



Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Síntese do polímero GAP - triol
Bolsista: Josiane Ribeiro Campos Silva
Orientador(a): Camila Maria Lapa
Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2018 a Julho de 2018

Resumo

Veículos espaciais exigem propulsores específicos, conhecidos como motores-foguetes, que requerem propelentes especiais. O grão propelente que preenche o envelope é composto por basicamente por três componentes: um sal inorgânico oxidante, rico em oxigênio e um agente redutor, normalmente um metal e uma parte orgânica, rica em carbono e hidrogênio, conhecida como binder. O binder é uma matriz polimérica fornece carbono e hidrogênio ao propelente, serve como um agente aglutinante para manter unidas as partículas dos agentes redutor e oxidante e também contribuir para as propriedades mecânicas do propelente. O metil azoteto de glicidila (GAP) é um ligante com potencial de utilização em propelentes sólidos pois além de atuar como ligante ele também contém características energéticas que contribuem para a propulsão do motor foguete. Este trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização do GAP-triol. Para obter o melhor rendimento na síntese do intermediário PECH-triol foi analisada a influência da velocidade de adição do monômero (10 e 20 gotas por minuto). O melhor resultado obtido foi de 92,93% utilizando 65 °C a 10 gotas por minuto. A partir do intermediário PECH-triol obtido, o GAP-triol foi azidado e caracterizado por FT-IR e DSC.

1. Introdução

O Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), órgão pertencente ao Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial, têm como missão ampliar o conhecimento e desenvolver funções científico-tecnológicas para fortalecer o poder aeroespacial brasileiro, através de pesquisa e desenvolvimento no campo aeroespacial. ^[1,2,3]

Para esse fim, o instituto desenvolveu uma série de veículos de sondagem servindo como base para o desenvolvimento do veículo lançador de satélites (VLS), componente essencial para o desenvolvimento da aeronáutica, garantindo autonomia para acesso ao espaço. [2,3]

Tais veículos exigem propulsores especiais, conhecidos como motores-foguetes, necessitam de propelentes adequados, altamente energéticos e capazes de oferecer alto impulso específico. O propelente sólido tipo compósito refere-se a uma mistura heterogênea de compostos químicos que durante sua queima gera gases e energia capazes de propelir artefatos. Esse propelente é composto basicamente por três componentes: uma parte orgânica, conhecida como binder; um sal inorgânico oxidante, e um agente redutor. [4,5,6,7]

No propelente compósito, o binder é uma matriz polimérica que incorpora os componentes do grão propelente e que tem como funções fornecer carbono e hidrogênio ao propelente, ser um agente aglutinante para manter unidas as partículas dos agentes redutor e oxidante e também contribuir para as suas propriedades mecânicas. [6,7]

O metil azoteto de glicidila, mais conhecido como GAP, é um polímero energético que está entre os mais pesquisados e utilizados entre os novos ligantes para propelentes. Além de atuar como ligante ele também contém características energéticas que contribuem para a propulsão do motor foguete.

Este polímero apresenta em cada unidade de repetição um grupo azida (N_3) e grupos OH nas extremidades da cadeia, sendo, neste caso trifuncional. Seu potencial como aditivo energético, mesmo com baixa concentração de oxigênio, é atribuído à cisão altamente exotérmica da estrutura de ligação de azida, N_3 a N_2 , acompanhada pela liberação de energia da ordem de 685 kJ/mol. [3,8]. Para produzir um material polimérico é essencial que a estrutura química da micromolécula de origem apresente funcionalidade igual a 2, ou seja, apresente dois locais suscetíveis para permitir o crescimento da cadeia. Se houver dois pontos, isto é, funcionalidade da molécula é 2, o polímero resultante apresenta cadeias lineares, com ou sem ramificações e comportamento termoplástico. E, se os grupos funcionais permitam que a reação ocorra por 3 ou mais pontos, o polímero resultante poderá conter ligações cruzadas, apresentando estrutura reticulada, tendo um comportamento termorrígido. Deste modo, a funcionalidade do polímero é um importante parâmetro nas propriedades mecânicas requeridas por um elastômero curado. [3,9,10]

Uma das principais vantagens no uso desse tipo de ligante energético é o incremento energético, a queima livre de compostos clorados e, como consequência, a possível redução

do peso do foguete devido à redução da quantidade de material oxidante, pois esse ligante atua como propelente e também é parte da estrutura do foguete. ^[11,12]

