

Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Pesquisa e desenvolvimento do método de spout-fluid bed com spray Wurst para microencapsulamento de componentes de propelentes sólidos

Bolsista: Lucas Barros de Oliveira

Orientador (a): Márcio Yuji Nagamachi

Período a que se refere o relatório: Agosto de 2017 a agosto de 2018.

Resumo

O microencapsulamento consiste no recobrimento de um material particulado a fim de alterar certas características indesejadas desse material. As partículas oxidantes de um propelente, por exemplo, requerem essa cobertura para reduzir a sua higroscopicidade, incompatibilidade química e sensibilidade ao atrito e ao impacto. A camada protetora deve ser aplicada individualmente a cada partícula de modo estas fiquem protegidas e sem aglomerações. Um dos métodos empregados é o spray Wurst, no qual as partículas recebem a camada protetora através de um spray e se mantém em circulação com o auxílio de um tubo *draft*. Outro método é a coacervação, no qual o polímero se deposita na superfície das partículas que se encontram em suspensão em um dispersante apropriado. Neste trabalho, o estudo por CFD do leito fluido cônico foi estendido para o spray Wurst, e a técnica de coacervação foi introduzida e testada com partículas de ADN. Os resultados obtidos mostraram boa concordância entre as simulações por CFD e os dados experimentais, e o microencapsulamento de partículas de ADN por coacervação se mostrou muito adequada e eficaz.

1. Introdução

A partir da década 1930, quando surgiram os primeiros registros de tentativas de microencapsulamento, diversos estudos foram iniciados dando origem a várias técnicas de microencapsulamento [1]. Esse processo tem como objetivo aplicar uma fina camada polimérica na superfície das partículas, a fim de adequá-las às aplicações às quais se destinam. O microencapsulamento é utilizado em diversas áreas, dentre eles: o setor de

alimentos, cosméticos, adesivos, pigmentos, biomédico, entre outros [2], sendo ainda aplicado em explosivos e oxidantes com grande emprego na área aeroespacial.

A escolha da técnica de microencapsulamento depende do tipo do material e do mecanismo de aplicação. Existem três métodos principais [3]: 1) método físico: no qual estão inclusas as técnicas de liofilização, leito fluidizado, spray drying e spray cooling; 2) método químico: exemplificado pela inclusão molecular e a polimerização interfacial e o 3) método físico-químico: no qual se enquadra a coacervação.

Dentre essas técnicas, o leito fluidizado é um dos mais difundidos. Nele, ocorrem processos fenomenológicos entre o ar e o leito de partículas que envolvem intensas trocas de massa, energia e de quantidade de movimento. O leito fluido cônico com jorro é um avanço em relação ao leito fluido convencional, pois promove maior dispersão e maior contato entre as fases de modo a intensificar essas trocas [4]. O fundo cônico permitiu ainda concentrar o fluxo de ar no centro do leito, promovendo assim um movimento circulatório que confere maior uniformidade e homogeneidade para as partículas no processo [5]. A operação com jorro nesses leitos fluidos cônicos (*Spout-Fluid Bed*) reduziu ainda significativamente a perda de carga e a potência necessária para o bombeamento de ar. O movimento circulatório das partículas nesse tipo de leito possibilitou ainda o surgimento de uma técnica de microencapsulamento largamente empregada na indústria química, farmacêutica e aeroespacial, o *spray Wurst*. Essa técnica utiliza um bico de aspersão de resina no topo e/ou na base do leito de partículas [4,5]. Um aprimoramento dessa técnica foi a utilização de um *draft-tube* no interior do leito. O *draft-tube* é um cilindro oco colocado no centro do leito que permite confinar o jorro e direcioná-lo em uma única direção, tornando o encapsulamento mais eficiente. Além disso, o *draft-tube* torna o movimento circulatório das partículas mais uniforme [5].

