



AUTORES AUTHORS	PALAVRAS CHAVES/KEY WORDS PROPELENTE "COMPOSITE" PARAFINA		AUTORIZADA POR/AUTHORIZED BY <i>Marcelo Antonio Rapp</i> 1.º Diretor Geral		
	AUTOR RESPONSÁVEL RESPONSIBLE/AUTHOR <i>Fernando Fachini Filho</i> FERNANDO FACHINI FILHO		REVISADA POR / REVISED BY <i>Carlos Eduardo S.S. Migueis</i> CARLOS EDUARDO S.S. MIGUEIS		
CDU/UDC 629.7.035.5		DISTRIBUIÇÃO/DISTRIBUTION ☒ INTERNA / INTERNAL ☐ EXTERNA / EXTERNAL ☐ RESTRITA / RESTRICTED		DATA / DATE Dezembro 1987	
TÍTULO/TITLE	PUBLICAÇÃO Nº PUBLICATION NO INPE-4446-RPI/192		ORIGEM ORIGIN DCP		
	ESTUDOS PRELIMINARES DA UTILIZAÇÃO DA PARAFINA SÓLIDA COMO PROPELENTE.		PROJETO PROJECT ATDCP		
AUTORES/AUTHORSHIP	FERNANDO FACHINI FILHO RICARDO VIEIRA		Nº DE PAG. NO OF PAGES 27		
			ÚLTIMA PAG. LAST PAGE 21		
		VERSÃO VERSION		Nº DE MAPAS NO OF MAPS	
RESUMO - NOTAS / ABSTRACT - NOTES Este trabalho apresenta alguns dados teóricos e experimentais do propelente a base de parafina sólida e perclorato de amônio.					
OBSERVAÇÕES / REMARKS					

ABSTRACT

This work presents some theoretical data and some observations from the combustion of a solid propellant based on paraffin and ammonium perchlorate.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
<u>LISTA DE FIGURAS</u>	v
1. <u>INTRODUÇÃO</u>	1
2. <u>PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA PARAFINA</u>	1
3. <u>PARÂMETROS DE PERFORMANCE DO PROPELENTE PARAFINA E PERCLORATO DE AMÔNIO</u>	5
4. <u>ALGUNS ASPECTOS PRÁTICOS</u>	18
5. <u>CONCLUSÃO</u>	19
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	21

LISTA DE FIGURAS

Pág.

1 - Velocidade característica (C^*) do propelente parafina e perclorato de amônio em função de O/F	6
2 - Impulso específico (Isp) do propelente parafina e perclorato de amônio em função de O/F	7
3 - Velocidade característica (C^*) contra razão oxidante combustível(O/F).....	8
4 - Temperatura adiabática contra razão oxidante combustível(O/F)	9
5 - Razão dos calores específicos (γ) contra razão oxidante combustível(O/F).....	10
6 - Peso molecular (MW) contra razão oxidante combustível (O/F) .	11
7 - Fração molar do produto da combustão contra oxidante combustível (O/F)	12
8 - Impulso específico (Isp) contra pressão de combustão	13
9 - Velocidade característica (C^*) contra pressão de combustão ..	14
10 - Impulso específico (Isp) contra razão oxidante combustível O/F	15
11 - Temperatura adiabática contra pressão de combustão	16
12 - Razão dos calores específicos (γ) contra pressão de combustão	17
13 - Peso molecular (MW) contra pressão de combustão	18

1. INTRODUÇÃO

Buscam-se incessantemente novas formulações para propelente que seja de fácil fabricação, baixo custo e seguro no seu manuseio. Estes itens podem ser conseguidos com o comprometimento (diminuição) dos parâmetros de performance como a velocidade característica (C^*) e/ou o impulso específico (Isp). Propelentes com baixos parâmetros de performance são conhecidos como propelentes pouco energéticos. Este tipo de propelentes é útil dentro de certa faixa de emprego como, por exemplo, em foguetes que pulverizam nuvens com substâncias antigranizo.

Pensou-se usar a parafina sólida como combustível, visto ser barata e de fácil obtenção, e o perclorato de amônio como oxidante, devido às suas qualidades e ao baixo custo.

Este trabalho propõe levantar dados teóricos e alguns experimentais do propelente à base de parafina.

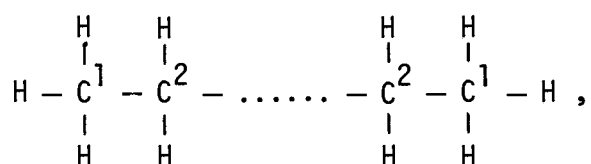
2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA PARAFINA

Como se sabe, a parafina sólida é composta de vários compostos parafínicos. Do conhecimento de algumas propriedades termodinâmicas como a temperatura de ebulição e de fusão, pode-se determinar a fórmula molecular média desta parafina, estimando com relativa precisão as suas propriedades físico-químicas, as quais servirão para determinar os parâmetros de performance do propelente.

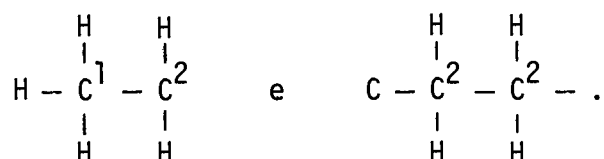
A parafina usada na fabricação dos bastões de prova tem o ponto de ebulição e o de fusão respectivamente, iguais a 268°C e 58°C . Para estes valores determina-se (Asinger, 1968) que a parafina pode ser um dos dois compostos: $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ ou $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$.

Conforme Tatevskii et alii (1961), para a determinação teórica das propriedades físico-químicas é preciso conhecer os tipos de ligações carbono-carbono e a quantidade de cada liga

ção. Para simplificar, supõe-se que as cadeias sejam normais. A fórmula molecular é da forma:



onde os tipos de ligações são:



Define-se que n_{12} é o número de ligações $\text{C}^1 - \text{C}^2$ e n_{22} , o número de ligações $\text{C}^2 - \text{C}^2$. Assim para a molécula $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$, n_{12} é igual a 2 e n_{22} é igual a 21; para o composto $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$, n_{12} é igual a 2 e n_{22} é igual a 25.

Pode-se representar grande número das propriedades físico-químicas pela expressão:

$$P = \sum_{i \leq j=1} n_{ij} P_{ij}, \quad (1)$$

onde P_{ij} é o valor experimental da propriedade P para cada tipo de ligação carbono-carbono, determinado através de compostos parafínicos mais leves. Os valores de P_{ij} são tabelados em Tatevskii et alii (1961).