Neste trabalho será feita a síntese do GAP-triol Figura 1 (A), que possui mais grupos azida (N_3), devido a maior quantidade de unidades de repetição, e uma hidroxila a mais na extremidade da cadeia do polímero quando comparado ao GAP-diol Figura 1 (B). Com isso o polímero possui uma massa molecular maior devido a sua maior funcionalidade, conforme descrito por Ribeiro e colaboradores (2012) que obteve o GAP através da conversão direta da epícloridrina, ou seja, sem a etapa intermediária da síntese da epícloridrina. Nesse trabalho, a massa molecular do GAP-diol obtido foi de 366 g/mol, utilizando como iniciador o 1,4 butanodiol e dimetilformamida como solvente. Já a massa molecular do GAP-triol foi de 495 g/mol, utilizando como iniciador o glicerol e dimetilformamida como solvente. ^[13]

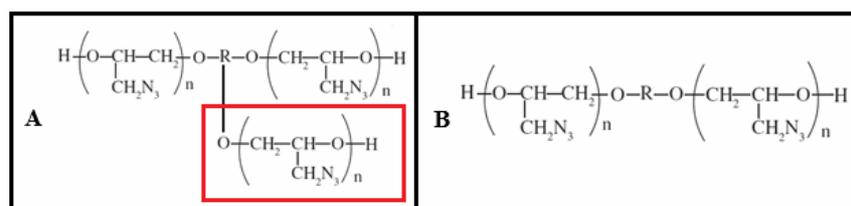


Figura 1: (A) Fórmula estrutural do GAP-triol, (B) Fórmula estrutural do GAP-diol.

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese e caracterização do GAP-triol. A ideia de desenvolver GAP-triol, aplicado em propelentes sólidos, está relacionada as melhores propriedades mecânicas decorrentes da maior funcionalidade do polímero quando comparado ao GAP-diol. As propriedades físico-químicas do GAP dependem do grau de polimerização, estrutura e método de preparação. ^[14] Segundo Ang e Pisharath (2012), a energia de ativação obtida por meio da análise TGA para GAP-diol foi de 164 kJ/mol, que é maior do que a energia de ativação obtida por meio da análise DSC para GAP-triol de 160 kJ/mol, indicando que o GAP-triol é sutilmente mais reativo do que o GAP-diol. ^[15]

A síntese do polímero GAP-diol é um processo estabelecido na divisão de química do IAE, descrito passo a passo em Sciamareli (2009), e serviu como base no desenvolvimento deste trabalho visto que na literatura há pouca informação sobre o passo a passo sobre a síntese do polímero GAP-triol. Segundo Sciamareli, na rota de síntese da PECH-diol participam, obrigatoriamente, a epícloridrina (ECH), um iniciador, no caso um diálcool com grupos OH terminais, um catalisador e um co-catalisador do tipo ácido de Lewis. Por meio da reação de

abertura do anel epóxi da epicloridrina ocorre o crescimento da cadeia. Em uma segunda etapa, a PECH-diol obtida reage, com o uso de solventes apróticos e apolares, com azida de um metal, normalmente azida de sódio, para formar o GAP, utilizando dimetil formamida como solvente a uma temperatura de 100°C. [16]

Sobre a síntese do polímero GAP-triol foram encontrados dados em Gaur e colaboradores (2003), no qual a PECH-triol foi sintetizada várias vezes, a uma temperatura de 5°C, alterando alguns parâmetros da reação como o iniciador, solvente, proporção monômero/catalisador e tempo de reação. A partir disso os resultados obtidos em porcentagem de rendimento foram comparados. Na segunda etapa o GAP-triol foi obtido, utilizando dimetil sulfóxido como solvente, a uma temperatura de 90-95°C. [17]

2. Materiais e métodos

Para realizar a síntese do GAP-triol é necessário obter o intermediário PECH-triol, com isso o GAP-triol foi sintetizado em duas etapas: na primeira etapa obteve-se o intermediário PECH-triol e, na etapa seguinte, obtém-se o GAP-triol.

