

SÍNTESE DE COMPLEXOS METÁLICOS PARA APLICAÇÃO EM GRÃO COMBUSTÍVEL DE MOTOR FOGUETE HÍBRIDO À BASE DE PARAFINA E PBLH

J. S. Gomes¹; K. P. Cardoso²; R. C. M. Sales^{1*}; M. Y. Nagamachi³

¹- Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos – “Prof. Jessen Vidal”

Avenida Cesare Mansueto Giulio Lattes, 1350 – CEP: 12247-014 – São José dos Campos - SP – Brasil

Telefone: (12) 3947-4853 – Email: jessicajsg7@gmail.com

²-Departamento de Química – Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Praça Mal. Eduardo Gomes, 50 – CEP: 12228-900 – São Jose dos Campos - SP – Brasil

Telefone: (12) 3947-4853 – Email: kamila@ita.br

³-Divisão de Química – Instituto de Aeronáutica e Espaço

Praça Mal. Eduardo Gomes, 50 – CEP: 12228-015 – São Jose dos Campos - SP – Brasil

Telefone: (12) 3947- 4497– Email: marciomyn@iae.cta.br

RESUMO: a propulsão híbrida, composta por combustível sólido e oxidante líquido ou gasoso apresenta vantagens quando comparada às tradicionais, devido à sua controlabilidade, segurança e baixo custo. A baixa reatividade do grão combustível é o fator limitante desta aplicação e pode ser solucionada pelo emprego de partículas de parafina misturadas a um *binder*. A função deste *binder* é promover boas propriedades mecânicas, além de incorporar a fase sólida mantendo excelentes capacidades de queima. Para melhorar a eficiência durante a queima, complexos metálicos podem ser adicionados com o propósito de diminuir a temperatura de degradação do grão combustível. Logo, o objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar complexos metálicos para serem aditivados em grão combustível aplicado a motor foguete híbrido à base de parafina.

PALAVRAS-CHAVE: complexo metálico, síntese, catalisador; PBLH; parafina; motor foguete.

ABSTRACT: The hybrid propulsion, composed by solid fuel and liquid or gaseous oxidant, present advantages compared to the traditional propulsion due to it is controlability, safety and low cost. The grain fuel low reactivity is the limiting factor in this application and can be solved by the use of paraffin particles mixed to a binder. The function of the binder is to promote good mechanical properties in addition to incorporate the solid phase maintaining excelent combustion capabilities. To improve the efficiency during the combustion, metal complexes can be added in order to decrease the grain fuel degradation temperature. Therefore, this work objective is to synthesize and characterize metal complexes to be additivated in grain fuel applied to paraffin based hybrid rocket motor.

KEYWORDS: metal complex, synthesis, catalyst; HTPB; paraffin; rocket motor.

1. INTRODUÇÃO

A propulsão híbrida desperta grande interesse no setor aeroespacial por apresentar-se mais vantajosa do que as propulsões tradicionais (líquidas e sólidas) em muitos aspectos, principalmente tratando-se da construção e da controlabilidade. O motor híbrido dispõe de construção mais simples e controlabilidade potencializada. Entretanto, a baixa reatividade de seu grão combustível resulta em um baixo desempenho do propulsor. Neste sentido, a parafina tem-se apresentado como alternativa devido à ausência de ligações cruzadas e a facilidade no derretimento ou liquefying [1,2] na superfície do grão. Este processo resulta em altas taxas de regressão da superfície de queima aumentando o desempenho do motor. Apesar das boas características de queima, quando em formato de bloco maciço a parafina tem seu emprego restrito devido à fragilidade e propensão à irradiação térmica. A fim de contornar estes limitantes, desenvolveu-se o estudo de partículas esféricas de parafina para serem incorporadas ao binder melhorando, assim, as propriedades mecânicas do grão. O próprio binder constitui outro fator limitante no processo de queima e deve ser aditivado de modo a minimizar este efeito. Complexos metálicos à base de acetilacetona foram sintetizados com este objetivo e testados com relação à sua eficiência. Os complexos metálicos foram sintetizados e caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e análise térmica. Após a aditivção dos grãos combustíveis com complexos metálicos, foram realizadas análises térmicas e testado o seu poder calorífico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para as sínteses dos complexos metálicos foram utilizados os seguintes reagentes:

- Acetilacetona 99, 9 % (Neon Comercial Ltda.)
- Hidróxido de amônio 99, 9 % (Labsynth Produtos para Laboratório Ltda.)
- Cloreto de cobre II (Sigma-Aldrich)
- Cloreto de cobalto II PA (Mallinckrodt Inc.)
- Cloreto de níquel II PA (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.)
- Cloreto de cromo III 99 % (Merck)