Usar-se-á o valor experimental do calor de combustão medido em bomba calorimétrica como mais um parâmetro para confirmar a fórmula molecular da parafina usada. O valor experimental médio do calor de combustão é $10,7 \pm 0,126$ Kcal/g. Teoricamente, o valor do calor de combustão determinado a partir das respectivas fórmulas moleculares são:

$$\Delta H_{(\text{comb})} \text{C}_{24}\text{H}_{50} = 2\text{H}_{12} + 21\text{H}_{22} \quad \text{e} \quad (2)$$

$$\Delta H_{(\text{comb})} \text{C}_{28}\text{H}_{58} = 2\text{H}_{12} + 25\text{H}_{22}, \quad (3)$$

onde os valores de H_{12} e H_{22} são, respectivamente, 263,24 kcal/mol e 156,23 kcal/mol (Tatevskii et alii, 1961), então:

$$\Delta H_{(\text{comb})} \text{C}_{24}\text{H}_{50} = 3.807,31 \text{ kcal/mol} \quad \text{e}$$

$$\Delta H_{(\text{comb})} \text{C}_{28}\text{H}_{58} = 4.432,23 \text{ kcal/mol}.$$

O peso molecular das duas moléculas são, respectivamente, 338,64 g/mol e 394,74 g/mol. Assim, os calores de combustão por unidade de massa (grama) são:

$$\Delta H_{(\text{comb})} \text{C}_{24}\text{H}_{50} = 11.243 \text{ kcal/g} \quad \text{e}$$

$$\Delta H_{(\text{comb})} \text{C}_{28}\text{H}_{58} = 11.228 \text{ kcal/g}.$$

Os valores teóricos dos calores de combustão determinados acima são para o estado líquido da parafina. Então, levando em conta o calor latente de fusão, que é aproximadamente 0,054 kcal/g (Perry and Chilton, 1985), têm-se:

$$\Delta H_{(\text{comb})} \text{C}_{24}\text{H}_{50} = 11.189 \text{ kcal/g} \quad \text{e} \quad (4)$$

$$\Delta H_{(\text{comb})} \text{C}_{28}\text{H}_{58} = 11.174 \text{ kcal/g}. \quad (5)$$

Comparando os valores teóricos dados pelas Expressões 4 e 5 e o valor experimental, não se identifica qual das duas moléculas é a mais próxima da utilizada. Por esta razão, continuar-se-á admitindo as duas.

Para a determinação dos parâmetros de performance, além da fórmula molecular, é necessário conhecer o calor de formação. Esta propriedade é calculada usando a Expressão 1. Somente os valores para as propriedades P_{ij} são dados para o estado gasoso (Tatevskii et alii, 1961), portanto será necessário levar em conta os calores latentes (ΔH_F e ΔH_E , fusão e ebulição respectivamente) e o calor necessário para elevar a parafina líquida da temperatura de fusão à de ebulição (ΔQ), os quais são escritos por:

$$\Delta h_{FSK} = \Delta L_{FGK} - (\Delta H_{FK} + \Delta H_{EK} + \Delta Q_K), \quad (6)$$

onde Δh_F é o calor de formação, os índices S e G representam, respectivamente, o estado sólido e o gasoso, e K é igual a 1 ou 2 que representa a molécula $C_{24}H_{58}$, respectivamente.

O calor latente de ebulição é dado por:

$$\Delta H_{EK} = \sum_{i < j=1} n_{ijK} H_{E_{ij}}, \quad (7)$$

onde $H_{E_{12}} = 2154,8 \text{ cal/mol}$ e $H_{E_{22}} = 857,4 \text{ cal/mol}$, assim:

$$\Delta H_{E_1} = 22,315 \text{ kcal/mol} \quad \text{ou} \quad 0,06589 \text{ kcal/g} \quad \text{e} \quad (8)$$

$$\Delta H_{E_2} = 25,744 \text{ kcal/mol} \quad \text{ou} \quad 0,06524 \text{ kcal/g}. \quad (9)$$

O calor de formação para o estado é:

$$\Delta h_{FGK} = \sum_{i \leq j=1} n_{ijk} h_{FGij}, \quad (10)$$

onde $h_{FG12} = -12,54 \text{ kcal/mol}$ e $h_{FG22} = -4,96 \text{ kcal/mol}$, assim:

$$\Delta h_{FG1} = -129,24 \text{ kcal/mol} \text{ ou } -0,38164 \text{ kcal/g} \text{ e} \quad (11)$$

$$\Delta h_{FG2} = -149,08 \text{ kcal/mol} \text{ ou } -0,3776 \text{ kcal/g}. \quad (12)$$

A quantidade de calor necessária para elevar a parafina do ponto de fusão ao ponto de ebulição, conhecendo o calor específico da parafina líquida que é $0,48 \times 10^{-3} \text{ kcal/g.k}$, (Perry and Chilton, 1985) é:

$$\Delta Q = 0,48 \times 10^{-3} [(268-58)+273] = 27,51 \text{ kcal/g} \quad (13)$$

e, finalmente, toma-se o calor latente de fusão ($\Delta H_{F1} = \Delta H_{F2}$) igual a $0,054 \text{ kcal/g}$.

Substituindo os valores dados pelas Expressões 8, 9, 11, 12 e 13 na Expressão 6, têm-se:

$$\Delta h_{FS1} = -0,60153 \text{ kcal/g} \text{ ou } -203,7 \text{ kcal/mol} \text{ e} \quad (14)$$

$$\Delta h_{FS2} = -0,59687 \text{ kcal/g} \text{ ou } -235,6 \text{ kcal/mol}. \quad (15)$$

3. PARÂMETROS DE PERFORMANCE DO PROPELENTE PARAFINA E PERCLORATO DE AMÔNIO

Com o conhecimento aproximado da fórmula molecular e do calor de formação, determinam-se os parâmetros de performance do propelente (parafina e perclorato de amônio). Os parâmetros são determinados através do código computacional (Gordon and McBride, 1971) que,

através da conservação das espécies e da minimização da energia livre de Gibbs, determina os produtos de combustão de equilíbrio calculando, em seguida, os parâmetros de performance.

As Figuras 1 e 2 mostram a variação da velocidade característica (C^*) e o impulso específico (I_{sp}) com a razão oxidante combustível (O/F) para baixas pressões (menor do que 30 atmosferas). Estes valores não são usados para motores foguetes, uma vez que a pressão de operação mais usada é 70 atmosferas. A apresentação desses valores neste trabalho visa incluir a parafina como combustível em reatores.

