

MELHORIA DE PROCESSO NA PURIFICAÇÃO DO GAP

J.R.C. Silva^{1,*}; K. S. Andrade²; C.M. Lapa²; R.C.M. Sales¹

1 Faculdade de Tecnologia de São José dos Campos - Professor Jessen Vidal
Av. Cesare Mansueto Giulio Lattes, 1350 - Eugênio de Melo, São José dos Campos/SP,
CEP.: 12247-014, Brasil.
Telefone: (12) 3905-2423

2 Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE/DCTA)
Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácias, São José dos Campos/SP,
CEP.: 12228-901, Brasil.
Telefone: (12) 3947 6555 / (12) 3941 2522

*josiane.silva@fatec.sp.gov.br

RESUMO: Propulsores de veículos espaciais, conhecidos como motores-foguetes, exigem propelentes especiais. Os propelentes sólidos são compostos por uma matriz polimérica, conhecida como ligante, que confere resistência mecânica ao propelente. O metil azoteto de glicidila (GAP) é um ligante muito utilizado. O objetivo geral deste trabalho é aperfeiçoar a purificação do GAP através do processo de lavagem. Foi elaborado um planejamento para avaliar influência da temperatura e da quantidade de água no processo de purificação. Com base nos resultados conclui-se que a melhor maneira de realizar a purificação do produto é a lavagem utilizando 200mL de água a 80°C pois retirou maior quantidade de sal em um menor tempo, obtendo o melhor rendimento.

PALAVRAS-CHAVE: Propelente sólido; metil azoteto de glicidila; purificação.

ABSTRACT: Propellers of space vehicles, known as rocket engines, require special propellants. Solid propellants are composed of a polymer matrix, known as a binder, which imparts mechanical resistance to the propellant. Glycidyl methyl azide (GAP) is a widely used binder. The general objective of this work is to improve the purification of GAP through the washing process. A planning was developed to evaluate the influence of temperature and water quantity on the purification process. Based on the results it is concluded that the best way to perform the purification of the product is the washing using 200mL of water at 80°C because it removed more salt in a shorter time, obtaining the best yield.

KEYWORDS: Solid propellant; Glycidyl methyl azide; purification.

1. INTRODUÇÃO

Os motores-foguetes, exigem propelentes específicos, altamente energéticos e capazes de oferecer alto impulso específico. O propelente utilizado nesses motores-foguetes, empregados em veículos espaciais, é o propelente sólido o qual é constituído essencialmente por um tubo metálico cilíndrico, denominado envelope motor. O mesmo é preenchido quase totalmente com massa propelente, o grão propelente. O grão propelente é composto basicamente por um agente oxidante, um agente redutor e um ligante. Na Figura 1, está o esquema simplificado de motor-foguete ^[1].

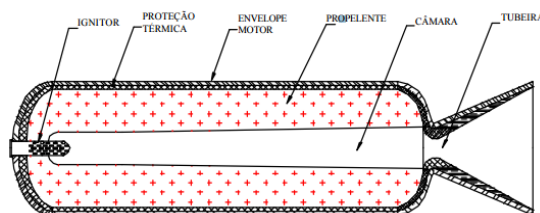


Figura 1. Esquema simplificado de um motor-foguete.

O propelente utilizado em motores-foguetes pode ser definido como uma mistura heterogênea de compostos químicos que durante sua queima gera gases e energia capazes de propelir artefatos, como projeteis, foguetes ou mísseis ^[2]. É composto por uma matriz polimérica, também conhecida como ligante ou binder, que atua como aglutinante de carga energética combustível e confere resistência mecânica ao propelente^[3].

O metil azoteto de glicidila (GAP) é o polímero energético mais pesquisado e utilizado nos propelentes por ser um ligante em potencial. É um polímero que corresponde as expectativas necessárias para propelentes sólidos, além de atuar como ligante 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, portanto bifuncional. Deste modo, a funcionalidade do polímero é um importante parâmetro nas propriedades mecânicas requeridas por um elastômero curado ^[3].

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 1.

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

A síntese do GAP-diol, representado na Figura 2, é realizada em duas etapas. Na primeira etapa, na reação de homopolimerização da epícloridrina, é obtido o intermediário poliepicloridrina (PECH). Na segunda etapa, a PECH reage com a azida metálica e dá origem ao GAP-diol.

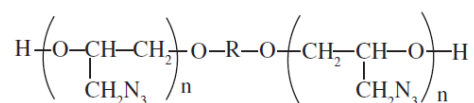


Figura 2. Fórmula estrutural plana no Metil Azoteto de Glicidila (GAP).

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. Há uma grande dificuldade na retirada do sal formado a partir da reação de azidação que ocorre durante a síntese, tanto em relação à retirada de todo o sal como no tempo necessário para tal procedimento. Nesse sentido, busca-se a melhoria do processo por meio da otimização das operações unitárias envolvidas na síntese, visto que até o momento não foram feitos estudos sobre a purificação deste produto.