2.1. Síntese da PECH-triol

O sistema reacional foi montado conforme a Figura 2, onde o reator foi inserido no banho de aquecimento; em uma das saídas da tampa do reator foi colocado o condensador, o qual foi ligado ao banho de resfriamento programado para a temperatura de 10 °C ± 3 °C. Em outra saída foi colocado um termômetro inserido na massa reacional e na terceira saída o funil de adição, pelo qual foram feitas as adições durante o processo de síntese.



Figura 2: Montagem da vidraria para síntese da PECH-triol.

É mostrado na Figura 3 o fluxograma de processo a síntese da PECH-triol.

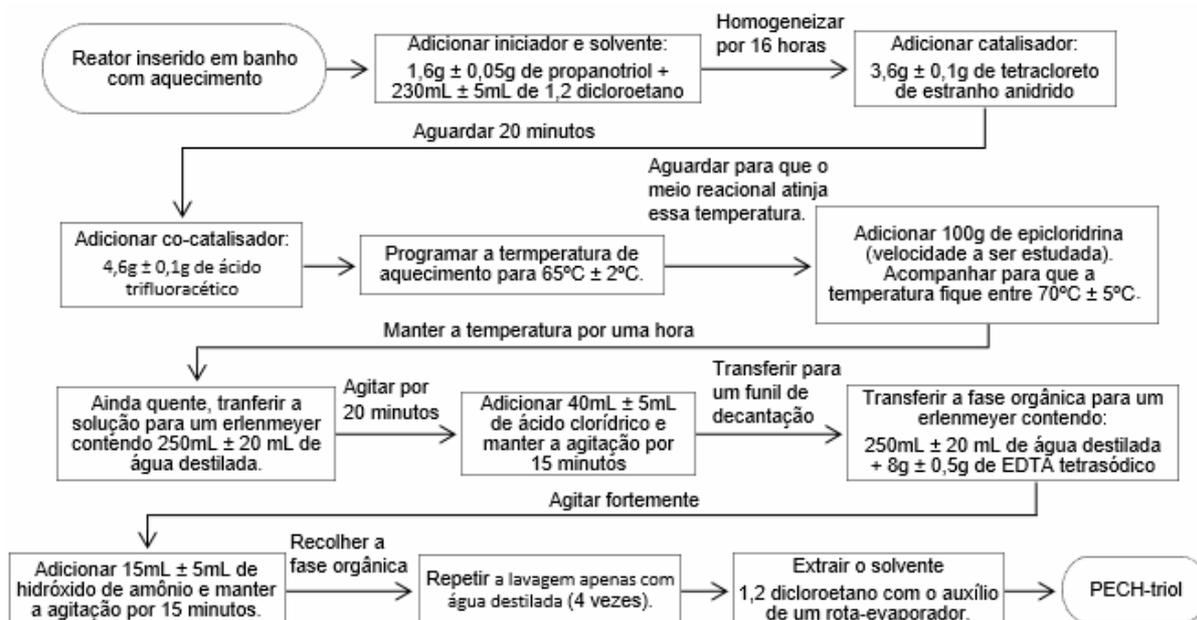


Figura 3: Fluxograma de processo para síntese de 100g de PECH-triol.

2.2. Síntese do GAP-triol

O sistema reacional, ilustrado na Figura 4, foi montado com um reator de vidro com tampa, sem camisa de refrigeração, dentro de um banho de aquecimento. Em uma das saídas da tampa do reator foi colocada a haste do agitador mecânico, em outra saída foi colocado um termômetro inserido na massa reacional, para acompanhamento da temperatura.



Figura 4: Montagem da vidraria para síntese da PECH-triol.

É mostrado na Figura 5 o fluxograma de processo para a síntese de GAP-triol.