Outra técnica de microencapsulamento de partículas muito difundida é a coacervação. A coacervação pode ser subdividida em dois tipos, a simples e a complexa; a coacervação simples consiste num processo no qual o material que se deseja recobrir encontra-se disperso em uma fase contínua líquida, e o material polimérico em solução (recobrimento) é adicionado ao sistema. A fase dispersa, a fase contínua e a solução polimérica são imiscíveis, porém, compatíveis. O polímero é induzido a se concentrar na superfície das partículas pela diminuição da sua solubilidade na fase contínua. Já na coacervação complexa, dois polímeros de cargas opostas são combinados em solução de maneira que a interação entre eles seja

manipulada para forçar a precipitação e a formação do recobrimento a partir de mudanças nas condições do meio, tornando o efeito eletrostático mais instável para a formação da cápsula. Esse processo é afetado por alterações no pH, no tipo e na quantidade de coloide, na razão entre as cargas dos dois coloides, na escolha do material encapsulante, nas condições de agitação, no diâmetro desejado para o material que se deseja encapsular, dentre outros [6]. Para esse projeto foi utilizada a técnica da coacervação simples.

Em propelentes sólidos, o microencapsulamento é utilizado para o recobrimento do seu componente explosivo ou oxidante, como é o caso do perclorato de amônio (AP), encontrado em quase todas as formulações de propelentes sólidos. Nesse caso, o microencapsulamento reduz a sensibilidade do oxidante ao atrito e ao impacto, o que o torna o mais seguro tanto para o processamento quanto para o armazenamento [7]. Além disso, o microencapsulamento protege o oxidante contra a umidade e reduz a sua incompatibilidade com outros componentes do propelente. Porém, o microencapsulamento de partículas de AP é menos comum do que a do seu potencial substituto, o ADN (dinitramida de amônio) [8]. A grande vantagem desse último está na ausência de cloro na formulação e de HCl nos gases de queima [9]. O microencapsulamento nesse caso é necessário devido à alta higroscopicidade e a incompatibilidade química com o agente de cura do propelente. Neste estudo, a coacervação foi escolhida como o método de microencapsulamento para o ADN.

O objetivo deste trabalho é prosseguir os estudos por CFD com o *OpenFoam* do leito fluido cônico, estendendo-os para o leito fluido cônico com o tubo draft. Busca-se realizar testes de microencapsulamento de partículas de AP com PMMA por spray Wust, e iniciar os estudos e testes de microencapsulamento de partículas de ADN com HTPB e MDI como agente de cura por coacervação.

2. Materiais e Métodos

2.1. Leito fluido cônico

Os dados foram obtidos com partículas esféricas de perclorato de amônio de 500 μm de grau técnico da AEQ. O equipamento empregado é um leito fluido cônico, modelo VFC-LAB Micro, da Freund-Vector com capacidade entre 0,02 e 0,6 kg. O

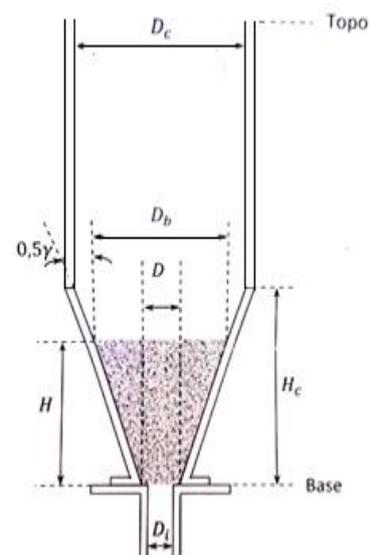


Fig. 1 – Representação do leito cônico e seus parâmetros.

equipamento possui as seguintes dimensões em cm: $D_c = 14,30$, $H_c = 18,85$, $D = D_i = 4,30$ e $\gamma = 29,71^\circ$, conforme ilustra a Fig. 1. As simulações foram realizadas em um computador IBM-PC com sistema operacional *UBUNTU-LINUX*, versão 14.04, e o aplicativo de CFD utilizado é o *OpenFoam*, versão 3.01.