Este trabalho tem como objetivo geral aperfeiçoar a purificação do GAP-diol por meio 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. Tem ainda por objetivo específico a análise da inserção de duas lavagens com água destilada no processo de purificação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Reagentes

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

2.2. 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.

2.3. Síntese do Metil Azoteto de Glicidila (GAP)

Para obter o GAP são necessárias duas etapas: primeiro obtém-se o intermediário poliepícloridrina (PECH) e, na etapa seguinte, obtém-se o GAP.

A síntese do polímero metil azoteto de glicidila (GAP) foi acompanhado passo a passo durante o desenvolvimento do trabalho cujo o processo já é estabelecido na divisão de química do Instituto de Aeronáutica e Espaço, no qual o presente trabalho foi realizado.

2.4. Processo experimental

Neste trabalho foram utilizadas 15 amostras para avaliar a inserção de duas lavagens com água destilada no processo de purificação. Uma massa de 50 g 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	200
B	50	400
C	80	200
D	80	400
E	21*	200
F	22*	400
Amostra Referência **	21*	Solventes

*Temperatura ambiente.

**A amostra de referência corresponde 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 g de GAP.

Em cada lavagem, a mistura de GAP-diol e água foi submetida à agitação mecânica por 15 min. Após repouso e separação de fases, a fase aquosa foi extraída da fase orgânica com auxílio de um sifão, como mostrado na Figura 3(a). Procedeu-se então a secagem da fase aquosa no rota-evaporador, conforme Figura 3(b). Misturou-se acetona ao resíduo proveniente da secagem e essa nova mistura foi filtrada com o auxílio de um funil e papel de filtro, como pode ser observado na Figura 3(c).

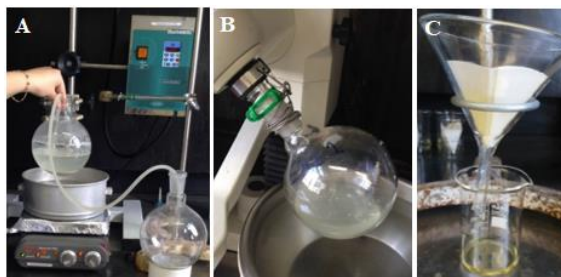


Figura 3. (A) Separação da fase orgânica da fase aquosa, com o auxílio de um sifão. (B) Secagem da fase aquosa da Lavagem 1 do Ensaio 1 no rota-evaporador. (C) Filtração dos resíduos.

Após filtração obteve-se um líquido amarelado no Becker, e um material particulado branco como resíduo sólido, mostrado na Figura 4.

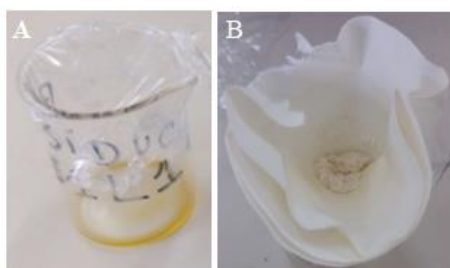


Figura 4. (A) Resíduo líquido. (B) Resíduo sólido.

Posteriormente as duas primeiras lavagens com água destilada (denominadas L1 e L2, respectivamente) as amostras A, B, C, D, E e F foram lavadas 3 vezes (Lavagens L3, L4 e L5). As Lavagens L3, L4 e L5 ocorrerem com a mistura de 75mL de diclorometano, 25mL de acetona e 75mL de água destilada em temperatura ambiente.

No processo de lavagem (L3, L4 e L5) todas as misturas das amostras e solvente foram submetidas à agitação mecânica por 15 minutos e transferidas para um funil de decantação como pode ser observado na Figura 5. Após separação e extração da fase orgânica, secou-se a fase aquosa no rota-evaporador, misturou-se o resíduo do balão com acetona e filtrou-se a nova mistura com o intuito de se separar o resíduo líquido do sólido. O material resultante desta nova filtração se assemelha ao líquido amarelado e o material particulado branco mostrados na Figura 4.



Figura 5. Separação após a Lavagem L3 da Amostra C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

É apresentado na Figura 6 a média da quantidade de sal, NaCl, extraída em cada etapa das lavagens.

