

Estudo da cinética de consumo do estabilizante 2NDPA no propelente base dupla

J. Andrade^{1*}, K. Iha¹, J. A. F. F. Rocco¹, G. P. Franco², E. D. Moreira², M. E. V. Suárez-Iha^{3,4}

¹Departamento de Química – Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA – CEP 12228-900 – São José dos Campos – SP – Brasil

²Departamento de Química – Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE – CEP 12228-900 – São José dos Campos – SP – Brasil

³Departamento de Química – Instituto de Química – USP – CEP 05508-000 – São Paulo – SP – Brasil

⁴Centro de Ciências e Humanidades – Universidade Presbiteriana Mackenzie – UPM – CEP 01302-907 – São Paulo – SP – Brasil

*jonyquim@ita.br

Resumo: Este trabalho tem como propósito avaliar a cinética de consumo do estabilizante 2NDPA presente em uma amostra de propelente tipo base-dupla (BD). Tópicos relativos ao método analítico empregado e, a interferências na cinética de consumo do estabilizante pela nitroglicerina e o salicilato de chumbo presente no propelente, também são abordados. Foram obtidos, ainda, os parâmetros cinéticos de consumo do 2NDPA. Para isto, foi empregada a técnica da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). Os dados experimentais foram bem ajustados para uma cinética de pseudo-primeira ordem. A energia de ativação (Ea) e o fator pré-exponencial (A) determinados foram, respectivamente, $(1,22 \pm 0,42) 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $(10^{16} \pm 10^6) \text{ dia}^{-1}$.

Palavras-chave: cinética química; propelente sólido base-dupla; 2-nitrodifenilamina.

Introdução

A nitrocelulose é o principal constituinte de propelentes tipo base-simples empregado em motores-foguetes, presente entre 85 a 96% (m/m). A adição de plastificantes como a nitroglicerina, catalisadores de queima, entre outros compostos, proporcionou a adequação deste grão propelente a vários formatos e tamanhos, além de atribuir um ganho energético, originando o propelente sólido denominado base-dupla [1].

A decomposição dos propelentes base-simples é assumida como sendo regida pela ruptura das ligações dos grupos RO-NO₂ liberando radicais NO_x^{*}. Posteriormente, estes radicais reagem com a nitrocelulose promovendo a aceleração do processo de decomposição química. Este evento é con-

hecido como decomposição autocatalítica, sendo responsável pela degradação do propelente ao longo do período de armazenamento [2]. Para evitar este fenômeno são adicionadas às formulações espécies químicas ditas estabilizantes que reagem com os radicais NO_x^{*}, inibindo assim, o processo de decomposição [3]. Portanto, o monitoramento deste processo também pode ser realizado pela determinação da cinética de consumo do estabilizante no propelente [4].

Da literatura são obtidos alguns trabalhos sobre a cinética de consumo de estabilizante em propelentes base-simples [5]. Entretanto, o mesmo não é observado para o base-dupla. Isto se deve, possivelmente, a maior complexidade destas formulações e a influência dos constituintes na cinética de consumo do estabilizante. Este trabalho tem como

objetivo realizar uma discussão sobre a cinética de consumo do estabilizante no propelente base-dupla, onde serão abordados tópicos pertinentes ao método analítico empregado e, a influência da nitroglicerina e do salicilato de chumbo presente na formulação. Os parâmetros cinéticos de consumo do estabilizante, adotando-se uma reação de pseudo-primeira ordem, também serão determinados.

Material e métodos

Para a realização deste estudo foi utilizada uma amostra de propelente base-dupla (BD) fornecida pela empresa IMBEL do Brasil, registrado pelo nome de BD-111. Para o envelhecimento artificial isotérmico do propelente BD foram utilizados tubos de vidro pirex e blocos de aquecimento com controle automático de temperatura. Foram utilizados ainda diclorometano p.a. de marca Vetec, acetonitrila grau HPLC da J.T. Baker, 2-nitro-difenilamina p. a. (2NDPA) e materiais comuns de laboratório.