2.1. Síntese dos Complexos Metálicos

Quatro complexos metálicos (de níquel, cobre, cobalto e cromo) foram sintetizados em um reator SyrrisAtlas – Potassium acoplado a um banho termostático Julabo Presto Plus LH85 a fim de manter a temperatura da síntese constante a 10 °C. Inicialmente, 160 ml de água destilada foram adicionadas ao reator juntamente com o cloreto do metal a ser sintetizado. A rotação foi fixada em 150 rpm durante toda a síntese. Após solubilização do cloreto, o hidróxido de amônio (NH₄OH) foi adicionado por meio de uma bomba dosadora com vazão de 500 µL/min. Posteriormente, a acetilacetona (CH₃COCH₂COCH₃) foi adicionada com a mesma vazão. Após a adição da acetilacetona, o produto precipitado foi lavado com água destilada e filtrado a vácuo até que a água residual se apresentasse incolor.

Após a secagem do produto final, a caracterização foi realizada por meio de um Espectrômetro FT-IR PerkinElmer Spectrum One, a 25 °C e com 48 % de umidade. Foram realizadas 20 varreduras para cada amostra na região de 4000 a 400 cm⁻¹. As análises de Termogravimetria (TGA) foram realizadas em um equipamento da TA Instrument, modelo SDT Q600, com os cadinhos de platina tampados, mas com um pequeno orifício, de modo que a amostra entre em contato com a atmosfera oxidante.

2.2. Preparo das Amostras de Grão Combustível

As amostras de grão combustível foram preparadas utilizando macerador. Resina PBLH (lote 19/90), Di OctilAdipato DOA (Scandiflex – lote 712040004) como plastificante, Acetilacetato férrico (FeAA) como catalisador de cura, complexo metálico e partículas de parafina (PP) (sintetizadas em laboratório) foram macerados sob vácuo e à temperatura ambiente por 10 min. Posteriormente, o agente de cura Isoforonadiisocianato ou 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexil-isocianato (IPDI - Hüls) foi adicionado. Macerou-se por mais 5 minutos. O processo de cura se completou em três dias. Para avaliar a eficácia desses complexos e a concentração mais adequada no grão combustível, foram preparadas amostras contendo 3, 4, 5 e 10 % em massa de complexo. As amostras contendo 5 e 10 % apresentaram dificuldades na cura, especialmente aquelas preparadas com acetilacetato de níquel. A amostra contendo 3 % em massa de complexo foi escolhida como padrão para sequência dos estudos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os complexos metálicos foram sintetizados a partir da reação do cloreto do metal com a acetilacetona, e o hidróxido de amônio foi utilizado para tornar o meio básico de modo a converter a acetilacetona no ânion (acac^- ou $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$). Por sua vez, o ânion (acac^-) se liga ao íon metálico por meio de seus dois oxigênios formando um quelato [3]. A Figura 1 apresenta os espectros de FT-IR das amostras de complexos após a síntese, lavagem e secagem do material. Observa-se que a banda característica de formação dos complexos metálicos corresponde ao do estiramento $\text{C}=\text{O}$ da acetilacetona, que sofre deslocamento para frequências menores, devido ao efeito de complexação do metal [3]. A banda $\text{C}=\text{O}$ da acetilacetona ocorre aproximadamente a 1727 cm^{-1} , esse deslocamento causa o enfraquecimento da ligação $\text{C}-\text{O}$.

Todas as amostras apresentam banda (fraca) na região de 3300 cm^{-1} , relacionada à hidroxila (OH) da água presente nas amostras e/ou nas pastilhas de KBr.

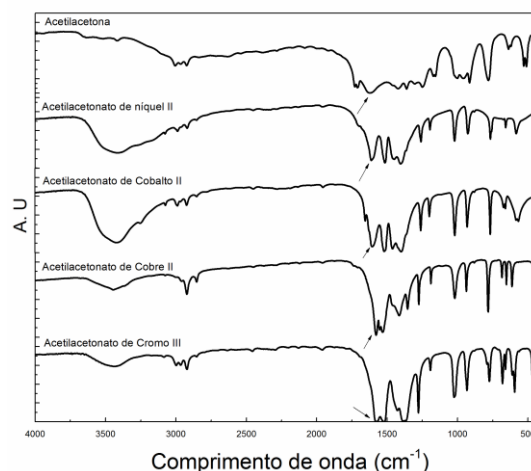


Figura 1. Espectro de FT-IR dos complexos metálicos.