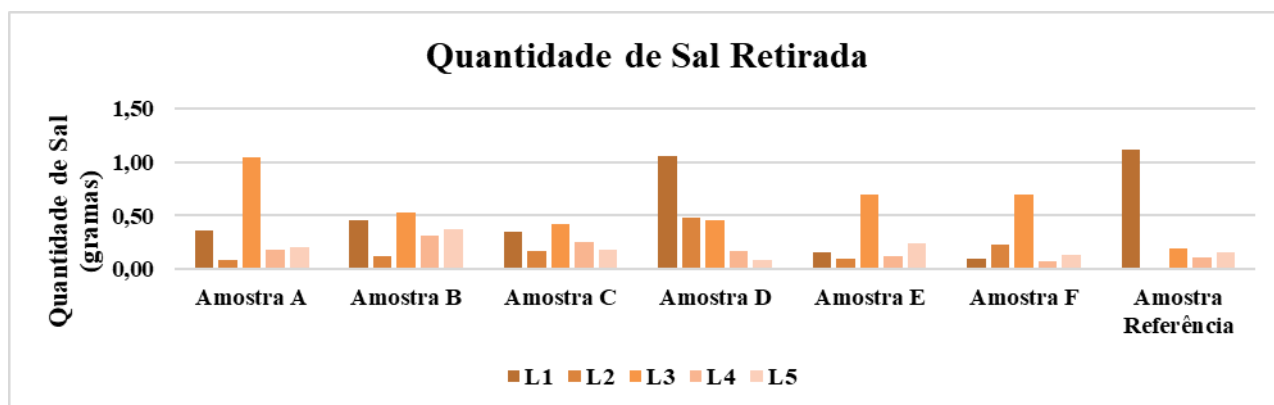


Figura 6. Quantidade de sal extraída em cada lavagem.

Ao se observar a Figura 6, 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). Esse comportamento já era esperado, visto que quanto maior a quantidade do solvente utilizada maior quantidade de soluto poderá ser dissolvida.

Quando se analisa a segunda lavagem, o mesmo comportamento só é observado da Amostra F. No restante das amostras a segunda lavagem com água retirou menor quantidade de sal do que a primeira. Contudo, na terceira lavagem da maioria das amostras (exceto as Amostras D e Referência), as quais são utilizados água e solventes, há um aumento na retirada do sal. Tal comportamento deixa claro que somente a água destilada não é suficiente para a purificação do produto, ou seja, o uso dos solventes é essencial, visto que há maior interação com a molécula de GAP que é polar e insolúvel em água destilada.

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, com base na teoria. 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.

A amostra D foi a que demonstrou um melhor comportamento ao se analisar todas as extrações (L1, L2, L3, L4 e L5), inclusive quando comparada a amostra referência.

Kshirsagar e colaboradores^[5] também utilizaram água destilada para proceder as primeiras lavagens do GAP, entretanto apenas informam a proporção solução orgânica/solução aquosa utilizada (1:15). Detalhes como rendimento, tempo de separação, temperatura e quantidade de NaCl extraída não foram publicados.

O gargalo no processo da síntese do GAP-diol é o tempo de separação da emulsão que é formada nas lavagens. Na Figura 7 o período de tempo, em dias, necessário para a separação das amostras.

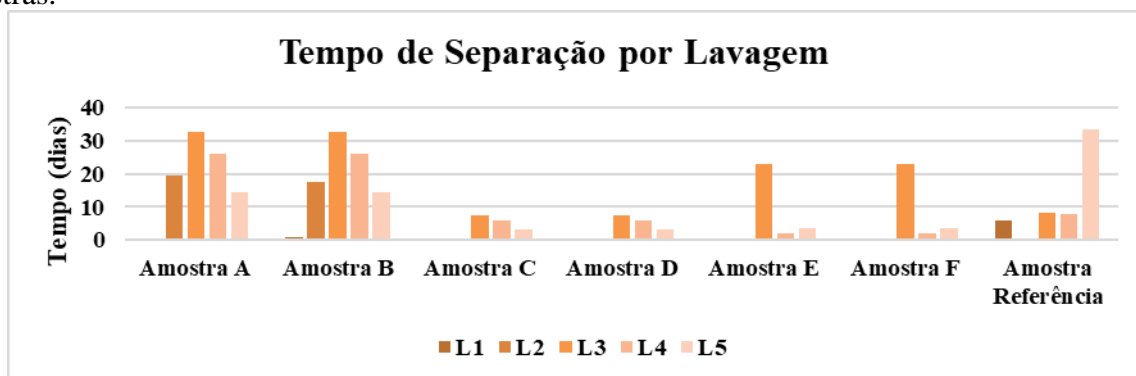


Figura 7. Tempo em dias necessário para separação em cada lavagem.

Ao se observar a Figura 7, 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^[6] 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 aumenta 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^[7].

Com os resultados obtidos conclui-se que o aumento da temperatura favorece a coalescência, resultando assim na separação mais rápida das fases. Sciamarelli^[4] cita 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.

É apresentado na Figura 8 o período de tempo total, em dias, necessário para a separação das amostras.