2.1.1. Métodos

As simulações foram conduzidas para 0,05 kg, de perclorato de amônio. A altura do leito estático, $H = H_o$, foi determinada experimentalmente para essa quantidade de material e utilizada na simulação. As perdas de carga ΔP foram obtidas por simulação para diferentes vazões ou velocidades do ar U_{ar} no fundo do leito. O leito fluido cônico foi então equipado com os atomizadores e o tubo de arraste, ou *draft-tube*, e testes de microencapsulamento de perclorato de amônio com poliacrilato foram realizados por *spray Wurst*. O microencapsulamento foi feito em ciclos, cada ciclo consiste em 10 segundos de aspersão de resina seguidos de 2 minutos de secagem dentro do leito, com ar à 55 °C. Com a necessidade de utilizar o *draft-tube*, a geometria da placa de vazão da base do leito foi alterada, utilizando uma placa que concentra maior vazão no centro da placa.

2.2. Coacervação

Os dados foram obtidos com partículas esféricas de perclorato de amônio de 500 μm de grau técnico da AEQ. Um sistema (Figura 8) foi montado para realizar a coacervação, esse sistema consiste em um banho térmico quente (Circulator HAAKE DC3), um agitador mecânico (MARCONI - MA259) e um béquer encamisado.

2.2.1. Método

O sistema determinado para o processo de coacervação das partículas de perclorato descrito a seguir: sobre 100mL de vaselina líquida sob agitação de 480 rpm e a uma temperatura de 60°C, foi adicionado 0,001 kg de partículas de perclorato de amônio, e em seguida a resina de PMMA diluída em 45% de água destilada foi gotejada, uma gota à cada 10 min por cerca de uma hora.

2.2.1.1. ADN

Sobre 100 mL de n-hexano sob agitação à uma temperatura de 60°C, adicionou-se 1g de partículas de ADN recristalizadas e 0,13g de HTPB (3 gotas) deixando misturar por 30

minutos para que a resina enovele-se as partículas, e então adicionou-se 0,034g (1 gota) de uma agente de cura (MDI), deixando o sistema em agitação por 2 horas para a cura da resina.

3. Resultados

3.1. Leito fluido cônico

O leito de partículas ocupa apenas a parte cônica do equipamento e o ar é injetado na câmara localizada no fundo do cone, onde também é feita a medição da pressão do ar. A vazão do ar é ajustada pela válvula do rotâmetro. O diâmetro das partículas é $d_p = 500 \mu\text{m}$ e a densidade $\rho_p = 1,95 \text{ g/cm}^3$. A altura de leito estático H é 0,021 m.

3.1.1. Simulação de leito fluido cônico com spray Wurst.

De acordo com a Fig. 2, a perda de carga cresce acentuadamente no início com o aumento da vazão de ar. Após atingir um pico, há uma queda brusca da perda de carga e a formação do jorro no ponto indicado pela velocidade mínima de jorro U_{ms} ,

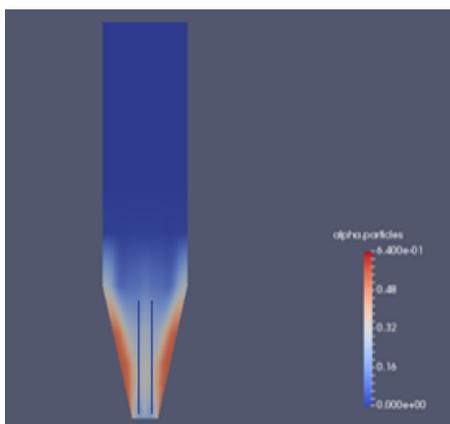


Fig. 3 – Simulação do leito cônico com jorro para altas velocidades do ar.

conforme mostra a Fig. 2. A partir desse ponto, o leito se expande

com o aumento da velocidade do ar, e as partículas passam a realizar um movimento circulatório. A utilização do *draft-tube*, Fig. 3, confere maior uniformidade a esse movimento circulatório e promove maior homogeneidade durante a aplicação de encapsulante nas partículas.