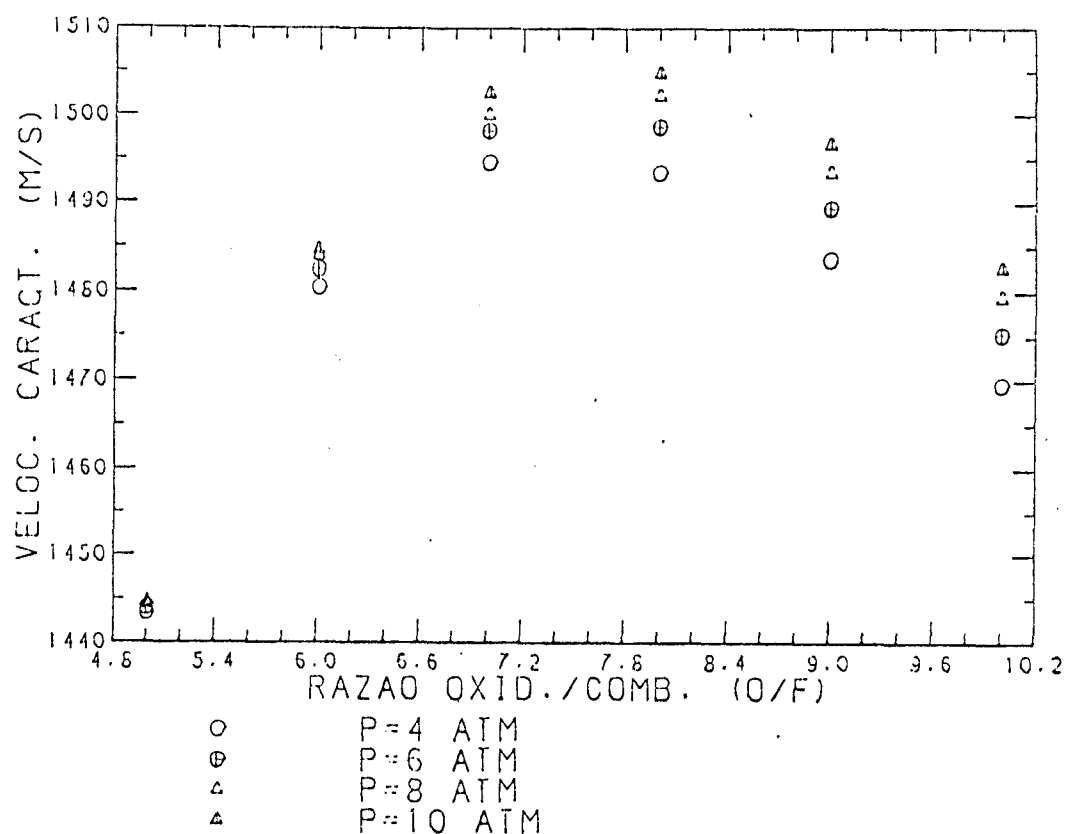


Fig. 1 - Velocidade característica (C^*) do propelente parafina e perclorato de amônio em função de O/F.

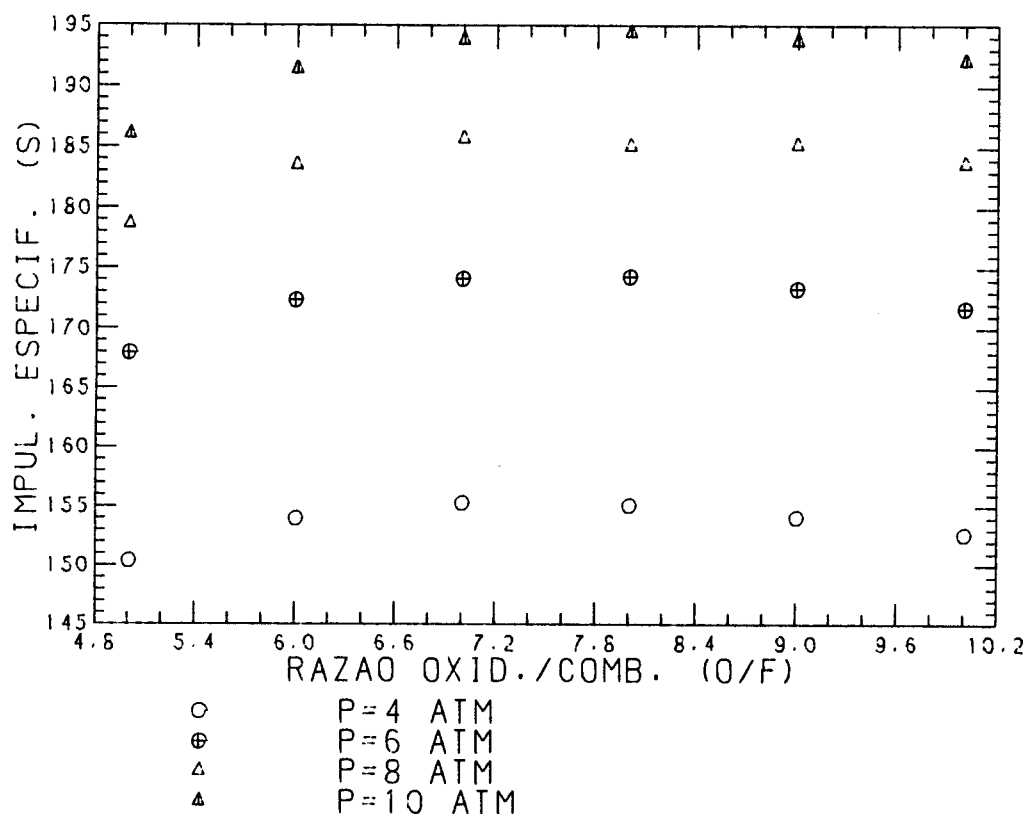


Fig. 2 - Impulso específico (Isp) do propelente parafina e perclorato de amônio em função de O/F.

Como os dados teóricos dos parâmetros de performance que usam os dois tipos de composto parafínico não mostram diferença, plotar-se-ão os dados para $C_{28}H_{58}$.

Pela Figura 3 pode-se ver que o valor máximo para C^* ocorre próximo de $O/F = 8$, enquanto a razão estequiométrica oxidante/combustível é de 10,2. Como $C^* = C^*(T, \gamma, MW)$, onde T é a temperatura adiabática de chama, γ é a razão dos calores específicos, MW é o peso molecular dos produtos da combustão, e, por sua vez, T , γ e MW dependem das frações molares dos gases que compõem o produto da combustão. Sabe-se que quanto mais completa a reação, mais alto é o valor do peso molecular, o que causa a diminuição dos calores específicos que resultarão em valores menores para os parâmetros de performance. Pode-se ver a variação da temperatura, da razão dos calores específicos, do peso molecular e da fração molar contra O/F, nas Figuras 4, 5, 6 e 7.