Análises térmicas por Termogravimetria foram realizadas para avaliar a decomposição térmica dos complexos metálicos sintetizados, assim como das amostras de partículas de parafina com os complexos. A Figura 2 apresenta a degradação térmica dos complexos metálicos puros. É possível observar que a degradação das amostras $\text{Cu}(\text{acac})_2$ e $\text{Cr}(\text{acac})_3$ apresentaram um único evento de perda de massa em aproximadamente 200°C , enquanto que as amostras de $\text{Co}(\text{acac})_2$ e $\text{Ni}(\text{acac})_2$ apresentaram dois eventos de perda de massa. Apesar dos complexos de cobalto e níquel apresentarem o início da degradação em uma temperatura mais baixa, quando comparado aos complexos de cobre e cromo para a aplicação desejada, tem-se um melhor aproveitamento quando o material se degrada em um único evento.

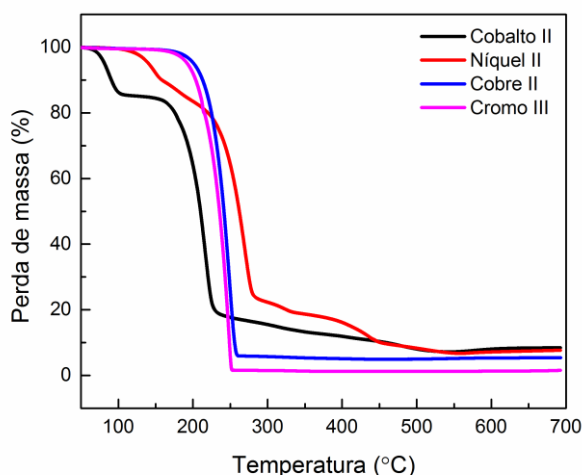


Figura 2. Curvas de TGA dos complexos metálicos puros.

Após o preparo dos grãos combustíveis aditivados com complexos metálicos, as amostras apresentaram interferências durante a cura, efeito mais acentuado com o $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$. Este evento pode ser observado na Figura 3, que apresenta as amostras obtidas com quatro diferentes concentrações do complexo $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (3, 4, 5 e 10 % em massa, em relação ao PBLH).

É possível observar que o aumento na quantidade de complexo interfere negativamente na cura do material. As amostras com 3 e 4 % apresentaram cura parcial, enquanto que as amostras com 5 e 10 % não completaram a sua cura. Essas últimas não mantiveram a forma do molde como as duas primeiras. A amostra com 10 % de complexo apresentou uma coloração esverdeada na superfície, indicando que houve migração do complexo para essa região.

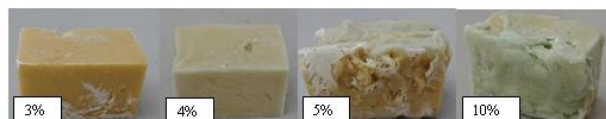


Figura 3. Amostras de grão combustível com diferentes porcentagens de acetilacetonato de níquel II.

A Figura 4 ilustra as estruturas moleculares dos complexos $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$. Observa-se que os dois primeiros estão ligados a dois quelantes através de seus oxigênios, enquanto o último está ligado a três. Diferentemente dos demais, o $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ está ligado a dois quelantes e duas moléculas de água, conforme mostra a Figura 5 (esquerda). O complexo de níquel está parcialmente hidratado, o que ocasiona uma reação paralela das moléculas de água com o IPDI formando uréia, como constatado na Figura 3. Döhning e colaboradores afirmam que essa hidratação pode ser observada visualmente, uma vez que ela modifica ligeiramente a coloração dos complexos de $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, conforme Figura 5 (direita) [4]. O complexo hidratado apresenta coloração verde-azulada, enquanto o complexo desidratado, na forma do trímero (Figura 5 centro), apresenta coloração verde-esmeralda [5].

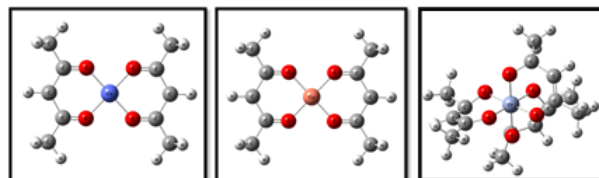


Figura 4. Monômeros de Acetilacetonato de Cobalto II (esquerda) e Acetilacetonato de Cobre II (central) e Acetilacetonato de Cromo III (direita).

