretanto, no primeiro caso, esses efeitos são maiores. Quanto ao comportamento dos efeitos principais (Figuras 1c e 1d), para ambos os isocianatos, à medida que a razão R (NCO/OH) aumenta, maior é a tensão de ruptura, isso se deve ao fato de que, quanto maior a razão R, maior o número de ligações uretânicas, portanto, maior a rigidez do *binder*. Com relação ao fator BDO:OM, à medida que a quantidade de BDO aumenta, a tensão de ruptura decresce para as formulações com TDI e aumenta para as formulações com IPDI. Com relação à interação (Figuras 1e e 1f), os fatores possuem interação entre si, entretanto, as respostas das interações são opostas ao se comparar as formulações com TDI e IPDI.

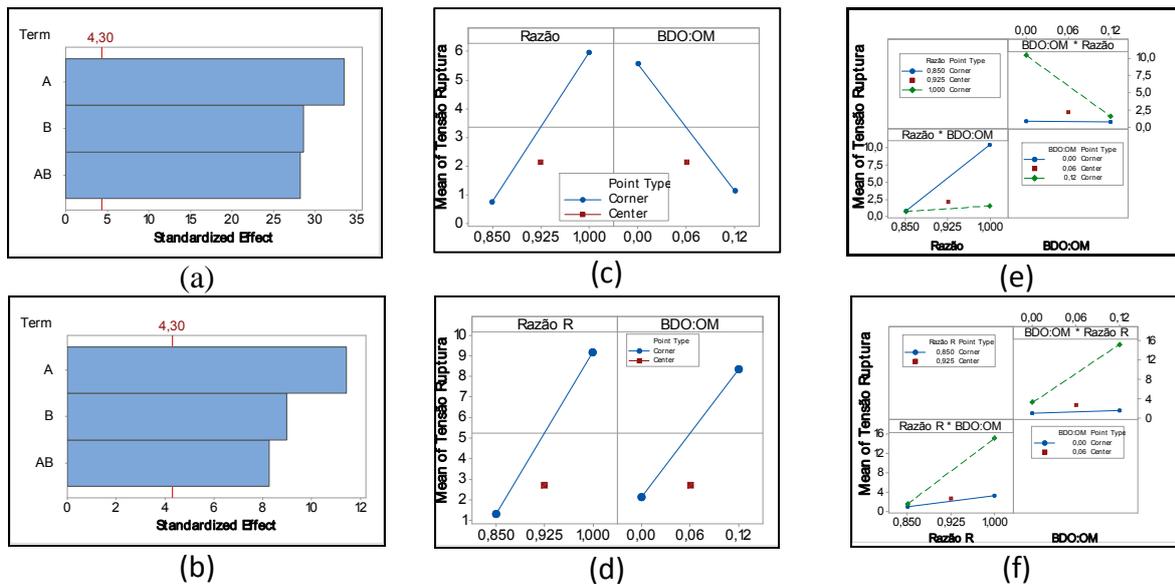


Figura 1. Gráficos obtidos a partir do planejamento fatorial. Gráfico de Pareto para tensão de ruptura (A, fator razão molar NCO/OH; B, fator concentração BDO:OM; AB, interação): (a) OM/TDI; (b) OM/IPDI. Gráfico dos efeitos principais: (c) OM/TDI; (d) OM/IPDI. Gráfico da interação entre os efeitos principais: (e) OM/TDI; (f) OM/IPDI.

Na Figura 2 são apresentados os mesmos gráficos da Figura 1, para a variável-resposta alongamento na ruptura.