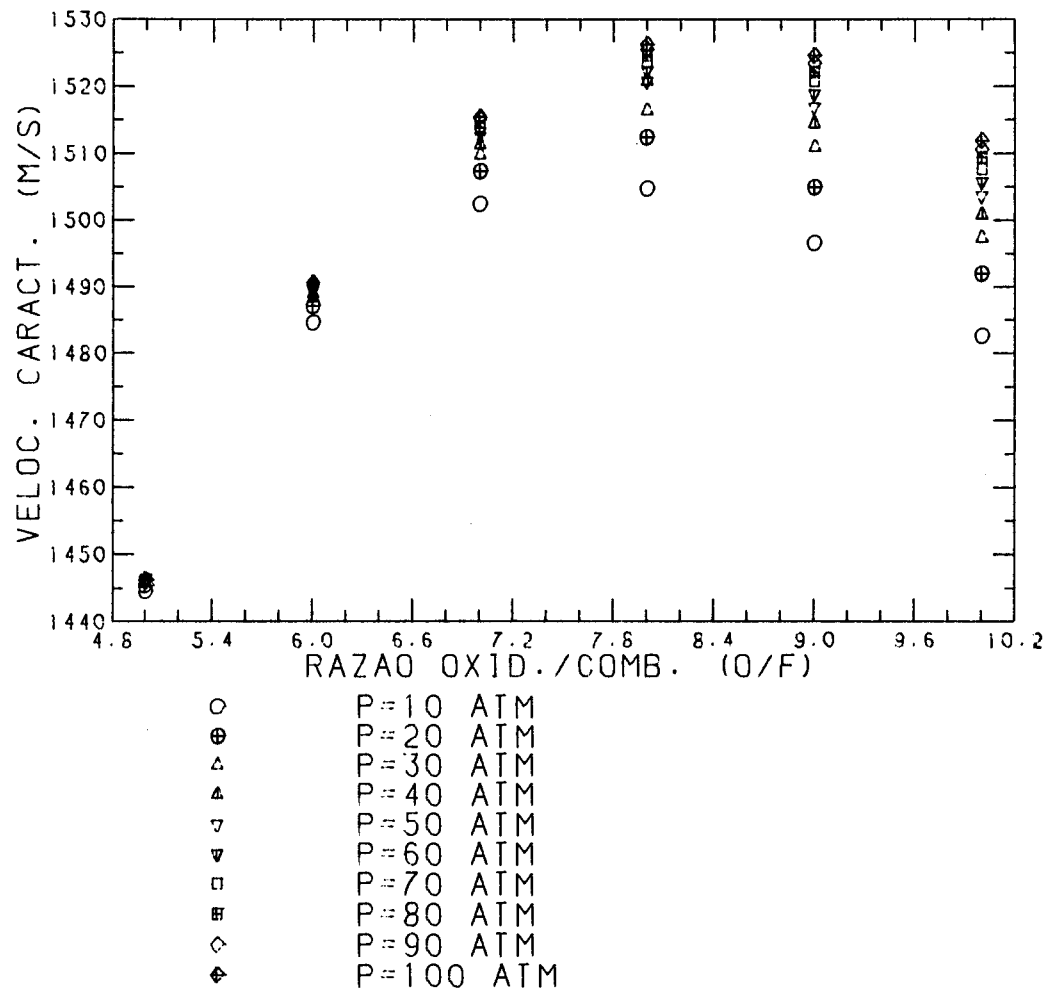


Fig. 3 - Velocidade característica (C^*) contra razão oxidante combustível (O/F).

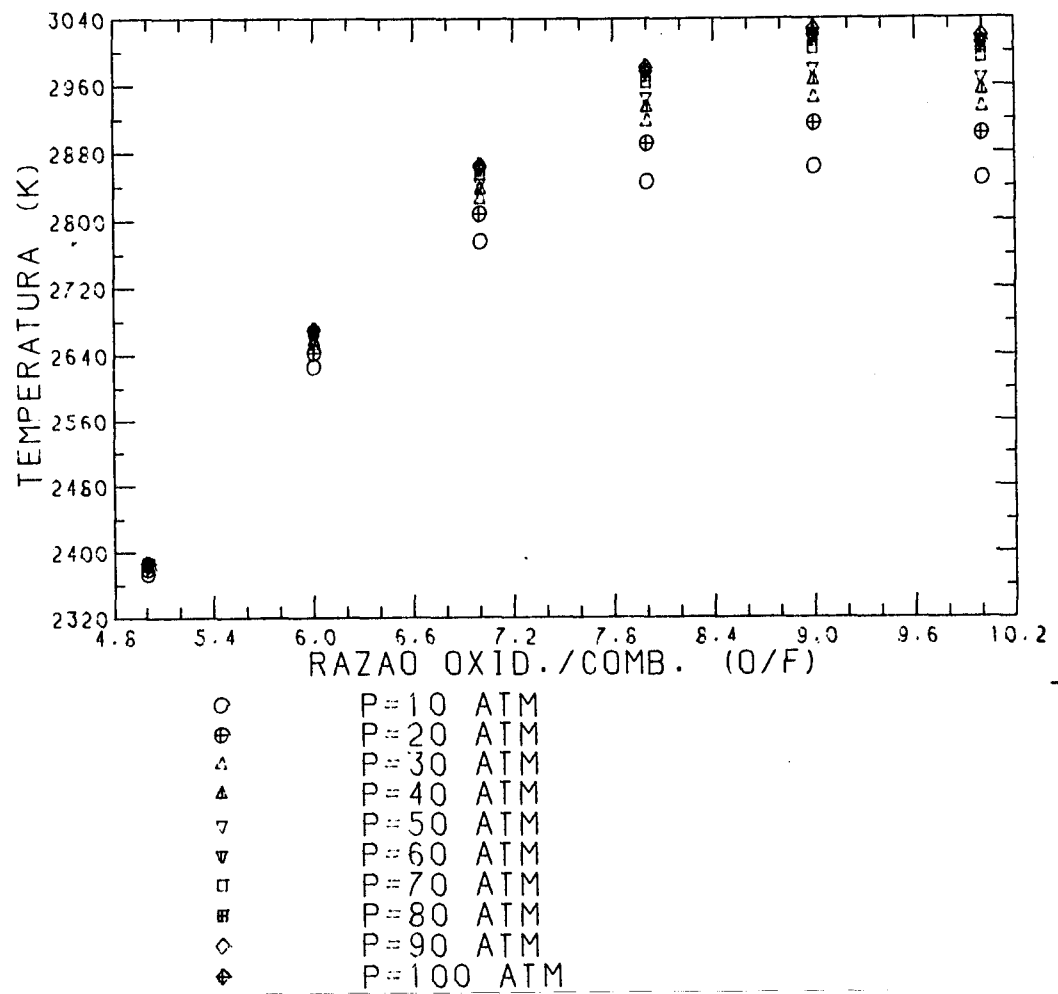


Fig. 4 - Temperatura adiabática contra razão oxidante com bustível (O/F).

