



Relatório Parcial

Título do projeto de pesquisa: Melhoria de processo na síntese do GAP
Bolsista: Josiane Ribeiro Campos Silva
Orientador (a): Camila Maria Lapa
Período a que se refere o relatório: Agosto de 2016 a Julho de 2017

Resumo: Propulsores de veículos espaciais, também conhecidos como motores-foguetes, exigem propelentes especiais. Os propelentes sólidos, são compostos por uma matriz polimérica também conhecida como ligante, que atua como aglutinante de carga energética combustível, e confere resistência mecânica ao propelente. O metil azoteto de glicidila (GAP) é um ligante muito utilizado. Este trabalho tem como objetivo geral aperfeiçoar a purificação do GAP através do processo de lavagem para que a extração do sal, NaCl, formado na reação de síntese possa ser retirado da mistura com maior facilidade. Proporcionando, deste modo, maior rendimento e redução do tempo necessário para obtenção do material. Foi elaborado um planejamento em que para avaliar o efeito da temperatura e da quantidade de água nas lavagens do GAP. Com base nisso foi possível concluir que a melhor maneira de realizar a purificação do produto é a lavagem utilizando 400mL de água a 80°C pois retirou maior quantidade de sal em um menor tempo. No decorrer dos ensaios observou-se na amostra de GAP uma lenta decantação de sal no fundo do balão volumétrico. Com isso, a próxima etapa da pesquisa será o estudo a centrifugação, em que o objetivo é separar rapidamente o sólido (sal) do líquido (GAP).

1. Introdução

Veículos lançadores de satélites (VLS) e foguetes espaciais são estratégicos para o desenvolvimento de um país, possibilitando além de lançamentos de satélites, a realização de experimentos em ambientes de micro gravidade. O Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) desenvolveu e produziu um conjunto de foguetes de sondagem, que são lançadores de pequeno porte, e recebem as denominações: Sonda I, Sonda II, Sonda III, Sonda IV (ilustrados na Figura 1)^[1].

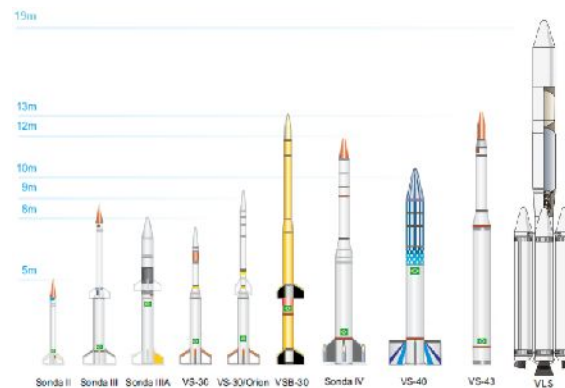


Figura 1: Veículos desenvolvidos ou em desenvolvimento no IAE

Os foguetes de sondagem são utilizados para estudos de alta atmosfera, em verificações de sistemas de inovação tecnológica introdução de materiais compostos, testes de sistemas de separação, testes de ignição de segundo estágio de foguetes de maior porte, recuperação de carga útil no mar, aquisição de dados durante o voo, dentre outras aplicações. A principal função dos foguetes de sondagem foi adquirir conhecimento para o desenvolvimento do Veículo Lançador de Satélite (Figura 1) que juntamente com o Veículo lançador de microssatélite (VLM), constituem os projetos em desenvolvimento no IAE atualmente. O combustível utilizado nesses veículos é o propelente sólido do tipo compósito^[1].

O propelente sólido compósito é uma mistura heterogênea composta por uma matriz polimérica também conhecida como ligante ou blinder, que atua como aglutinante de carga energética combustível, e confere resistência mecânica ao propelente^[2].

Altos teores de cargas sólidas, constituídas principalmente por compostos oxidantes e aditivos metálicos, são incorporados a matriz polimérica, resultando no propelente sólido compósito. Sais inorgânicos como nitrato de potássio, nitrato de amônio e perclorato de amônio são utilizados como oxidantes devido à quantidade de oxigênio em suas moléculas que é liberado durante a decomposição térmica desses sais. Além desses materiais, a formulação do propelente sólido compósito pode conter plastificantes, agentes de ligação, catalisadores, metais e outros aditivos^[1].