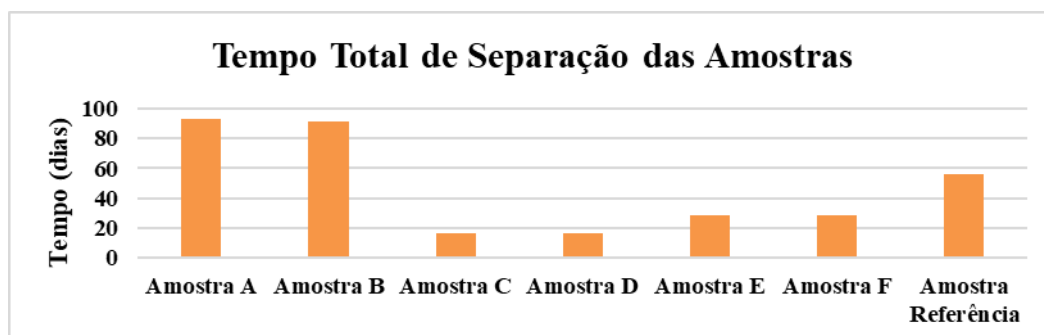


Figura 8. Tempo total em dias necessário para separação em cada lavagem.

Ao se observar a Figura 8 é possível observar que as amostras C e D, lavadas a 80°C, apresentam o melhor resultado em relação a tempo de separação inclusive quando comparadas a amostra referência.

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 2.

Tabela 2. Massa inicial de GAP e massa final após as lavagens.

Amostra	Massa Inicial	Massa Final	Massa de NaCl retirada	Perdas de GAP (%)
Amostra A	50,04	46,62	1,83	3,29
Amostra B	50,12	44,74	1,80	7,41
Amostra C	50,13	47,32	1,36	2,97
Amostra D	50,09	45,04	1,73	6,88
Amostra E	49,97	46,48	1,01	5,06
Amostra F	50,04	40,72	1,15	16,72
Amostra Referência	50,05	44,02	1,41	9,50

A partir da Tabela 2 é possível observar que há uma perda significativa de material. Ou seja, não é vantajoso realizar muitas lavagens no produto pois a cada lavagem há uma perda e diminuição do rendimento do material. Ao analisar os dados da Tabela 4 percebe-se que, de forma geral, as amostras lavadas com a água (Amostras A, B, C, D e E) apresentaram perdas do produto significativamente menores que a amostra submetida ao processo de lavagem padrão (Amostra Referência).

Analisando a Tabela 2, nota-se que as amostras que utilizaram 200 mL de água (Amostras A, C e E) foram as que apresentaram as menores perdas de produto, o que já era esperado, visto que uma menor quantidade de água implica em uma menor quantidade de GAP sendo parcialmente dissolvido em água. A temperatura em que a lavagem foi realizada aparentemente não implicou na perda do produto.

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho possibilitou a análise do processo de lavagem do GAP-diol, tornando possível identificar as melhores condições para extração do NaCl formado na reação de azidação.

O aumento da quantidade de água utilizada no processo de lavagem mostrou-se benéfico em relação a quantidade de sal extraída. Entretanto as amostras que utilizaram uma maior quantidade de água perderam mais produto no processo de purificação. Desta forma conclui-se que a relação

GAP/água de $\frac{1}{4}$ utilizada no processo de lavagem é mais vantajosa que a relação $\frac{1}{8}$, visto que as perdas de produto são menores.

A variação da temperatura na lavagem do polímero não impactou na quantidade de NaCl extraída no processo, mas teve forte impacto no tempo de separação da emulsão formada. Observou-se que a temperatura de 80 °C favoreceu a separação mais rápida das fases, implicando em um tempo de processamento significativamente menor quando comparado as amostras lavadas em temperatura ambiente e em 50 °C.

Em suma, este trabalho permitiu aperfeiçoar a purificação do GAP através do processo de lavagem em comparação com o padrão estabelecido. Analisando a quantidade de água e a temperatura, foi possível concluir que a melhor maneira de purificar o material é utilizando a relação GAP/água de $\frac{1}{4}$ a 80°C (Amostra C), proporcionando, deste modo, maior extração de sal, com menos perda de produto e redução do tempo necessário para obtenção do material.

5. 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] AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Barueri, SP: Editora Manole Ltda, 2007.
- [5] KSHIRSAGAR, A.; GITE, V.; HUNDIWALE, D.; MAHULIKAR, P. Microwave assisted synthesis and characterization of glycidyl azide polymers containing different initiating diol units. **Central European Journal of Energetic Materials**, v.12, p. 757.
- [6] LACHMAN, L. **The theory and practice of industrial pharmacy** 4ª Edição, Editora CBS, 2013.
- [7] SMITH, William F.; HASHEMI, Javad. **Fundamentos de Engenharia e Ciência**. AMGH Editora Ltda, 2012.