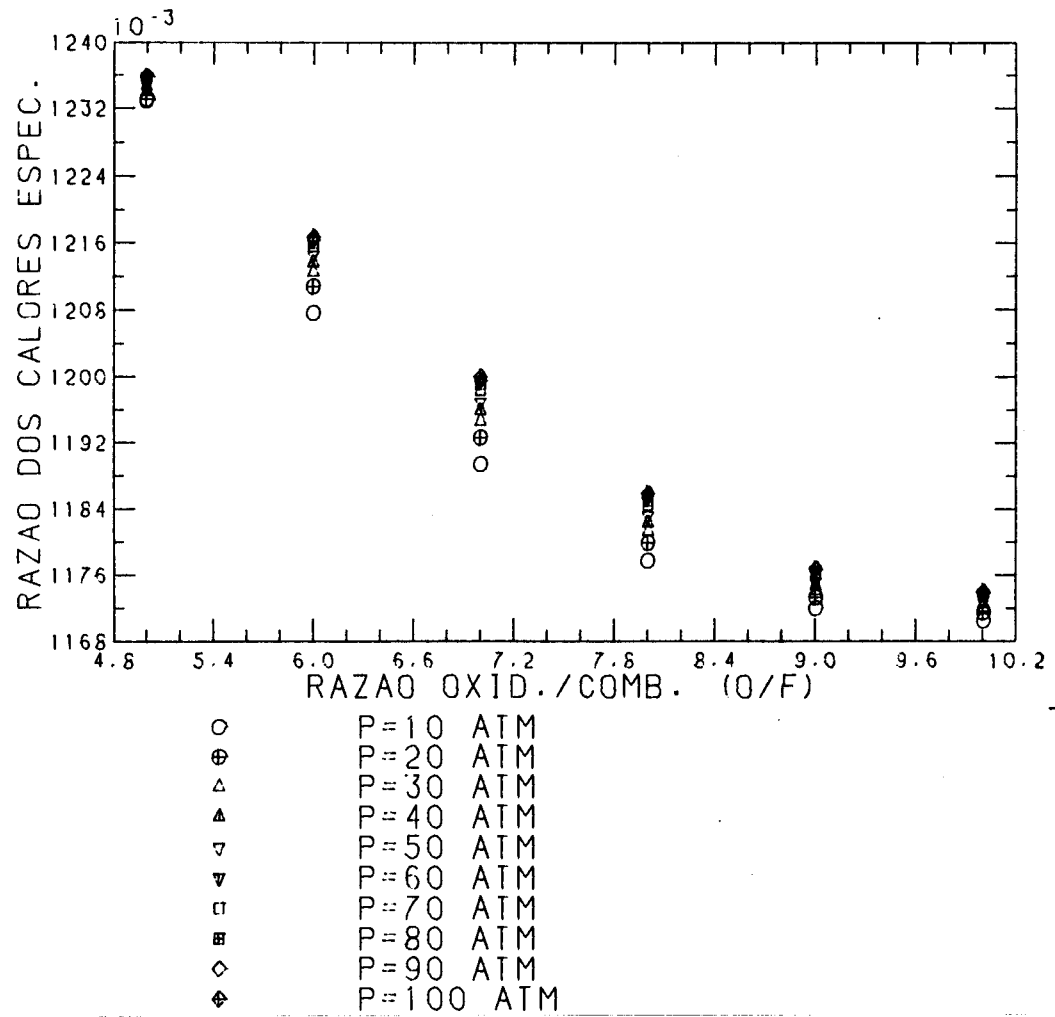


Fig. 5 - Razão dos calores específicos (γ) contra razão oxidante combustível (O/F).

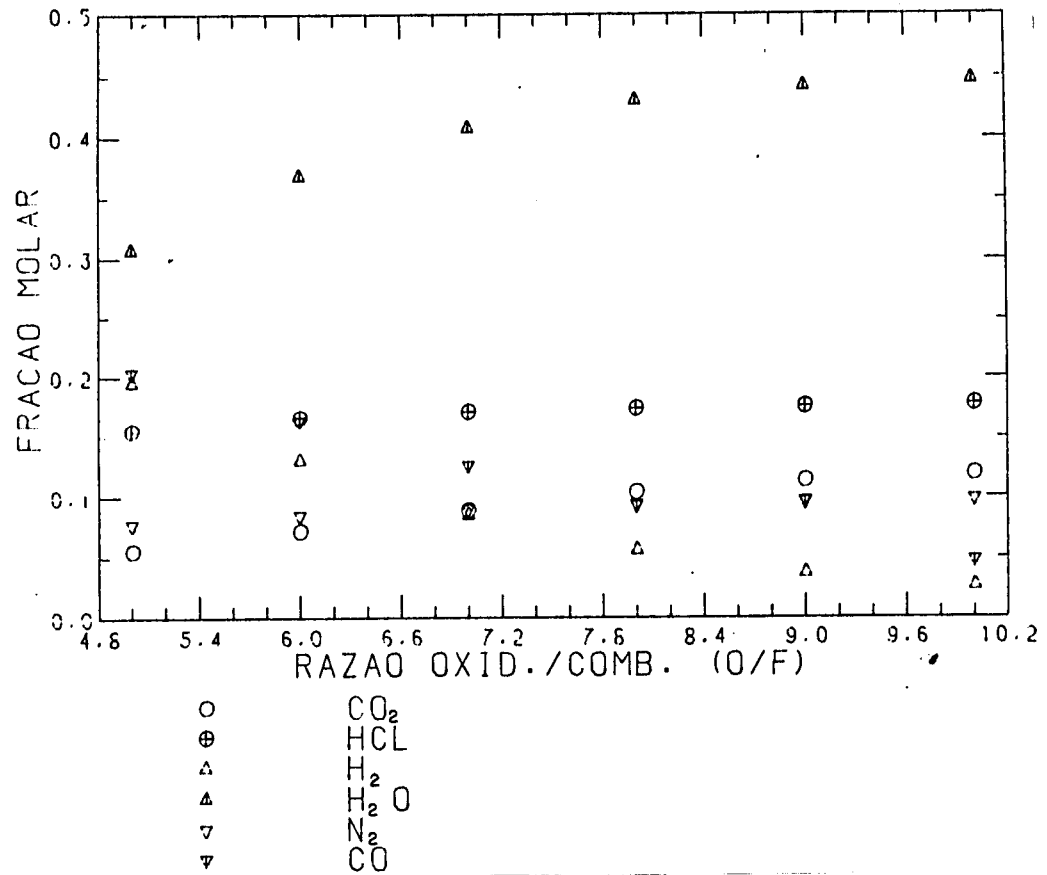


Fig. 7 - Fração molar do produto da combustão contra oxidante combustível (O/F).

O impulso específico do sistema motor foguete e prope
lente não mostra melhoria para valores acima de $O/F = 7$, conforme po
de ser visto na Figura 8.