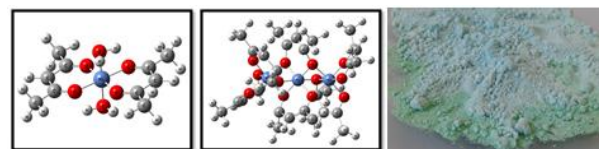


Figura 5. Monômero de acetilacetonato de Níquel II (esquerda), trímero (centro). Diferença de coloração no pó de $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ referente a hidratação da amostra (direita).

Com base nestes resultados optou-se por trabalhar sempre com 3 % em massa de complexos metálicos para minimizar os problemas durante a cura. Para avaliar a eficiência dos complexos metálicos no grão

combustível foram realizadas análises térmicas. Na Figura 6 é possível observar o perfil de degradação das amostras sob atmosfera oxidante durante o ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Todas as amostras apresentaram um evento endotérmico próximo a 50 °C, referente a fusão da parafina, e a degradação se inicia próximo a 400 °C. Tanto a amostra com $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ quanto $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ apresentaram picos exotérmicos de grande extensão decorrentes da degradação do PBLH. Por outro lado, as amostras com $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ e $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ não apresentam esses picos, o que demonstra que a degradação do PBLH é catalisada ao longo de uma faixa mais larga de temperatura, provocando uma degradação contínua e não um evento isolado conforme a degradação do $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ e do $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

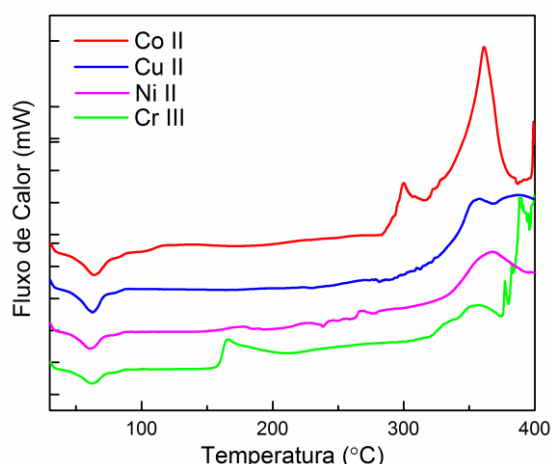


Figura 6. Curvas de DSC das amostras de grão combustível com 3% em massa de complexos metálicos.

A degradação das amostras de PBLH puro, partículas de parafina dispersas em PBLH (PP/PBLH), partículas de parafina dispersas em PBLH aditivadas com complexo metálico (PP/PBLH/3% x) também foi avaliada por Termogravimetria (TGA). A Figura 7 mostra que a amostra de PBLH puro apresenta dois importantes eventos de perda de massa, sendo o mais significativo na região de 450 °C [6]–[8]. A amostra com partículas de parafina dispersas em PBLH (sem complexos metálicos) também apresenta dois eventos,

sendo o primeiro relacionado basicamente a degradação da parafina e o segundo a degradação do PBLH [9]. Os dois primeiros gráficos mostram o comportamento do $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ e do $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$. Eles apresentam apenas um evento de perda de massa, indicando que a degradação ocorre de forma catalisada e mais homogênea, conforme observado também nas curvas de DSC da Figura 6. Por outro lado, tanto o $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ quanto o $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ apresentam dois eventos característicos das amostras sem complexo, o que indica que a ação catalítica é bem reduzida ou inexistente.

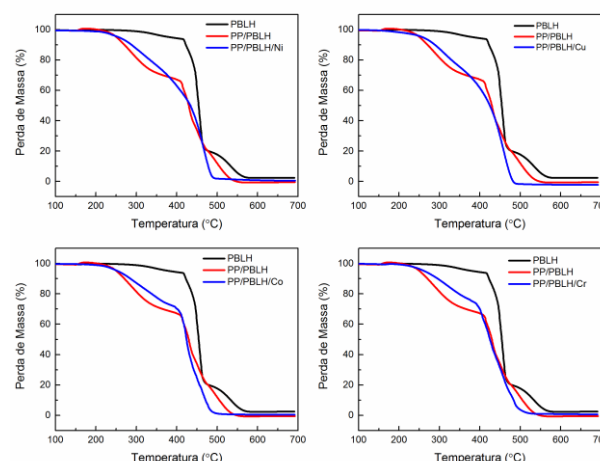


Figura 7. Curvas de TGA das amostras de grãos combustíveis de PBLH puro, PP/PBLH e PP/PBLH/3% de complexos metálicos.