Ao longo dos anos, a evolução dos propelentes sólidos esteve muito relacionada ao desenvolvimento de novos polímeros^[3]. Os materiais poliméricos têm sido utilizados em aplicações inovadoras, com técnicas cada vez mais aperfeiçoadas graças ao progresso do conhecimento em relação a estruturas e a influência que as condições

processo exercem sobre as características finais dos produtos. Em nenhum outro material de engenharia, as diferenças estruturais e variáveis do processo estão tão intimamente ligadas ao desempenho como os polímeros^[4].

A busca por novos materiais poliméricos na produção de propelentes é contínua. Poliésteres energéticos com terminação hidroxila tem-se tornado comercialmente disponíveis, como o metil azoteto de glicidila (GAP) que está entre os mais pesquisados e utilizados entre os novos aditivos para propelentes^[3].

A síntese do polímero metil azoteto de glicidila (GAP) já é um processo estabelecido na divisão de química, entretanto apresenta vários gargalos de produção que necessitam ser solucionados para que o polímero possa ser efetivamente utilizado no desenvolvimento de novos propelentes para o programa aeroespacial brasileiro. Nesse sentido, busca-se a melhoria do processo por meio da otimização das operações unitárias envolvidas na síntese.

Este trabalho tem como objetivo geral aperfeiçoar a purificação do GAP através do processo de lavagem para que a extração do sal, NaCl, formado na reação de síntese possa ser retirado da mistura com maior facilidade. Proporcionando, deste modo, maior rendimento e redução do tempo necessário para obtenção do material.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Setor Aeroespacial

Propulsores de veículos espaciais, também conhecidos como motores-foguetes, exigem propelentes especiais, altamente energéticos, que ofereçam alto impulso específico. Um motor-foguete movido a propénte sólido é constituído basicamente por um tubo metálico cilíndrico, denominado envelope motor, preenchido quase totalmente com massa propénte, o grão propénte. Na Figura 2, está o esquema simplificado de motor-foguete^[5].

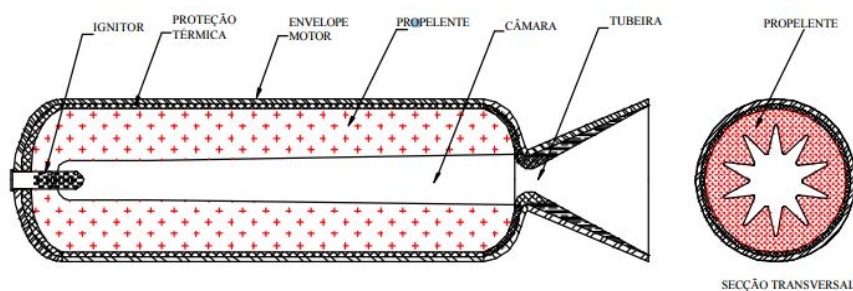


Figura 2: Esquema simplificado de um motor-foguete.

2.2. Propelente Sólido

Propelente pode ser definido como uma mistura de compostos químicos que durante sua queima gera gases e energia capazes de propelir artefatos, como projeteis, foguetes ou mísseis^[1].

O metil azoteto de glicidila (GAP) corresponde as expectativas necessárias para propelentes sólidos. É um polímero que apresenta em cada unidade de repetição um grupo azida (N_3) e grupos OH nas extremidades da cadeia, sendo, portanto bifuncional^[6].

Uma das principais vantagens no uso desse tipo de ligante é a possível redução do peso do foguete devido à redução da quantidade de material oxidante, pois o material atua como propelente e também é parte da estrutura do foguete, como ilustrado na Figura 2.

2.3. Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (“mono”) unidade de repetição^[7].

Materiais poliméricos são muito utilizados em composições de explosivos para melhoria de algumas propriedades fundamentais para o uso, tais como: manuseio, transporte e estocagem dos explosivos. Pois por ser classificado como elastômero tende a absorver melhor impactos, o que reduz o risco de detonação indesejada^[9].

2.4. Metil Azoteto de Glicidila (GAP)

O metil azoteto de glicidila é o polímero energético mais pesquisado e utilizado nos propelentes por ser um ligante em potencial. É um polímero que apresenta em cada unidade de repetição um grupo azida (N_3) e grupos OH nas extremidades da cadeia, sendo, portanto bifuncional. Deste modo, a funcionalidade do polímero é um importante parâmetro nas propriedades mecânicas requeridas por um elastômero curado.^[6]

Para a produção do pré-polímero, o GAP é produzido em duas etapas: primeira, a partir da reação de homopolimerização da epícloridrina é obtido o intermediário

poliepícloridrina (PECH) e esta, reagindo com a azida metálica, dá origem ao GAP (Figura 3).