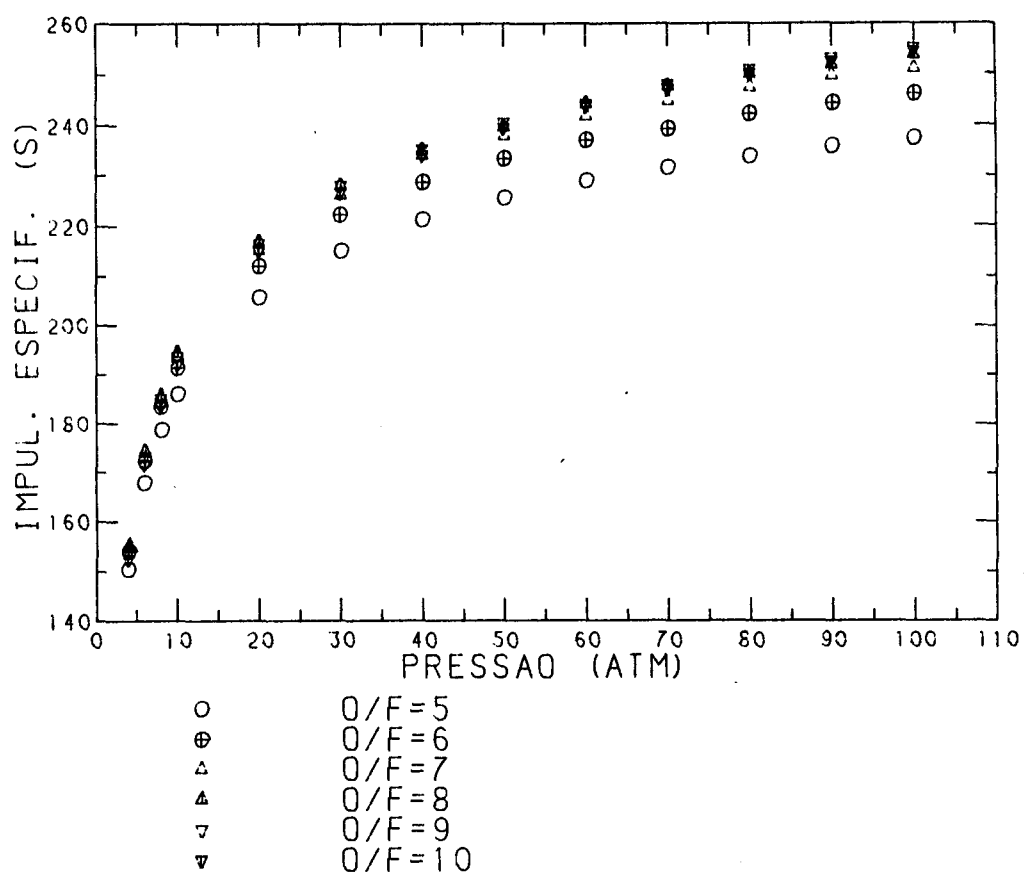


Fig. 8 - Impulso específico (I_{sp}) contra pressão de combustão.

As Figuras 9, 10, 11, 12 e 13 apresentam informações mais detalhadas sobre o propelente.

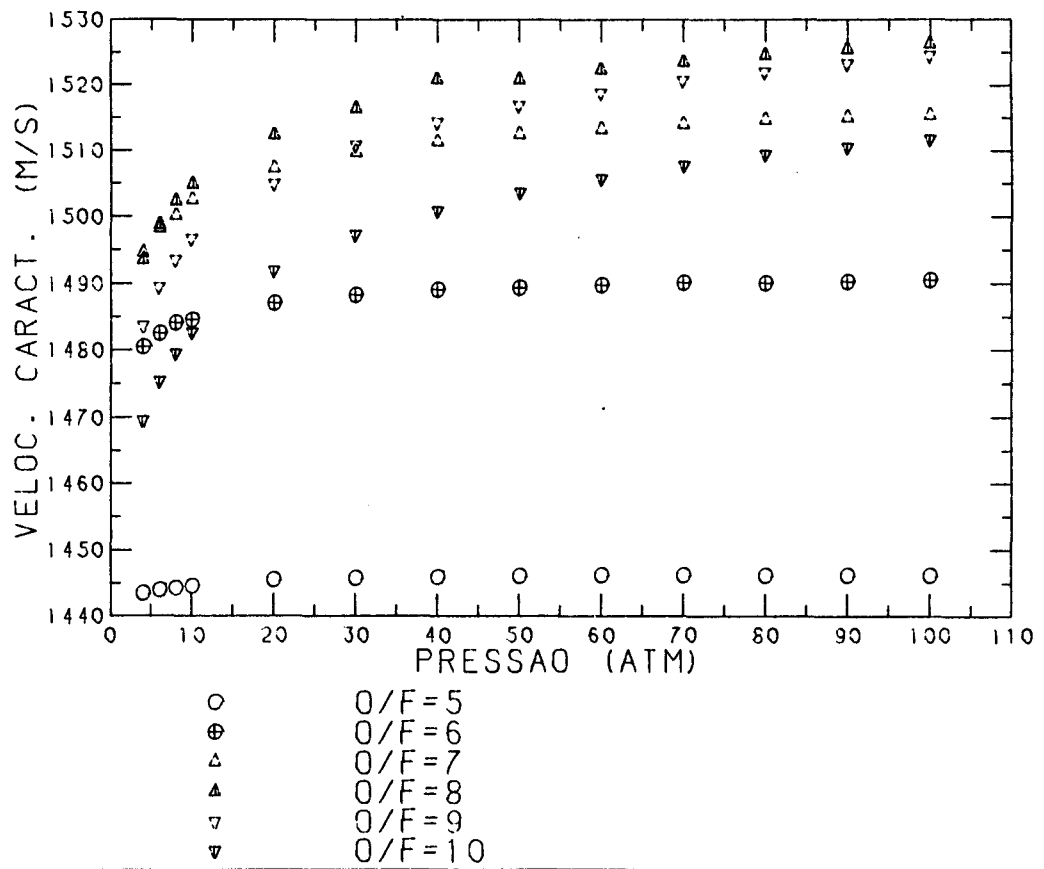


Fig. 9 - Velocidade característica (C^*) contra pressão de combustão.