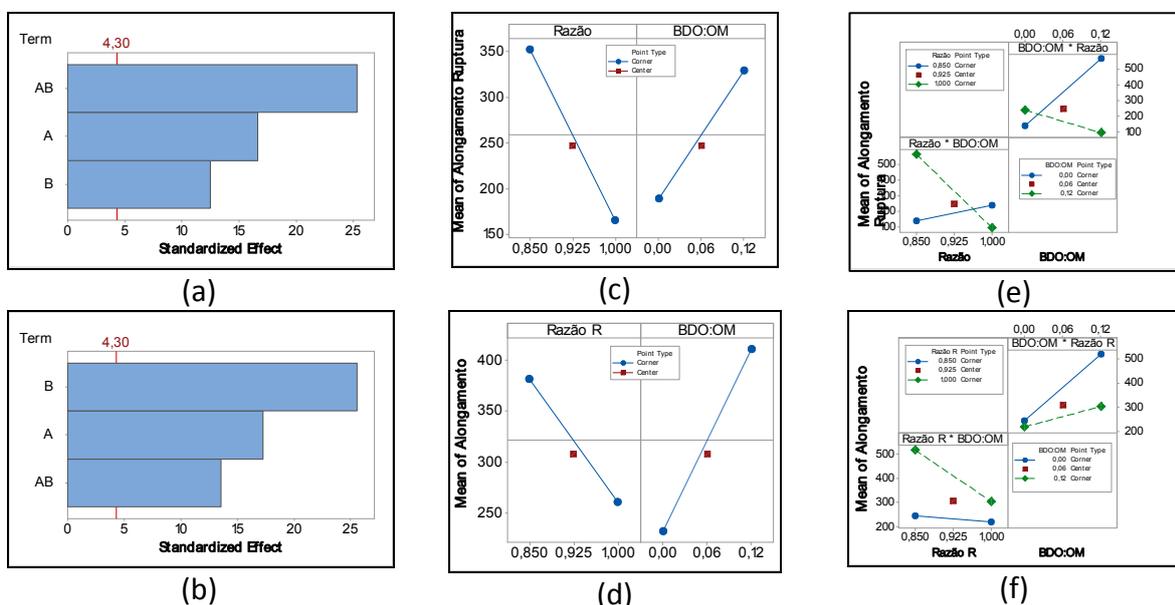


Figura 2. Gráficos obtidos a partir do planejamento fatorial. Gráfico de Pareto para alongamento na ruptura (A, fator razão molar NCO/OH; B, fator concentração BDO:OM; AB, interação): (a) OM/TDI; (b) OM/IPDI. Gráfico dos efeitos principais: (c) OM/TDI; (d) OM/IPDI. Gráfico da interação entre os efeitos principais: (e) OM/TDI; (f) OM/IPDI.

Os gráficos de Pareto da Figura 2a e 2b mostram que os efeitos de ambos os fatores são significativos para a resposta alongamento na ruptura, assim como a interação entre eles, para ambos os isocianatos estudados. Entretanto, para os poliuretanos sintetizados com TDI, o maior efeito se observa para a interação entre os fatores, ao passo que, para os poliuretanos sintetizados com IPDI, o maior efeito se observa para o fator concentração de BDO. Os efeitos dos fatores no alongamento dos poliuretanos preparados com IPDI mostraram-se maiores (Figura 2c) que nos poliuretanos preparados com TDI (Figura 2d). Com relação à interação entre os fatores (Figura 2e e 2f), confirmou-se o maior efeito para os poliuretanos formulados com TDI, uma vez que houve cruzamento entre as linhas (Figura 2e).

Os gráficos apresentados na Figura 3 referem-se à resposta do módulo de Young. Nos gráficos de Pareto (Figuras 3a e 3b), apenas o efeito do fator A é estatisticamente significativo para a resposta do módulo de elasticidade. Apesar disso, as Figuras 3d e 3f mostram alteração no valor de módulo em função de alteração de nível dos fatores, além de uma certa interação entre os fatores (Figuras 3e e 3f). Apesar de parecer contraditório, os efeitos observados (Figuras 3c a 3f) não são significativos ao nível de confiança de 95%.