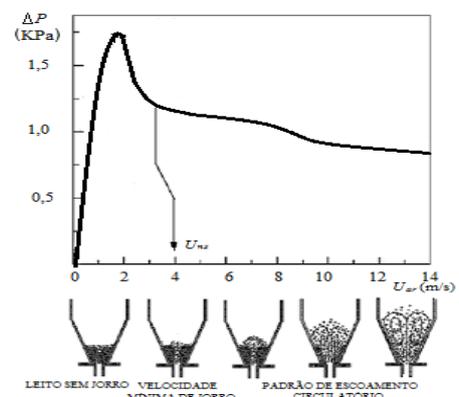


Fig. 2 – Estágios de formação de jorro em leito cônico.

A Fig. 3 mostra que as partículas (em vermelho) se concentram próximas das paredes devido à presença do *draft-tube*, que facilita a passagem das partículas através da região central do leito onde ocorre a formação do jorro. A perda de carga foi obtida da pressão média no fundo do reservatório cônico [10]. A figura 4 mostra uma comparação entre a curva experimental e a obtida por simulação por CFD.

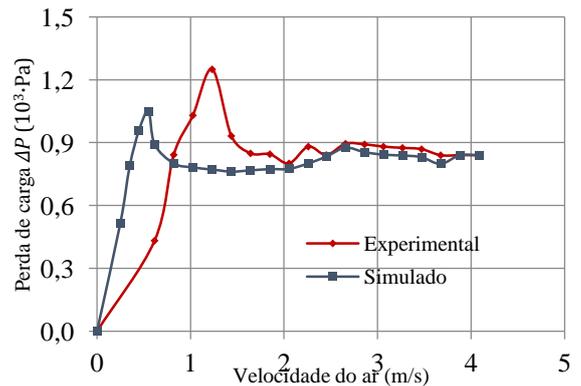


Fig. 4 – Comparação da perda de carga com o tempo para 0,05 kg de leito.

A curva obtida por simulação apresenta valores inferiores tanto de perda de carga ΔP quanto de velocidade mínima de jorro U_{ms} quando comparadas com as curvas experimentais. Essa diferença pode ser explicada pelo efeito de histerese [11], uma vez que os dados experimentais foram obtidos para velocidades crescentes de ar. Os dados obtidos para valores decrescentes produzem curvas com valores mais próximos dos obtidos por simulação.

3.1.2. Microencapsulamento por *spray Wurst*

O microencapsulamento em leitos cônicos com *spray Wurst* é uma das técnicas mais promissoras, devido ao seu padrão circulatório de partículas com jorro. O *draft-tube* se situa no centro do leito, conforme mostra a Fig. 5. Esse tubo confere maior uniformidade e homogeneidade à aplicação da resina encapsulante. Essa resina é aspergida por um *spray* localizado no topo do tubo, como mostra a Fig. 5.

Foi aplicada uma camada de poliacrilato em partículas de perclorato de amônio, o processo de encapsulamento consistiu de ciclos de 10 segundos de aspersão de resina seguidos de 2 minutos de secagem com movimento circulatório e com o ar aquecido a 55 °C. Esse tempo de secagem reduz a aglomeração das partículas e varia de acordo com a quantidade de material no leito.

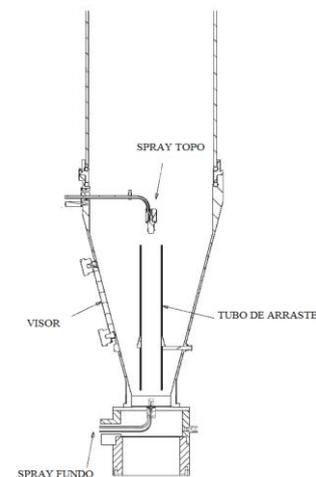


Fig. 5 – Leito fluido cônico com *spray-Wurst*.