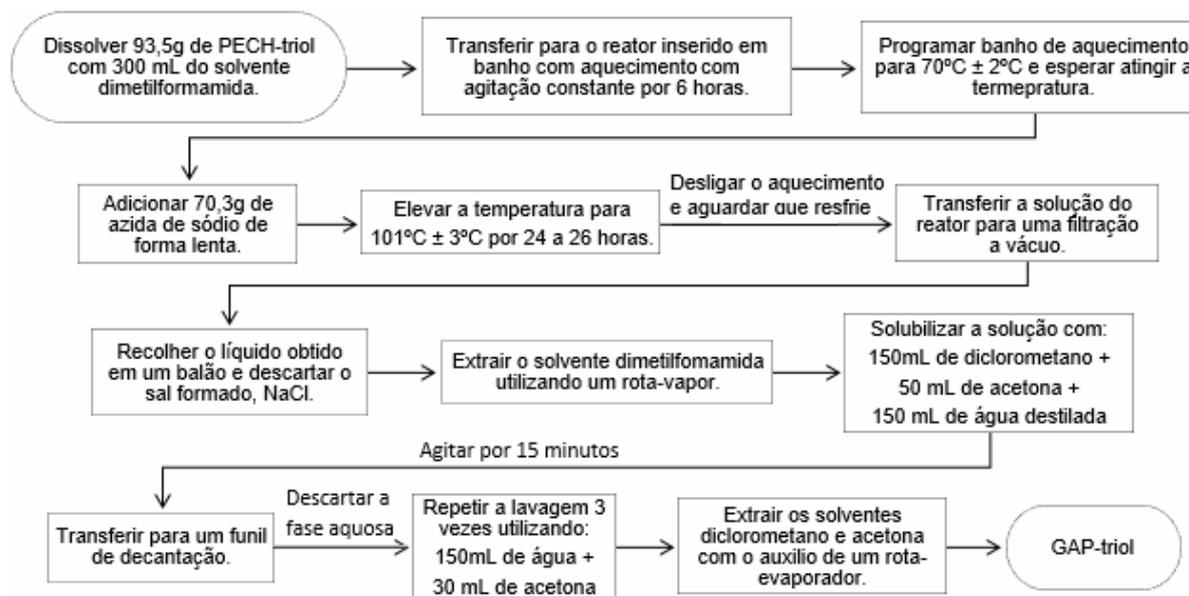


Figura 5: Fluxograma de processo para síntese de 100g de GAP-triol.

3. Resultados

3.1. Síntese da PECH-triol

Foram realizadas três sínteses, demonstradas na Figura 6, do intermediário PECH-triol, precursora do GAP-triol. Foram realizadas mais sínteses do polímero intermediário, pois, praticamente todas as propriedades físico-químicas do GAP estão relacionadas à PECH, tais como massa molar, índice de hidroxila e funcionalidade. Os ensaios foram realizados a temperatura de $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ com as velocidades de adição de epícloridrina de 10 e 20 gotas/minuto.

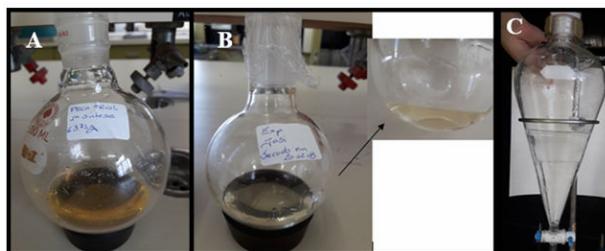


Figura 6: (A) PECH-triol Ensaio 1; (B) PECH-triol Ensaio 2, (C) PECH-triol Ensaio 3.

Na Tabela 1 estão descritos os resultados de rendimento de cada ensaio, e também as análises de índice de hidroxila para cada amostra, feitas para fins de caracterização. No ensaio 1 houve uma pequena variação na velocidade de adição da epícloridrina (15 a 20 gotas/minuto),

que ocorreu devido ao fato do controle da velocidade ser feito de maneira manual no laboratório, com o auxílio de um funil de adição e um cronômetro.

Tabela 1: Resultados dos Ensaios.

Ensaio	Temperatura	Velocidade de adição	Rendimento	Índice de Hidroxila
1	65 °C ± 2 °C	20 gotas/minuto	84,95%	1,16 ± 0,02 mmol/g
2	65 °C ± 2 °C	10 gotas/minuto	87,06%.	1,16 ± 0,08 mmol/g
3	65 °C ± 2 °C	10 gotas/minuto	92,93%.	1,14 ± 0,02 mmol/g

O valor médio de rendimento obtido nas sínteses realizadas foi de 88,31%. Gaur e colaboradores (2003) utilizaram o mesmo iniciador e mesmo solvente e obtiveram o rendimento de 75%, resultado inferior ao rendimento obtido nas sínteses realizadas. ^[17] Esse resultado indica que o aumento de temperatura na síntese da PECH-triol favorece o aumento de rendimento da reação.