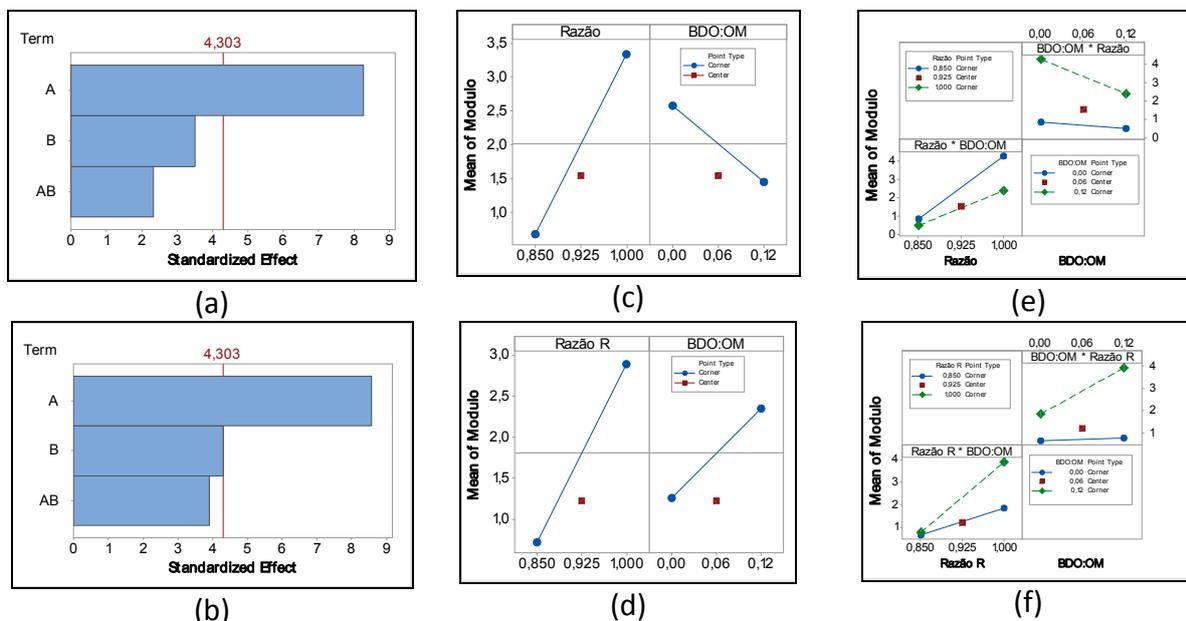


Figura 3. Gráficos obtidos a partir do planejamento fatorial. Gráfico de Pareto para módulo de Young (A, fator razão molar NCO/OH; B, fator concentração BDO:OM; AB, interação): (a) OM/TDI; (b) OM/IPDI. Gráfico dos efeitos principais: (c) OM/TDI; (d) OM/IPDI. Gráfico da interação entre os efeitos principais: (e) OM/TDI; (f) OM/IPDI.

Os gráficos apresentados na Figura 4 são semelhantes aos gráficos anteriores e apresentam os efeitos dos fatores para a resposta dureza medida na escala Shore A. Uma vez que os valores de dureza para as formulações de poliuretano preparadas com TDI na condição do ponto central resultaram com valores idênticos (Tabela 2), não foi possível estimar o desvio experimental para os efeitos. Por essa razão o gráfico de Pareto (Figura 4a) não apresenta o valor crítico e, a rigor, não se pode concluir sobre a influência dos fatores nas medidas de dureza para o poliuretano preparado com TDI. O gráfico de Pareto para o isocianato IPDI (Figura 4b) mostrou que apenas o efeito do fator A é significativo, assim, tendo-se um aumento no valor de R, aumenta-se o valor da dureza (Figura 4d). No que se refere à interação entre os fatores, embora as linhas na Figura 4f possam indicar que existe interação, essa interação não é significativa ao nível de confiança de 95%.