Fonte: Spouted and Spout-Fluid Beds, 2011.

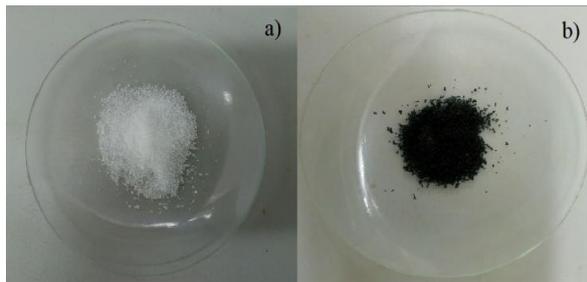


Fig. 6: Partículas de perclorato de amônio com (b) e sem (a) encapsulamento

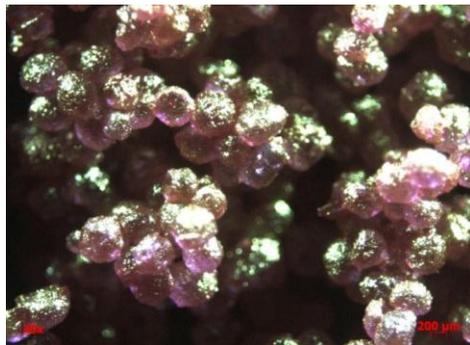


Fig. 7: Microscopia ótica de partículas de perclorato de amônio microencapsulados.

3.2. Coacervação

O sistema montado para a realização dessa técnica consiste de dois banhos térmicos (um quente e outro frio) acoplados a um reator encamisado e um agitador mecânico, conforme mostra a Fig. 8. Nesse sistema, a coacervação pode ser conduzida na temperatura ideal de microencapsulamento do material. Esse sistema é envolvido por um escudo de proteção a fim de conferir maior segurança ao operador.

Inicialmente, todo o PMMA foi adicionado no início do processo, mas, devido à alta viscosidade, ocorrência de aglomeração e dificuldades de encapsulamento, decidiu-se por diluí-lo previamente em água, e então adicioná-lo gota por gota em certo intervalo de tempo. O intervalo entre os gotejamentos objetivava permitir que houvesse tempo suficiente para o recobrimento e a evaporação do solvente (água).

A Fig. 9 mostra as partículas de AP encapsuladas com PMMA aplicadas por gotejamento intermitente, e a Fig. 10 mostra as partículas de AP

Para o encapsulamento de 50 g de partículas perclorato amônio AP, foram realizados 32 ciclos. A Fig. 6 mostra o perclorato AP sem encapsulamento (a) e o perclorato de amônio AP com encapsulamento (b). Para realçar o contraste

do recobrimento, foi utilizado um corante roxo misturado à resina poliacrílica. A Fig. 7 mostra uma micrografia ótica das partículas revestidas, nas quais o recobrimento pode ser observado com maiores detalhes devido à presença do corante.



Fig. 8: Sistema utilizado na coacervação.

encapsuladas com o PMMA adicionado no início do processo.

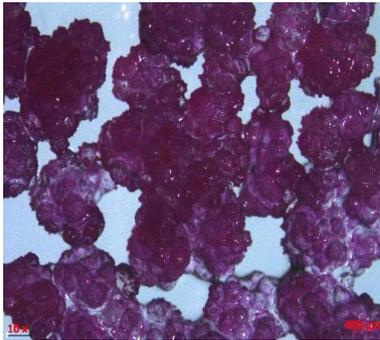


Fig. 9 – AP microencapsulado com PMMA diluído e com gotejamento intermitente.