Comparando-se as sínteses realizadas com mesma temperatura, porém com velocidades de adição diferentes foi possível observar que uma menor velocidade na adição do monômero favorece sutilmente o aumento do rendimento. Guanaes (2004) concluiu que o método mais adequado para a obtenção da poliepicloridrina é através da polimerização catiônica por abertura de anel em presença de álcool. Nesse método, dois mecanismos de reação podem ocorrer: o mecanismo com monômero ativado e o mecanismo de terminação de cadeia ativa. Para favorecer a propagação da cadeia polimérica, por meio do mecanismo de monômero ativado, foi feito o estudo de taxa de propagação em que Guanaes (2004) prova que o monômero deve ser adicionado lentamente a mistura reacional, contendo o catalisador e o álcool, e com uma velocidade próxima a sua taxa de consumo. Assim, o mecanismo de monômero ativado é favorecido em relação ao mecanismo de terminação de cadeia ativa. ^[18] Guanaes (2004) também concluiu que, para a obtenção de um polímero com um peso molecular mais alto possível, como o desejado neste trabalho, a polimerização deve ser conduzida com a adição lenta do monômero. ^[18]

Sciamareli (2012) descreve que o mecanismo de formação a poliepicloridrina ocorre pela abertura do anel de éter cíclico da epicloridrina seguindo um mecanismo de reação catiônico e em alguns casos coordenado, gerando um polímero isotático e atático. ^[3] Biedron (1990) descreve um mecanismo semelhante em que a síntese ocorre por meio da polimerização de

éteres cíclicos, por mecanismo de monômero ativado envolvendo adições consecutivas de moléculas de monômero protonadas a crescentes macromoléculas adaptadas com grupos hidroxila nas suas extremidades, e prova que tal mecanismo ocorre de maneira eficiente por adição lenta de monômero através de dados experimentais. ^[19]

Já com relação ao índice de hidroxila, o maior valor encontrado foi de $1,16 \pm 0,02$ mmol/g. Sciamareli e colaboradores (2009) obtiveram um índice de $1,19 \pm 0,05$ mmol/g para o GAP-diol, que possui uma hidroxila a menos em sua estrutura molecular. ^[20]

Além disso, durante a síntese do produto foram retiradas amostras para realizar a análise por FT-IR por meio da técnica de reflexão, a amostra foi colocada diretamente sobre o cristal do acessório UATR, com o objetivo de observar as alterações após a adição da epiclorigidrina. Em todos os três ensaios realizados os resultados da análise por FT-IR foram muito semelhantes e, por essa razão, há somente o resultado de um ensaio. Os espectros do polímero do Ensaio 1 são mostrados na Figura 7. As amostras foram retiradas no início da reação, após 1 hora e 30 minutos, após 4 horas, após 19 horas e após 24 horas com o término da reação.

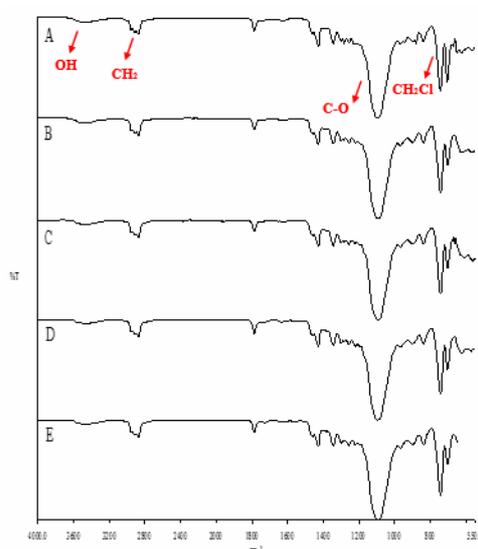


Figura 7: Espectros de acompanhamento de reação PECH-triol Ensaio 1 (após evaporação), por FT-IR / UATR, nos seguintes tempos: A – Inicial; B - Após 1h e 30 minutos; C - Após 4 horas; D - Após 19 horas, E - Após 24 horas.

A partir da análise por FT-IR, conforme a Figura 7, foram interpretadas com base na posição, forma e intensidade, as principais absorções observadas nos espectros, considerando o

histórico da amostra. As principais absorções e prováveis atribuições estão em torno de: 3460-3450 cm^{-1} , devido a estiramento de grupos OH; 2900-2800 cm^{-1} , região de absorção de grupos CH_2 ; 1100 cm^{-1} , devido a estiramento de grupos C-O; 750 cm^{-1} , região aos grupos CH_2Cl . Sciamareli e colaboradores (2009) observaram as principais absorções em 1114 cm^{-1} , devido a estiramento de grupos C-O, característico da ligação éter e em 748 cm^{-1} , região aos grupos CH_2Cl , resultado bem próximo aos obtidos para a PECH-triol. Desta forma, conclui-se que as amostras são constituídas, basicamente, de PECH, conforme observado na literatura ^[20].