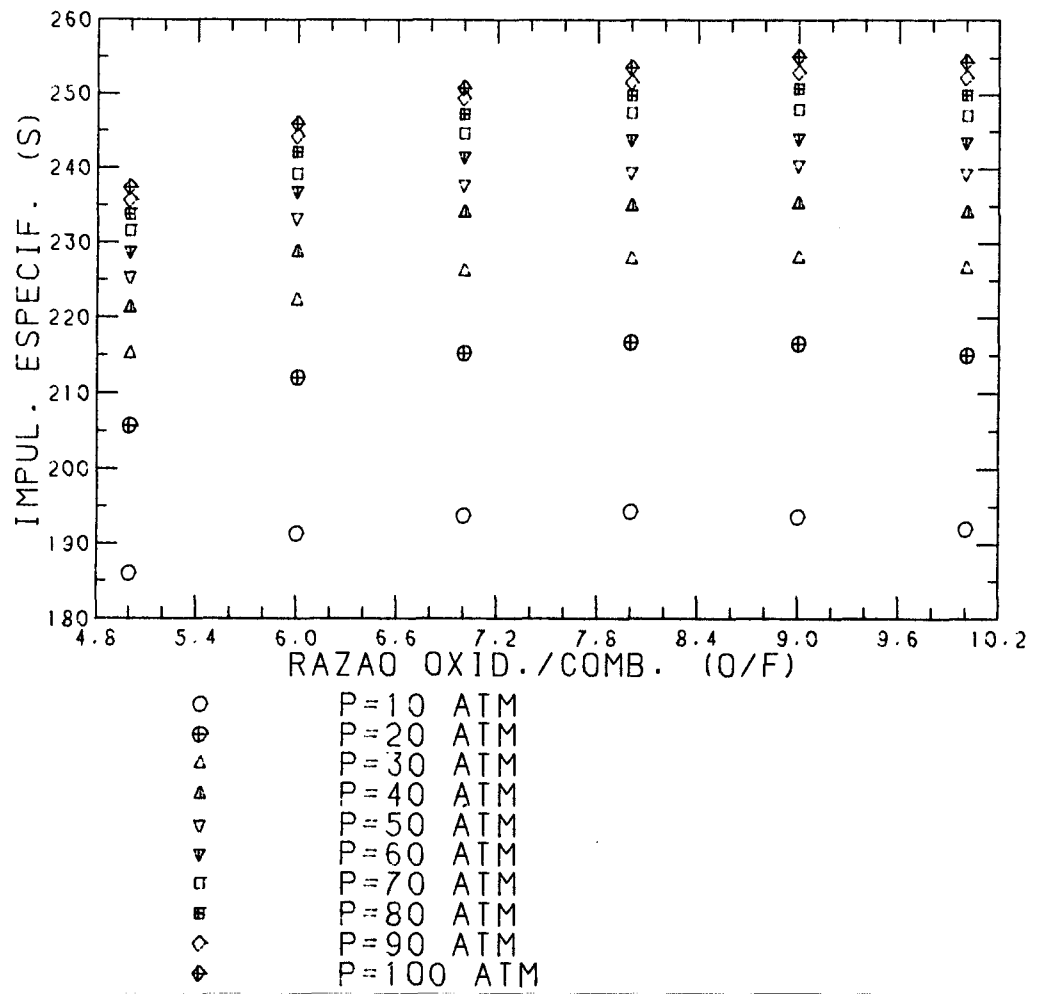


Fig. 10 - Impulso específico (Isp) contra razão oxidante combustível (O/F)

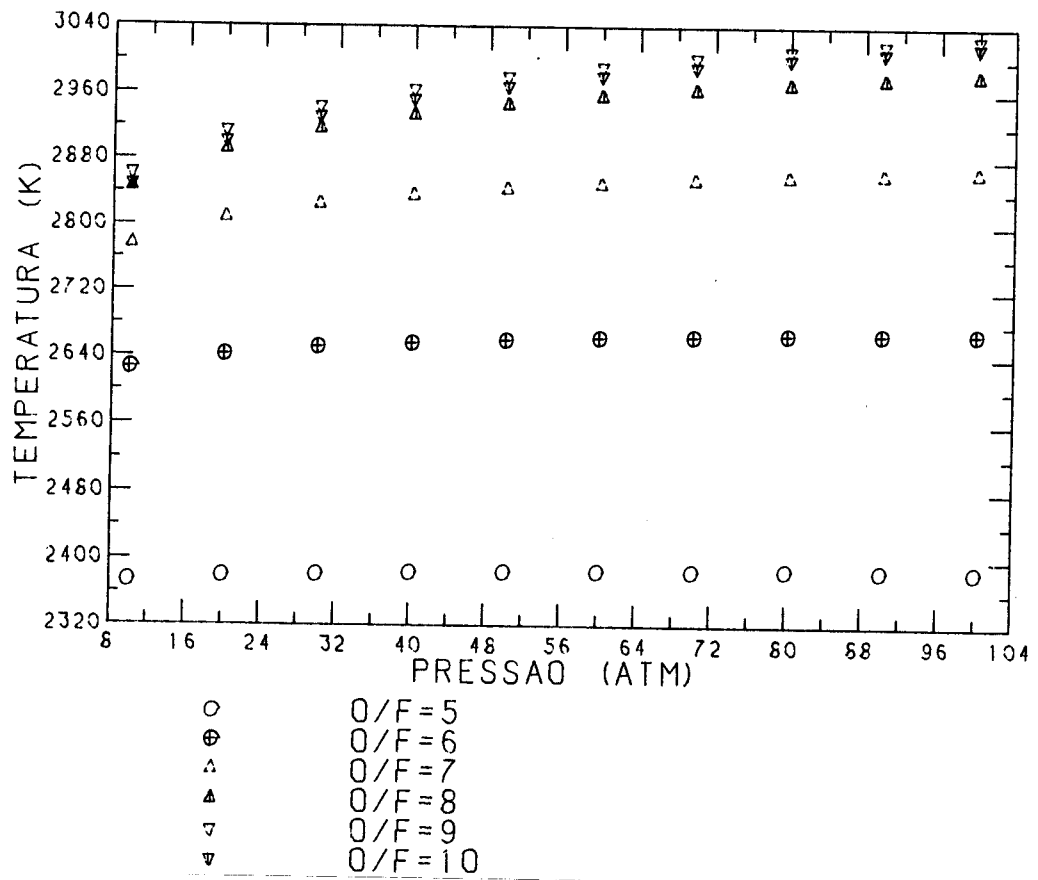


Fig. 11 - Temperatura adiabática contra pressão de combustão.