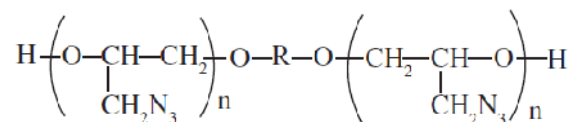


Figura 3: Fórmula estrutural plana no Metil Azoteto de Glicidila (GAP).

3. Materiais e métodos

3.1. Reagentes

- Água destilada;
- Acetona marca Sigma, grau de pureza P.A.;
- Diclorometano marca Sigma, grau de pureza P.A.;
- Metil azoteto de glicidila (GAP).

3.2. Equipamentos

- Agitador mecânico marca Marconi, modelo MA 259
- Aparelho evaporador rotativo marca Buchi, modelo B480
- Balança semi-analítica marca Ohaus, modelo Precision Plus e analítica marca Ohaus, modelo AS200S.
- Bomba a vácuo marca Vacuubrand, modelo MD 1C
- Vidrarias de uso geral.

3.3. Síntese do Metil Azoteto de Glicidila (GAP)

A síntese do polímero metil azoteto de glicidila (GAP) já é um processo estabelecido na divisão de química, que foi acompanhado passo a passo durante o desenvolvimento do trabalho.

3.4. Processo experimental

Este trabalho teve como objetivo geral a melhoria do processo de lavagem do produto metil azoteto de glicidila (GAP) e por objetivo específico a análise da inserção de duas lavagens com água destilada no processo de purificação. Uma massa de 50 gramas de

GAP foi lavada nas temperaturas 21°C, 50°C ou 80°C por 2 vezes em 400 ou 200 mL de água destilada conforme descrito na Tabela 1. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 1: Temperatura e quantidade de água utilizados nas Lavagens.

Amostra	Água	
	Temperatura (°C)	Quantidade (mL)
A	50°C	200 mL
B	50°C	400 mL
C	80°C	200 mL
D	80°C	400 mL
E	21 °C*	200 mL
F	22 °C*	400 mL
Amostra Referência**	21°C*	-----

*Temperatura ambiente.

**A amostra de referência refere-se ao processo de vigente de purificação do GAP. Neste processo são feitas quatro lavagens a temperatura ambiente em que a primeira é feita com 75mL de água, 75mL de diclorometano e 25mL de acetona. As demais lavagens são realizadas 75mL água e 15mL acetona. Essas proporções de solvente são para a lavagem de 50 gramas de GAP.

Em cada lavagem, sob agitação mecânica por 15 minutos, a fase aquosa foi separada da fase orgânica com auxílio de um sifão (Figura 8(a)), a água foi extraída da fase aquosa por meio do rota-evaporador (Figura 8(b)), restando o NaCl com um pouco de GAP como resíduo. Para retirar o resíduo aderido ao frasco misturou-se acetona. A mistura foi filtrada (Figura 8(c)), e o resultado da filtração foi a obtenção de um sólido branco no papel de filtro e um líquido amarelado no Becker, como pode ser visto na Figura 9.

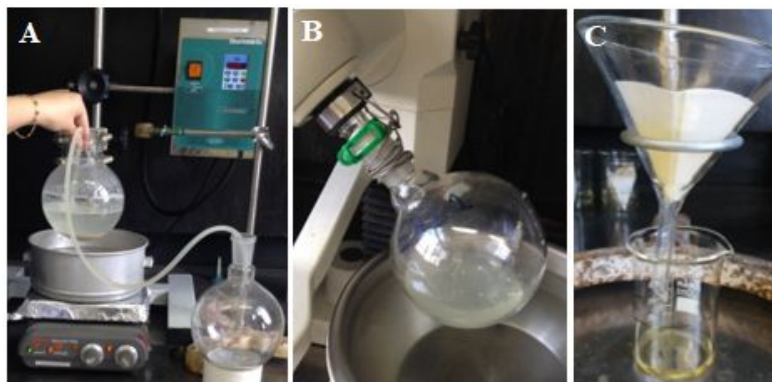


Figura 8: (A) Separação da fase orgânica da fase aquosa, com o auxílio de um sifão. (B) Secagem da fase aquosa da Lavagem 1 do Ensaio 1 no rota-evaporador. (C) Filtração dos resíduos.