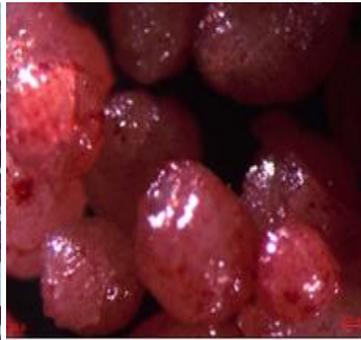


Fig. 10 – AP microencapsulado com todo o PMMA adicionado no início.

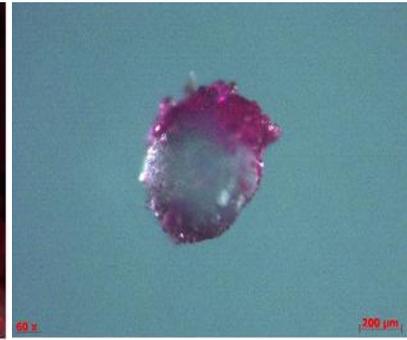


Fig. 11 – AP parcialmente encapsulado com todo o PMMA adicionado no início.

Observa-se que a adição de todo o PMMA no início ocasiona aglomeração e encapsulamento parcial, enquanto que no gotejamento intermitente, as partículas estão totalmente envolvidas pelo polímero, sem aglomeração e com uniformidade da película. Isso ocorre porque o PMMA possui alta massa molar (entorno de 142.000 g/mol) e alta viscosidade, o que dificulta a sua dispersão no sistema.

3.2.1. Microencapsulamento por coacervação com partículas de ADN

O microencapsulamento do ADN foi feito por coacervação com resina de HTPB. O procedimento utilizado foi por gotejamento intermitente, citado anteriormente, com algumas modificações em relação ao AP. Foram feitas adições de três gotas a cada intervalo de tempo no lugar de uma apenas. Além disso, foi introduzido um tempo adicional de 30 min para o recobrimento e a cura do HTPB com o MDI.

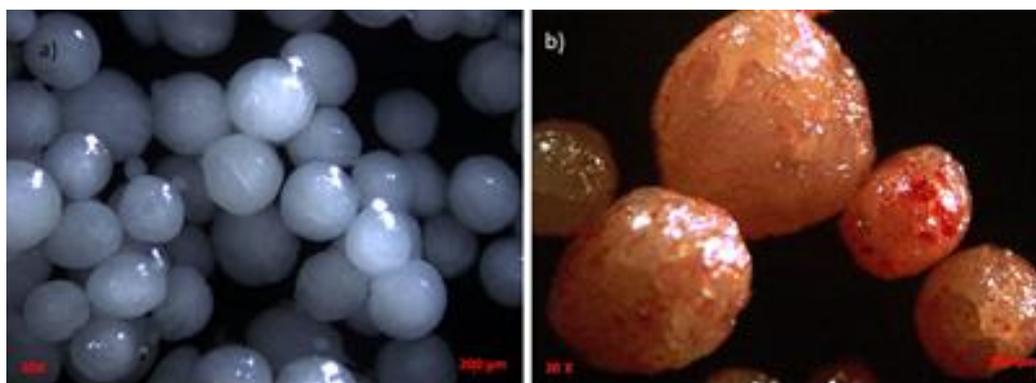


Fig. 12 – a) ADN recristalizado; b) ADN recristalizado com uma camada de HTPB;

A Figura 12-a mostra partículas de ADN recristalizadas e a Figura 12-b mostra as partículas de ADN recobertas com uma camada uniforme de poliuretano de HTPB. Foi feito ainda um teste de absorção de umidade em função do tempo com balança analítica. A partícula sem *coating* apresentou uma média de absorção de $\sim 0,003$ g/min, enquanto que a partícula com *coating* apresentou média de $\sim 0,00001$ g/min. Essa larga diferença indica a efetividade do encapsulamento empregado.