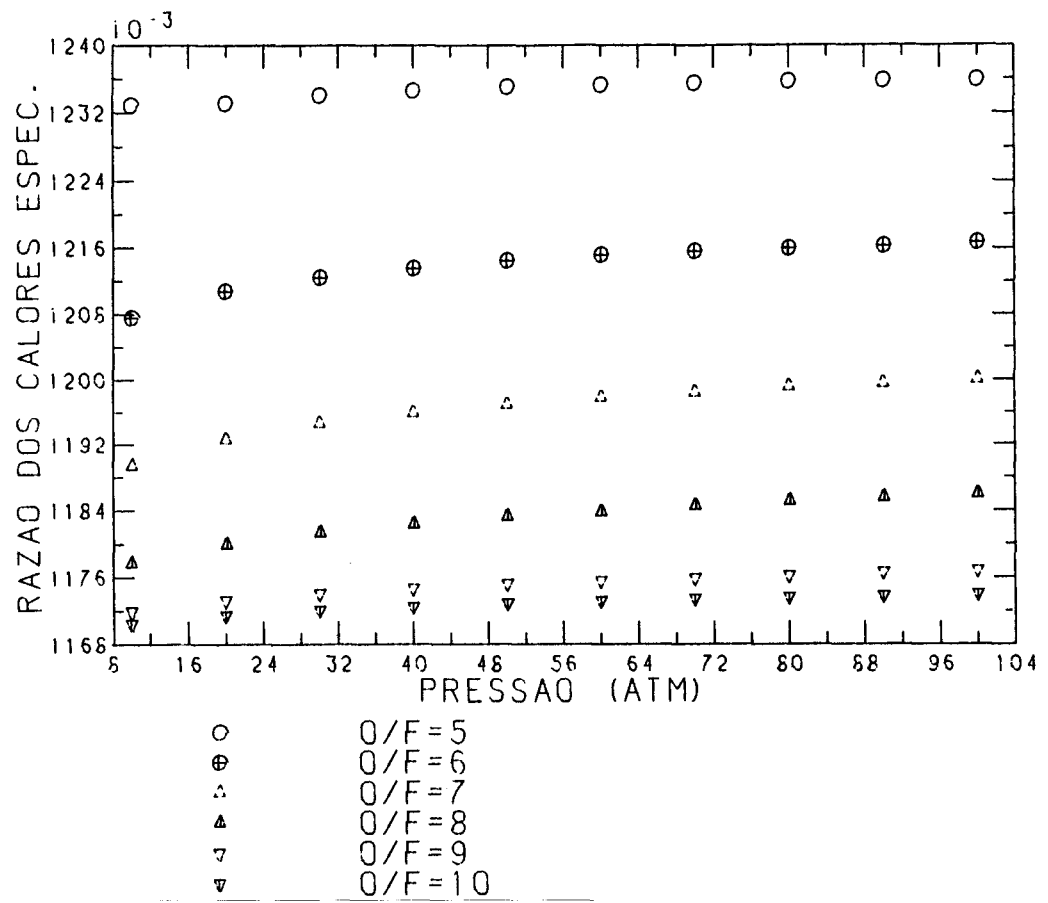


Fig. 12 - Razão dos calores específicos (γ) contra pressão de combustão.

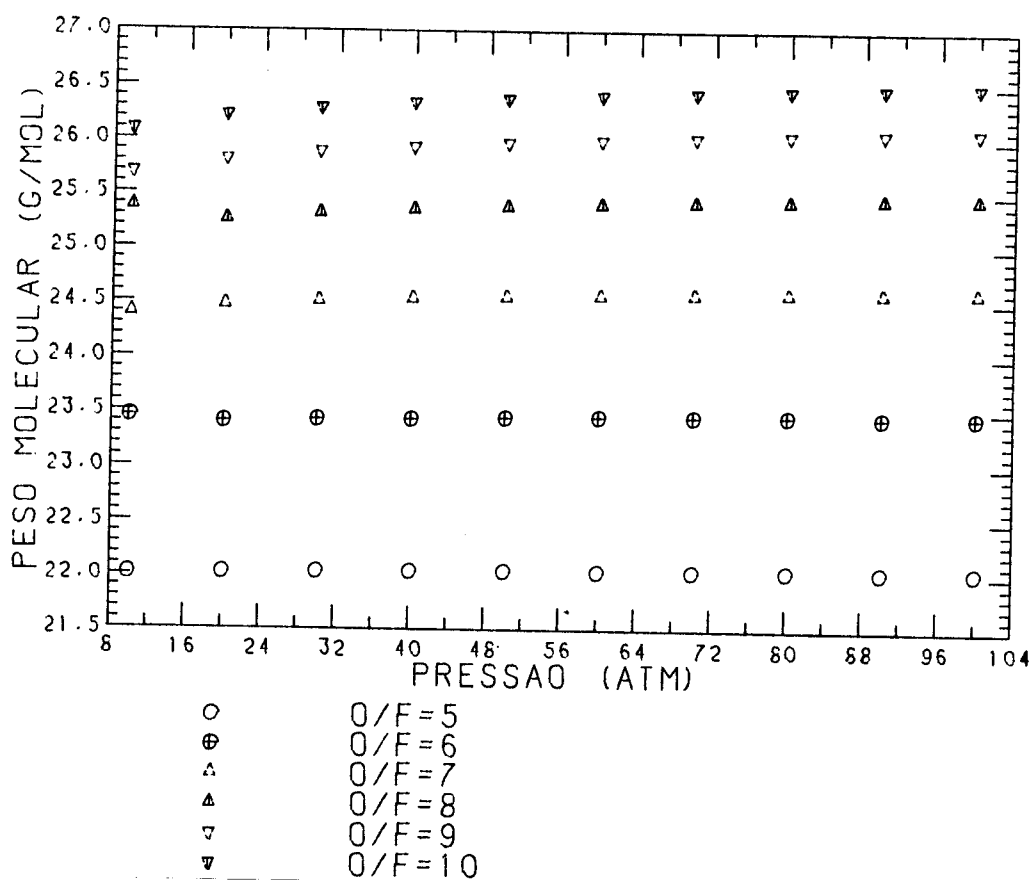


Fig. 13 - Peso molecular (MW) contra pressão de combustão.

4. ALGUNS ASPECTOS PRÁTICOS

O aglomerante do propelente parafina e perclorato de amônio é a própria parafina, cuja mistura é feita com a parafina líquida; só que a parafina serve de aglomerante até $O/F = 5$. Para valores mais altos de O/F não se consegue aglomerar estas duas substâncias. Mais ainda, para composições abaixo de $O/F = 5$, a combustão não consegue se auto manter.

Uma explicação para a combustão instável de composições abaixo de $O/F = 5$, é o excesso de combustível, o qual ao se derreter isola a chama das superfícies mais internas que ainda

contêm oxidante.

Outra característica deste propelente, $O/F = 5$, é a manutenção estável da área de queima, característica muito importante e desejada pelos construtores de motores foguetes, pelo fato de manter a pressão projetada durante a operação.

5. CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que o propelente parafina e perclorato de amônio apresenta níveis de I_{sp} comparáveis à pólvora de base-dupla comercial; logo, futuramente com o seu desenvolvimento poderá aproximar-se de propelentes comerciais. Outro fato a ser levado em consideração é que a parafina é um bom combustível e isto pode levá-la a participar de outras formulações. O único problema está na resistência mecânica do grão ser baixa, devido à grande quantidade de oxidante que é necessário na composição. Uma solução encontrada é adicionar oxidante na própria molécula, não sendo necessário alterar a proporção de parafina e o perclorato de amônio, através de uma nitração cujo produto será uma nitroparafina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASINGER, F. *Parafins, chemistry and technology*. Inglaterra, Pergamon, 1968.
- GORDON, S.; McBRIDE, B.J. *Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, Rocket performance, incident and reflected shocks, and Chapman-Jouguet detonations*. Washington, NASA, 1971. (NASA-SP-273).
- PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. *Chemical engineers handbook*. 5 ed. New York, Mc Graw-Hill, 1985.
- TATEVSKII, V.M.; BENDERSKII, V.A.; YAROVoi, S.S. *Rules and methods for calculating the physico-chemical properties of paraffinic hydrocarbons*. New York, Pergamon Press, 1961.