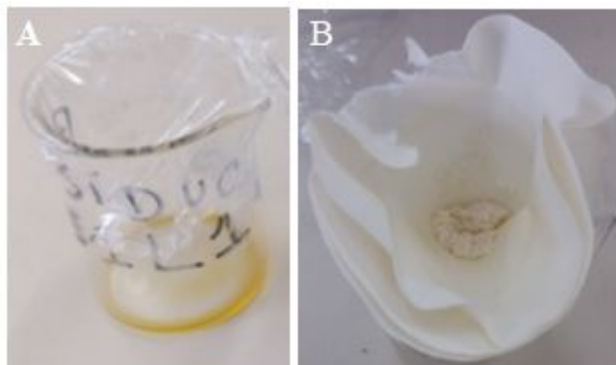


Figura 9: (A) Resíduo líquido. (B) Resíduo sólido.

Após as duas primeiras lavagens com água destilada (L1 e L2) as amostras A, B, C, D, E e F foram lavadas 3 vezes (Lavagens L3, L4 e L5) com 75mL de diclorometano, 25mL de acetona e 75mL de água destilada em temperatura ambiente. Após a agitação por cerca de 15 minutos, todas as misturas foram transferidas para um funil de decantação, conforme a Figura 9, para a separação das fases orgânica e aquosa. Em seguida o processo para obtenção dos resíduos foi repetido realizando a secagem da fase aquosa e pesagem do resíduo sólido.



Figura 9: Separação após a Lavagem L3 da Amostra C.

4. Resultados

É apresentado na Tabela 2 a média da quantidade de NaCl extraída nas lavagens.

Tabela 2: Média da quantidade de sal extraída em cada lavagem do GAP.

Amostra	Quantidade de Sal em Gramas					Quantidade Total
	L1	L2	L3	L4	L5	
Amostra A	0,36	0,09	1,05	0,18	0,21	1,83
Amostra B	0,46	0,12	0,53	0,31	0,38	1,80
Amostra C	0,34	0,17	0,42	0,25	0,18	1,36
Amostra D	0,53	0,49	0,46	0,17	0,09	1,73
Amostra E	*	*	*	*	*	*
Amostra F	*	*	*	*	*	*
Amostra Referência	*	*	*	*	*	*

*Amostras em processamento.

A partir dos dados coletados na Tabela 2 foi elaborado o Gráfico 1, com a quantidade de sal extraída em cada etapa da lavagem.

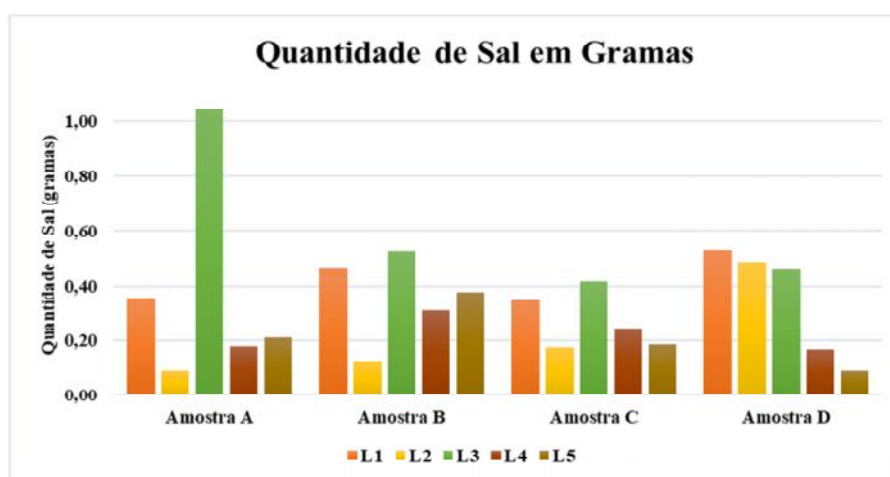


Gráfico 1: Quantidade de sal extraída em cada lavagem

Ao se observar o gráfico 1, percebe-se que as amostras que utilizaram 400 mL de água em sua primeira lavagem (Amostras B e D) removeram uma quantidade maior de sal quando comparadas as amostras que utilizaram 200 mL de água na primeira lavagem (Amostras A e C). O mesmo comportamento é observado quando se analisa a segunda

lavagem. Esse comportamento já era esperado, visto que quanto maior a quantidade do solvente utilizada maior quantidade de soluto poderá ser dissolvida. Ao comparar-se a quantidade de sal removida nas lavagens L1 e L2 da amostra B (0,46 e 0,12 g) com a amostra D (0,53 e 0,49 g) observa-se que a quantidade de sal removida é maior para a lavagem que foi realizada a 80°C. A solubilidade do NaCl em água não é significante aumentada com o aumento da temperatura, como mostrado na Figura 10. O aumento da temperatura favoreceu a transferência de massa do sal da fase orgânica para a fase aquosa visto que a difusividade é uma propriedade que depende não só da diferença de potencial químico mas também da temperatura do sistema.