Os calores de combustão das amostras aditivadas com 3% em massa de complexos metálicos foram avaliados e são apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 - Poder calorífico dos grãos combustíveis aditivados com complexos metálicos.

Amostras	Poder calorífico (cal/g)
PP/PBLH/ $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	$10.664 \pm 41,55$
PP/PBLH/ $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	$10.659 \pm 13,43$
PP/PBLH/ $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	$10.659 \pm 81,00$
PP/PBLH/ $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	$10.677 \pm 50,03$

Apesar de mínima, a diferença do poder calorífico entre as amostras da Tabela 1 indica que o processo de combustão em

presença dos complexos de níquel e de cromo é mais favorável do ponto de vista termodinâmico. Considerando o desvio padrão e os resultados anteriormente dispostos, optou-se por prosseguir o estudo utilizando o complexo de cobre, que apresentou resultados favoráveis em termos catalíticos nas análises térmicas e cinéticas.

4. CONCLUSÃO

Os espectros de FT-IR dos complexos metálicos sintetizados apresentam todas as bandas características desses compostos, indicando que os complexos foram obtidos com pureza adequada para o estudo. As amostras com complexos à base de cobre e níquel apresentaram atividade catalítica evidenciada através das análises térmicas. Por outro lado, as amostras com complexos à base de cobalto e cromo não apresentaram atividade catalítica observável. Os resultados das análises indicam que as amostras com esses complexos apresentam os mesmos eventos de degradação da amostra sem complexo. A água de hidratação das amostras com complexo de níquel pode ter influenciado nos resultados de cura. Estudos mais aprofundados devem ser conduzidos a fim de eliminar reações secundárias entre as moléculas de água e o agente de cura IPDI. Dentre os complexos metálicos estudados o complexo de cobre foi o que apresentou melhores características catalíticas nas análises, mostrando-se, portanto, como a melhor opção para o teste em banco estático.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, por disponibilizar a bolsa PIBIC; ao IAE pela oportunidade de realizar a pesquisa, oferecendo toda a infraestrutura para as análises e caracterizações; ao ITA pela colaboração em análise térmica.

6. REFERÊNCIAS

- [1] M. A. Karabeyoglu and B. J. Cantwell, "Combustion of Liquefying Hybrid Propellants: Part 2, Stability of Liquid Films," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 18, no. 3, pp. 621–630, 2002.
- [2] M. a. Karabeyoglu, D. Altman, and B. J. Cantwell, "Combustion of Liquefying Hybrid Propellants: Part 1, General Theory," *J. Propuls. Power*, vol. 18, no. 3, pp. 610–620, 2002.
- [3] V. de Lima, "Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos," Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2007.
- [4] a. Döhring, R. Goddard, P. W. Jolly, C. Krüger, and V. R. Polyakov, "Monomer–Trimer Isomerism in 3-Substituted Pentane-2,4-dione Derivatives of Nickel(II)," *Inorg. Chem.*, vol. 36, no. 2, pp. 177–183, 1997.
- [5] G. J. Bullen, R. Mason, and P. Pauling, "Octahedral Coordination of Nickel in Nickel(II) Bisacetylacetone," *Nature*, vol. 189, no. 4761, pp. 291–292, 1961.
- [6] S. R. Gomes, L. Rocco Junior, J. A. F. F. Rocco, and K. Iha, "Experimental Study of Polyurethane-Based Fuels with Addition of Paraffin and Aluminum for Hybrid Rocket Motors," *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 5, no. 3, pp. 279–286, Aug. 2013.
- [7] T. Gupta and B. Adhikari, "Thermal Degradation and Stability of HTPB-Based Polyurethane and Polyurethaneureas," *Thermochim. Acta*, vol. 402, no. 1–2, pp. 169–181, 2003.
- [8] J. K. Chen and T. B. Brill,



“Chemistry and Kinetics of Hydroxyl-terminated Polybutadiene (HTPB) and Diisocyanate-HTPB Polymers during Slow Decomposition and Combustion-like Conditions,” *Combust. Flame*, vol. 87, pp. 217–232, 1991.

- [9] K. P. Cardoso, M. Y. Nagamachi, E. Y. Kawachi, T. B. de Araújo, and R. F. Nunes, “Thermogravimetric Analysis of the Decomposition of a Paraffin Particle/HTPB Fuel Grain for Hybrid Rocket Motors,” in *53rd AIAA Aerospace Sciences Meeting*, 2015, no. January, pp. 1–7.