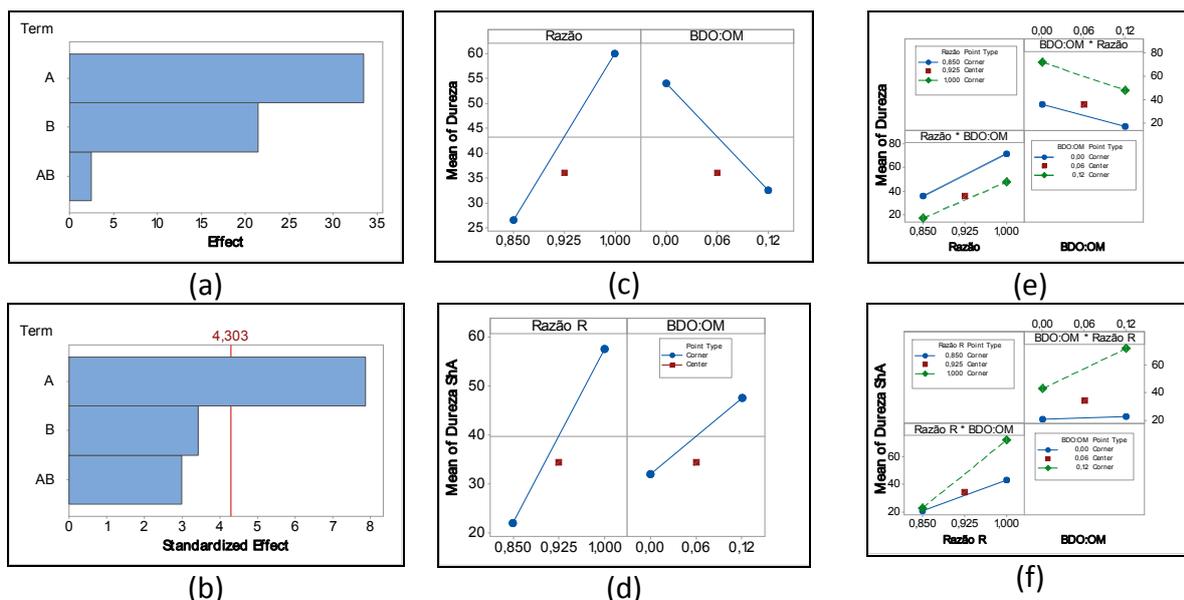


Figura 4. Gráficos obtidos a partir do planejamento fatorial. Gráfico de Pareto para dureza Shore A (A, fator razão molar NCO/OH; B, fator concentração BDO:OM; AB, interação): (a) OM/TDI; (b) OM/IPDI. Gráfico dos efeitos principais: (c) OM/TDI; (d) OM/IPDI. Gráfico da interação entre os efeitos principais: (e) OM/TDI; (f) OM/IPDI.

Avaliando-se as propriedades físico-químicas por meio do ensaio de inchamento em solvente foi determinada a densidade de ligações cruzadas. A Figura 5 apresenta os valores dos efeitos principais e da interação, à semelhança das Figuras 1 a 4.

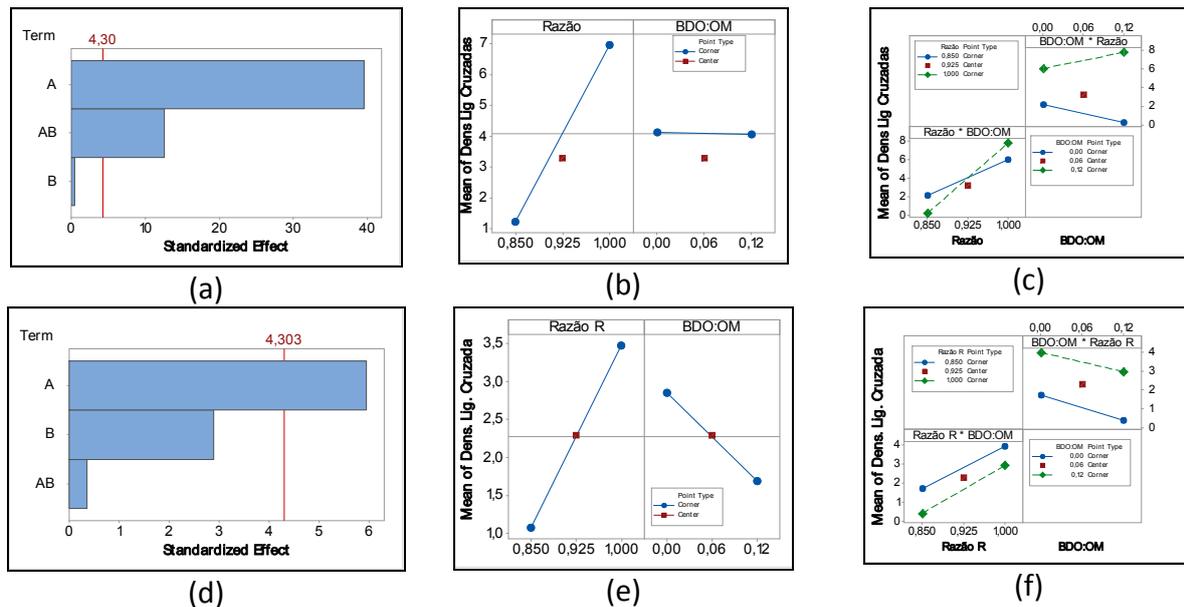


Figura 5. Gráficos obtidos a partir do planejamento fatorial. Gráfico de Pareto para Densidade entre Ligações Cruzadas (A, fator razão molar NCO/OH; B, fator concentração BDO:OM; AB, interação): (a) OM/TDI; (b) OM/IPDI. Gráfico dos efeitos principais: (c) OM/TDI; (d) OM/IPDI. Gráfico da interação entre os efeitos principais: (e) OM/TDI; (f) OM/IPDI.