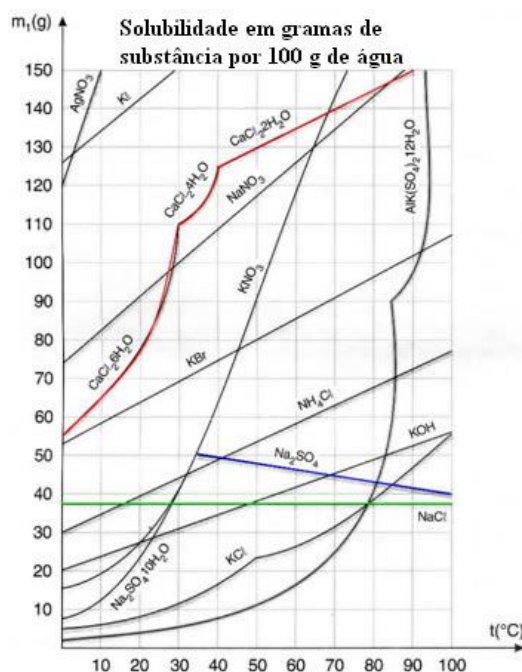


Figura 10: Solubilidade em gramas de substância por 100 g de água.

A amostra D foi a que aparentemente demonstrou um melhor comportamento ao se analisar as extrações de L1 e L2. Para maiores conclusões são necessários os dados da amostra Referência para que as lavagens L3, L4 e L5 possam ser analisadas.

O gargalo no processo da síntese do GAP-diol é o tempo de separação da emulsão que é formada nas lavagens, é apresentado na Tabela 3 o tempo necessário em dias para a total separação das fases.

Tabela 3: Tempo em dias para separação em cada lavagem do GAP.

Amostra	Dias					Tempo Total
	L1	L2	L3	L4	L5	
Amostra A	1	20	33	26	15	93
Amostra B	1	18	33	26	15	92
Amostra C	0	0	8	6	3	17
Amostra D	0	0	8	6	3	17
Amostra E	0	0	6	*	*	
Amostra F	0	0	6	*	*	
Amostra Referência	6	-	11	10	13	22

*Processo em etapa de separação

A partir dos dados coletados na Tabela 3 foi elaborado o Gráfico 3, com o período de tempo, em dias, necessário para a separação das amostras.

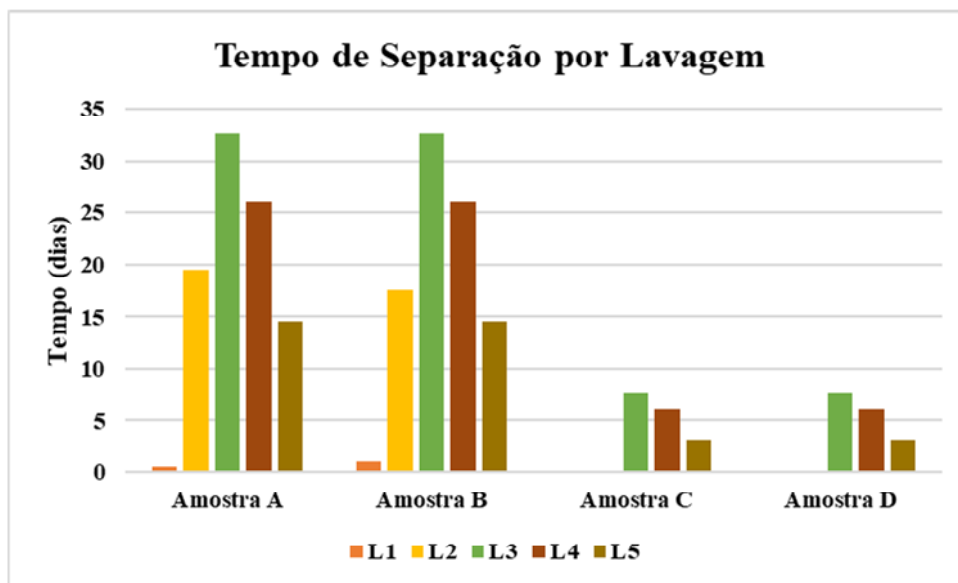


Gráfico 3: Tempo em dias necessário para separação em cada lavagem.