Não há diferença entre os espectros após a adição da epícloridrina, ou seja, o tempo de reação serviu apenas para garantir o consumo total dos reagentes. Sciamareli e colaboradores (2009) utilizaram o período de 1 hora. ^[20] Esse resultado sugere que a diminuição do tempo não afetaria o resultado da reação, o que seria benéfico na economia energética do processo.

3.2. Síntese do GAP-triol

O procedimento de síntese do GAP-triol foi realizado para a obtenção de uma massa de 54 g de produto, de acordo com as proporções estequiométricas. Para realizar a síntese do produto a PECH-triol utilizada foi a do Ensaio 3. Como resultado, a massa de produto (Figura 7) obtida foi de 44,85 g, apresentando um rendimento de 83,05%.



Figura 8: GAP-triol

Como descrito no procedimento, após o processo de azidação, o solvente dimetilformamida é extraído com o auxílio do rotavapor, na Figura 9 é possível observar a diferença de coloração do produto antes da extração, conforme Figura 9 (A), e depois da extração, conforme Figura 9 (B). Tal diferença se deve a presença do resíduo NaCl no produto.

Após a retirada do solvente foi realizado o processo de lavagem do produto GAP-triol para a retirada do sal que pode ser observado na Figura 9 (B). Durante essa etapa do processo houve uma grande dificuldade em relação ao tempo de separação entre as fases aquosa e orgânica, mostrado na Figura 9 (C), devido a formação de emulsão durante a lavagem. Tal dificuldade fez com que o tempo desse processo de lavagem fosse maior do que o esperado. Segundo Schramm, (1992), a emulsão é formada quando um líquido se dispersa em outro em forma de gotículas, sendo eles imiscíveis entre si. Isto só é possível na presença de um agente emulsificante e de energia (neste caso, mecânica) suficiente para que ocorra a dispersão. [22] Sciamareli (2012) também relata em sua tese a dificuldade da quebra da emulsão formada entre as fases aquosa e orgânica, o que despendia grande tempo no processo de purificação do GAP. [3]



Figura 9: (A) GAP-triol antes da extração do solvente dimetilformamida. (B) GAP-triol após extração do solvente dimetilformamida. (C) Lavagem do GAP-triol.

Para tentar desestabilizar a emulsão formada, conforme ilustra a Figura 8 (C), o produto foi novamente lavado com a adição de 2g de bicarbonato de sódio para 100 mL de água destilada. Segundo Schons (2008), mecanismos de desestabilização das emulsões podem ser explicados a partir os mecanismos de estabilidade. A adição de um eletrófilo inorgânico reduz as forças repulsivas entre as partículas, sendo assim, quando a interação repulsiva entre as duplas camadas elétricas é inferior às forças atrativas de van der Waals ocorre a coalescência. Após essa lavagem houve, realmente, a desestabilização da emulsão, porém, em uma segunda lavagem com o bicarbonato de sódio observou-se que ocorreu uma interação em que parte do solvente diclorometano migrou do produto para a fase aquosa da mistura, ou seja, ocorreu uma extração líquido-líquido o que tornou inviável a utilização do bicarbonato de sódio. [23]

No fim do processo de purificação foi retirada uma amostra para realizar a análise por FT-IR com a técnica de análise de superfície por UATR, conforme Figura 10 (A), com o intuito de caracterizar o produto final.