Diferentemente da resina de PMMA, cuja cura ocorre com a evaporação do solvente, a cura do HTPB ocorre pela reação com um agente de cura que nesse caso é o MDI. Isso possibilita que o tempo de cura e o espessamento da camada possam ser controlados mais adequadamente.

4. Conclusões

A simulação por CFD se mostrou capaz de representar os processos fenomenológicos que ocorrem num processo de microencapsulamento em leito fluidizado cônico com spray Wurst. As diferenças observadas com os dados experimentais se devem à histerese, conforme observado nos sistemas de leito cônico simples. O método de microencapsulamento por spray Wurst se mostrou eficiente e de alto rendimento, com as partículas totalmente revestidas e com baixa aglomeração.

A coacervação também se mostrou uma técnica muito eficiente de microencapsulamento, principalmente com o emprego da resina de HTPB, em que não houve a formação de aglomerados, provavelmente causado pela sua baixa massa molar e baixa viscosidade comparada com o PMMA. Ambas as técnicas se mostraram bastante eficientes, mas a técnica de leito cônico com spray Wurst se mostrou mais produtivo para o microencapsulamento de grandes quantidades de materiais.

5. Divulgação dos resultados

Os resultados obtidos farão parte de artigos que serão submetidos à divulgação em congressos e revistas científicas nacionais ou estrangeiras.

6. Referências

[1] Ré, M.I.; *Microencapsulação: Em busca de produtos inteligentes*. Ciência Hoje 27(162):24-29. (2000).

- [2] ANSEL H.C.; POPOVICH N.G.; ALLEN L.V.; *Pharmaceutical dosage form and drug delivery systems*. 6. ed. Ed. Williams & Wilkins, Baltimore, (1999).
- [3] SUAVE, J.; DALL'AGNOL, E.C.; PEZZIN, A.P.T.; SILVA, D.A.K.; MEIER, M. M.; SOLDI, V.; *Microencapsulação: Inovação em diferentes áreas*. UNIVILLE, Joinville. (2006).
- [4] GUPTA, C.K., SATHIYAMOORTHY, D.; *Fluid Bed Technology in Materials Processing*, CRC Press, New York, (1999).
- [5] EPSTEIN, N.; GRACE, J.R, *Spouted and Spout-Fluid Beds: Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, London, (2011).
- [6] FERNANDA Vitória Leimann; *Microencapsulação de óleo essencial de capim limão utilizando o processo de coacervação simples*. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. (2008).
- [7] BOGGS, T. L.; *Deflagration Rate, Surface Structure and Subsurface Profile of Self-Deflagrating Single Crystals of Ammonium Perchlorate*. AIAA Journal, pp.867-873. (1970).
- [8] NAGAMACHI, Márcio Y.; OLIVEIRA, José Irineu S.; KAWAMOTO, Aparecida M. and DUTRA, Rita de Cássia L.; ADN - *The new oxidizer around the corner for an environmentally friendly smokeless propellant*. J. Aerosp. Technol. Manag. vol.1, n.2, pp.153-160. (2009).
- [9] GONCALVES, Rene Francisco Boschi; ROCCO, José Atílio Fritz Fidel; IHA, Koshun and MACHADO, Francisco Bolivar Correto; *Modelagem da combustão da dinitramida de amônio por simulação computacional*. Quím. Nova . (2009).
- [10] OLIVEIRA, L.B., NAGAMACHI M. Y.; *Pesquisa e Desenvolvimento do Método de Spout-Fluid Bed com Spray Wurst para Microencapsulamento de componentes de propelentes sólidos*, relatório PIBIC, São José dos Campos, (2017).
- [11] KALBASI, M., BAHRAMIAN, A.R., REZA K.J.; *Prediction of Minimum Spout Velocity and Moisture Distribution of Ammonium Perchlorate in a Spouted Bed Dryer*, Iran. J. Chem. Eng., 26, 1, 113-130, (2007).
-