Ao se observar o Gráfico 3, comparando as amostras A e B, realizadas a 50°C, com as amostras C e D, realizadas a 80°C, é possível observar que as amostras lavadas em maior temperatura separaram mais rapidamente. De alguma forma o aumento da temperatura desfavorece a formação de emulsão. Segundo Lachman (2013) um aumento na temperatura diminui a tensão interfacial bem como a viscosidade, logo, poder-se-á prever, o que é normalmente verdade, que a emulsificação é favorecida por um aumento de temperatura. Ao mesmo tempo, no entanto, um aumento da temperatura



umenta a energia cinética das gotículas e assim facilita a sua coalescência. Alterações da temperatura alteram a distribuição dos coeficientes de partilha dos emulgentes entre as duas fases, provocando migração do emulgente em função da temperatura. Na prática, a emulsificação é conseguida pelo calor, ou melhor, por diversas formas de alteração da temperatura. As interações são complexas, sendo praticamente impossível prever se um aumento da temperatura irá favorecer a emulsificação ou a coalescência [10]. Com os resultados obtidos conclui-se que o aumento da temperatura favorece a coalescência, resultando assim na separação mais rápida das fases.

Após todo o processo de lavagem o GAP foi pesado novamente, com o intuito de se quantificar a quantidade de perdas no processo, os resultados são observados na Tabela 4.

Tabela 4: Massa inicial de GAP e massa final após as lavagens.

Amostra	Massa Inicial de GAP Antes da lavagem	Massa Final de GAP após lavagem	Massa de NaCl retirada	Perdas de GAP (%)
Amostra A	50,04	45,04	1,83	6,58
Amostra B	50,12	44,73	1,8	7,43
Amostra C	50,13	*	1,36	*
Amostra D	50,09	*	1,73	*
Amostra E	49,97	*	*	*
Amostra F	50,04	*	*	*
Amostra Referência	50,05	*	*	*

*Processo em etapa de separação

5. Próximas Etapas

No decorrer dos ensaios observou-se na amostra de GAP, da qual foram retiradas as porções para cada ensaio, uma lenta decantação de sal no fundo do balão volumétrico. Com base nesse dado, a próxima etapa da pesquisa será a aplicação de ultra-centrifugação, em que o objetivo é separar rapidamente o NaCl do GAP. Além da inclusão da centrifugação também será estudado a estabilidade da emulsão com a variação do pH do meio.

6. Conclusões



O desenvolvimento do presente trabalho possibilitou uma análise de como otimizar o processo de purificação do GAP através do processo de lavagem para que a extração do sal, NaCl, formado na reação de síntese. Dessa forma, baseado nos dados disponíveis até a presente data, conclui-se que a temperatura mais elevada proporciona uma redução significativa do tempo necessário para obtenção do material.

Referências

1. DALL AGNOL, Christiane Bueno. **Caracterização das reações entre o polímero metil azoteto de glicidila e diisocianatos**, 2015. 63f. Dissertação de mestrado em Química dos materiais - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
2. KUBOTA, N. **Propellants and explosives-thermochemical aspects of combustion**. 2^o ed Hoboken: Wiley Interscience, 2007.
3. GUANAES, D.; BITTENCOURT, E. Propelente sólidos: uma história ligada a evolução dos polímeros. **Revista Militar de Ciência e Tecnologia**, v.25, p. 71-80, 2008.
4. AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Barueri, SP: Editora Manole Ltda, 2007.
5. SCIAMARELI, Jairo. **Síntese e caracterização de agentes de ligação para propelentes polibutadiênicos compósitos**, 2011. 113f.. Tese (Mestrado em Física de Plasma) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
6. SCIAMARELI, Jairo. **Síntese, caracterização e aplicação do polímero metil azoteto de glicidila (GAP) no desenvolvimento de novos propelentes para o programa aeroespacial brasileiro**, 2012. 151. Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
7. CANEVAROLO Jr, S. V. **Ciência dos Polímeros** 2^a Edição "Sebastião V. Canevarolo Jr. Editora Artliber, 2006
8. SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. **Fundamentos de Engenharia e Ciência**. AMGH Editora Ltda, 2012.
9. RIBEIRO, Sandro Pereira. **Síntese e caracterização do POLI (Metil Azoteto de Glicidila) (GAP)**, 2010. Tese de Mestrado em Química – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.



10. Lachman, L., Liederman, **The theory and practice of industrial pharmacy** 4^a Edição, Editora CBS, 2013.