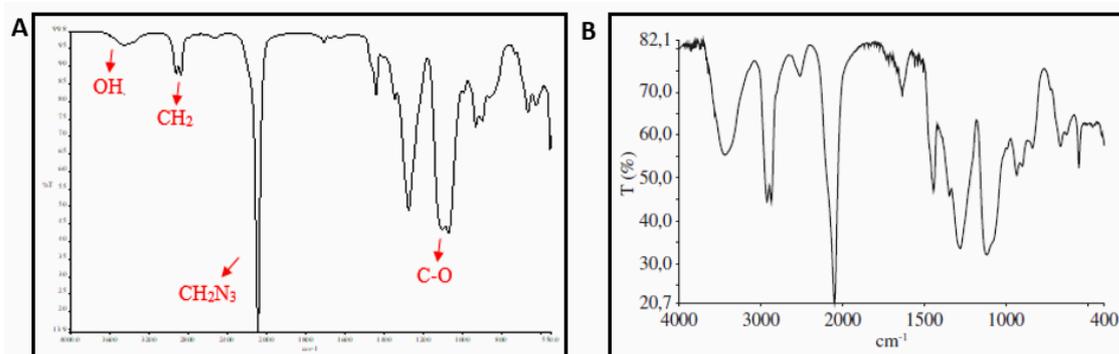


Figura 10: (A) Espectro GAP-triol, (B) Espectro Gap-diol.

A partir da análise por FT-IR, mostrada na Figura 10, as curvas foram interpretadas baseadas na posição e forma das principais absorções observadas nos espectros. As principais absorções e prováveis atribuições estão em torno de: 2100-1281 cm⁻¹, devido aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação CH₂N₃; as absorções em 1109-1106 cm⁻¹ e em 3367-3446 cm⁻¹, devidas as ligações éter da cadeia principal (C-O) e aos grupos hidroxila terminais. A absorção em torno de 750 cm⁻¹, região aos grupos CH₂Cl, desaparece como esperado, o que indica a azidação. Os espectros do GAP-diol e triol não tem diferenças qualitativas, pois os grupos funcionais presentes em ambos os polímeros são os mesmos.

Também realizou-se a análise Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC), Figura 11, com o objetivo de caracterizar o produto.

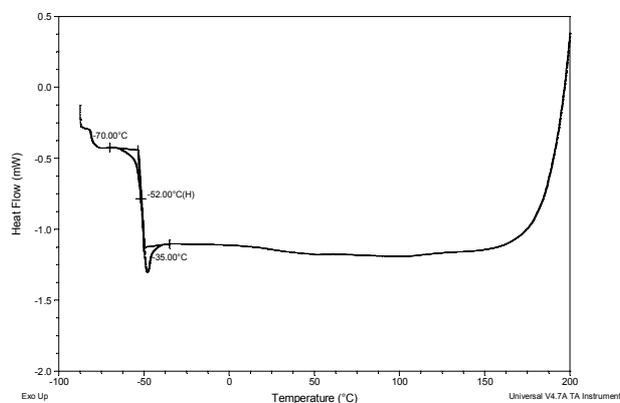


Figura 11: Análise DSC.

Conforme a Figura 11, obteve-se a temperatura de transição vítrea da amostra, a qual é evidenciada por um desnível endotérmico da linha de base. O GAP apresentou temperatura de transição vítrea (T_g) bem definida, que ocorreu a $-52,00\text{ }^\circ\text{C}$. Valor este próximo ao encontrado em literatura ^[23], de -45°C , em que Selim (1996) determinou, pelas análises DSC e TGA, as propriedades do GAP-diol puro. ^[24]

4. Próximas Etapas

Nas próximas etapas to trabalho será realizado um estudo de otimização da síntese da PECH-triol, alternando a temperatura, velocidade de adição, e solvente. com o objetivo de chegar a um polímero com as características necessárias para um binder.

5. Conclusões

O presente trabalho possibilitou a análise do processo síntese da PECH-triol, tornando possível determinar o melhor rendimento da reação de obtenção do produto com uma massa molar teórica aproximada de 3000 g/mol . Até o momento, conclui-se que a diminuição da velocidade de adição do monômero mostrou-se sutilmente benéfico em relação ao rendimento da reação de síntese da PECH-triol. Com este trabalho foi possível realizar a síntese e caracterização do GAP-triol, comprovada através da análise por FT-IR.

Referências

- [1] SCIAMARELI, J. Síntese e caracterização de agentes de ligação para propelentes polibutadiênicos compósitos, 2011. 113f. Tese (Mestrado em Física de Plasma) – ITA - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2011.
- [2] DALL AGNOL, C. B. Caracterização das reações entre o polímero metil azoteto de glicidila e diisocianatos, 2015. 63f. Dissertação (Mestrado em Química dos Materiais) – ITA - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.
- [3] SCIAMARELI, J. Síntese, caracterização e aplicação do polímero metil azoteto de glicidila (GAP) no desenvolvimento de novos propelentes para o programa aeroespacial brasileiro, 2012. 151f. Tese (Doutorado em Engenharia e Mecânica, Materiais e Processos de Fabricação) – ITA – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.
- [4] SCIAMARELI, J.; TAKAHASHI, M. F. K.; TEIXEIRA, J. M. Quím. Nova, v. 25, nº1, 2002.