Os gráficos de Pareto (Figuras 5a e 5b) mostram que os efeitos dos fatores A e B são significativo e não significativo, respectivamente, para a densidade de ligações cruzadas, independentemente do isocianato utilizado. Ao passo que a interação entre os fatores é de considerável significância para o poliuretano com TDI. O efeito da razão molar R é de aumentar o valor da densidade de ligações cruzadas à medida que o valor de R aumenta, para ambos os poliuretanos (Figuras 5c e 5d). Os gráficos das interações (Figuras 5e e 5f) mostraram-se coincidentes com os resultados do gráfico de Pareto (Figuras 5a e 5b).

## 5. Conclusões

Foram analisadas sete formulações de *binder* obtidas por meio do polioli OM e do isocianato TDI, utilizando-se planejamento fatorial de experimentos. Os valores referentes às propriedades físico-químicas e mecânicas foram comparados aos valores das propriedades do *binder* produzido, em um estudo anterior, nas mesmas condições, mas utilizando o isocianato IPDI. Um dos principais objetivos da investigação de diferentes isocianatos deve-se à procura por um sistema que apresente maior alongamento de ruptura, uma vez que essa é uma propriedade crítica na especificação de *binder* para propelente sólido. Desta forma, verificou-

se que o efeito do fator BDO:OM foi o de maior significância para o aumento dessa propriedade no poliuretano com IPDI, ao passo que, no poliuretano com TDI, a interação entre a razão molar R e a relação mássica BDO:OM foi o efeito de maior significância para aumento do alongamento. Em termos absolutos, entretanto, os maiores valores de alongamento foram obtidos para o isocianato IPDI, em função da maior massa molar desse isocianato e de um dos grupos NCO não estar diretamente ligado ao anel cicloalifático, possibilitando maior mobilidade da cadeia polimérica formada. Ainda em termos absolutos, o poliuretano com TDI apresentou menor resistência à tração e maior rigidez, demonstrada por valores mais elevados de módulo e de densidade de ligações cruzadas. De modo geral, valores mais baixos de razão molar R, associados a valores mais elevados de concentração de BDO levam a *binders* com propriedades mais próximas das desejadas, ou seja, com menor rigidez e maior alongamento. Entretanto, o planejamento de experimentos mostrou que esses dois fatores tem uma forte interação entre si e que, portanto, necessitam de modelos preditivos para uma melhor definição do valor de utilização desses fatores.

## 6. Próxima etapa

Será solicitada renovação da bolsa com o objetivo de realizar mais um planejamento fatorial, utilizando um isocianato derivado de HDI (hexametileno diisocianato), que apresenta cadeia longa e linear e, que tem sido usado mais recentemente em formulações de propelente sólido.

## Referências

1. MAGALHÃES, J. B. **Estudo sobre envelhecimento acelerado de propelente sólido compósito**. 2011.118f. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
2. REZENDE, L. C. **Envelhecimento de propelente compósito à base de polibutadieno hidroxilado**. 2001. 133f. Tese de doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
3. ROCHA, J. R.; LIMA, J. E. S.; ROCCO; J. A. F. F. **Síntese de poliuretanos modificados por óleo de mamona empregados em materiais energéticos**. *Química Nova*, São Paulo, v.36, no.6, 2013.
4. VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3ª ed. Rio de Janeiro, Vilar Consultoria, 2005.
5. VIDOTTO, L. H. B.; SILVESTRINI, A. E.; KAWASHI, E. Y.; VILLAR, L. D. Tailoring network properties of castor oil-based binder through factorial design. In: AIAA/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE, 53, Atlanta, 2017. **Proceedings...** AIAA, p. 1-9.



6. OBERTH, A. E. Equilibrium swelling of polyurethanes elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*. v. 63, p. 56-65, 1990.