- [5] Missão IAE. Disponível em: <<http://www.iae.cta.br/index.php/missao-visao-e-valores>> Acesso em 14 de novembro de 2017.
- [6] Análise da deformação de envelopes motores foguete devido à ação do tratamento térmico. Disponível em: <<http://www.grima.ufsc.br/cobef4/files/151003058.pdf>> Acesso em 14 de novembro de 2017.
- [7] Programa espacial brasileiro. Veículos lançadores. Disponível em: <<http://www.aeb.gov.br/programa-espacial/veiculos-lancadores/>> Acesso em 14 de novembro de 2017
- [8] NAZARE, A. N.; ASTHANA, S. N.; SINGH, Haridwar. Glycidyl azide polymer (GAP) - an energetic componente of advanced solid rocket propellants - a review. *Journal of Energetic Materials*, vol. 10, p. 43-63, 1992.
- [9] MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. *Introdução a Polímeros*. Ed. Edgar Blucher Ltda, 2ª edição. São Paulo, 1999.
- [10] SILVA, André Luis Bonfim Bathista e; SILVA, Emerson Oliveira da. *Conhecendo Materiais Poliméricos*. Universidade Federal de Mato Grosso, p. 5-20, 2003.
- [11] CANEVAROLO Jr, S. V. *Ciência dos Polímeros 2ª Edição* "Sebastião V. Canevarolo Jr. Editora Artliber, 2006
- [12] SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. *Fundamentos de Engenharia e Ciência*. AMGH Editora Ltda, 2012.
- [13] RIBEIRO, Sandro P.; SANTIAGO, David G.; JR., Ardson dos S. Vianna. Poli (Metil Azoteto de Glicidila) – GAP. I. Síntese e Caracterização. *Polímeros*, vol. 22, n. 5, p. 407-413, 2012.
- [14] PROVATAS, A. *Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations – A review of recente advances*. Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 2000.
- [15] ANG, How Ghee; PISHARATH, Sreekumar. *Energetic Polymers – Binders and Plasticizers for Enhancing Performace*. WILEY-VCH, First Edition, p. 46, 2012.
- [16] SCIAMARELI, J. et al. Otimização do processo de obtenção do pré-polímero metil azoteto de glicidila. *Journal of Aerospace Technology and Management*, v. 1, n. 1, 2009.
- [17] GAUR, Bharti; LOCHAB, Bimlesh; CHOUDHARY, V.; VARMA, I. K. Azido Polymers—Energetic Binders for Solid Rocket Propellants. *Journal of Macromolecular Science*, v.C43, nº 4, pg 505-545, 2003.



- [18] GUANAES, D. Poli(epicloridrina): síntese e caracterização, 2004. 92f. Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- [19] BIEDRON, T. et al. Kinetics of polymerization by activated monomer mechanism. Makromol. Chem. Macromol. Symp. 32, p. 155-168, 1990.
- [20] SCIAMARELI, J. et al. Síntese e caracterização do polímero energético metil azoteto de glicidila (GAP) via análises instrumentais. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, n. 2, p. 117-120, 2009.
- [21] MOHAN, Y. Murali; MANI, Y.; RAJU, K. Mohana. Designed Monomers and Polymers, v. 9, nº3, pg 201-236, 2006.
- [22] SCHRAMM, L. L. Petroleum emulsions: Basic Principles. In: SCHRAMM, L. L. Emulsions: Fundamentals and applications in the petroleum industry, Advanced Chemistry Series 231. Washington: ACS, p. 79-129, 1992.
- [23] SCHONS, E. Desestabilização de emulsões visando a redução do teor de óleo em água, 2008. 168f. Tese (Mestrado em Engenharia Mineral) – Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.
- [24] SELIM, K., OZKAR, S., YILMAZ, L. Thermal Characterization of Glycidyl Azide Polymer (GAP) and GAP-Based Binders for Composite Propellants. Journal of Applied Polymer Science, vol. 77, p. 538–546. 2000.