Quantificação da Concentração de 2NDPA (CLAE/HPLC)

A quantificação de 2NDPA por HPLC foi realizada com um cromatógrafo líquido da marca Waters Associates, empregando-se uma fase móvel composta de acetonitrila e água (1:1), numa vazão de 2 mL min⁻¹, utilizando-se uma coluna C18 de fase reversa da marca Bondapack, detector na região do ultravioleta e comprimento de onda (λ) de 280 nm.

Antes da quantificação da concentração de 2NDPA presente na amostra do propelente BD-111, foi determinado o tempo de retenção do composto nas condições de análise adotadas. Este procedimento consistiu na preparação de um padrão de 2NDPA de 10 mg L⁻¹ e análise por HPLC paralelamente a uma solução proveniente da extração de estabilizante da amostra de propelente. Posteriormente, foi elaborada uma curva analítica com concentrações entre 5 e 60 mg L⁻¹ para a quantificação do estabilizante (2NDPA).

Determinação do Tempo de Extração do 2NDPA

Inicialmente, avaliou-se o tempo de extração a ser adotado no método analítico. Para

isto, amostras do propelente BD-111 foram deixadas em contato com o solvente por 48 e 96 horas, respectivamente. Posteriormente, os percentuais em massa de estabilizante no propelente foram quantificados por HPLC. O procedimento empregado para quantificação foi realizado conforme descrito a seguir, variando-se apenas o tempo de extração conforme relatado anteriormente.

Envelhecimento Térmico

O envelhecimento do propelente foi realizado no modo isotérmico fixando-se as temperaturas de 60, 70 e 80 °C por um período programado de tempo. Alíquotas de 20 g de amostra foram acondicionadas em tubos de vidro com diâmetros de 1,5 cm e 30 cm de comprimento. Estes tubos foram vedados e conectados aos blocos de envelhecimento previamente aquecidos e estabilizados nas temperaturas anteriormente citadas. Durante o período de envelhecimento foram coletadas amostras relativas a cada temperatura, as quais foram, então, acondicionadas em frascos de vidro, selados e armazenados em dessecador para quantificação posterior da concentração de estabilizante remanescente [6-7]. O período em que as amostras ficaram armazenadas, antes da análise por HPLC, situou-se entre 24 e 48 horas.

Extração de 2NDPA do Propelente

Para quantificação de 2NDPA, segundo a rotina proposta neste trabalho, fez-se inicialmente a extração do estabilizante. O procedimento de extração consistiu da adição de 1,0 g (\pm 0,1 mg) de amostra do propelente BD-111, em um erlenmeyer com boca e tampa esmerilhada. Em seguida, adicionou-se por meio de uma pipeta volumétrica 50 mL de diclorometano. O erlenmeyer tampado foi então deixado em repouso por um período de 48 h, sendo agitado a cada 12 h por meio de um agitador mecânico, durante um período de tempo de 30 min. Cabe salientar que o grão propelente sólido em estudo apresentava-se no formato de pequenos cubos com volume de aproximadamente 0,5 cm³, sendo que, ao final da extração, o mesmo manteve sua característica física, não ocorrendo a sua dissolução pelo diclorometano [8].

Ao término do período de extração, uma alíquota de 5 mL da solução final foi transferida, por meio de uma pipeta volumétrica, para um

béquer de 20 mL. O béquer foi levado para um banho-maria e mantido numa temperatura não superior a 40 °C, para a evaporação de todo o diclorometano. A etapa final consistiu na transferência do resíduo obtido do béquer para um balão volumétrico de 25 mL, utilizando-se uma solução de acetonitrila e água (1:1). Após esta etapa o balão foi avolumado, a solução foi homogeneizada e, a seguir, analisada por HPLC [8].

Resultados e discussão

Para determinar o tempo de retenção do 2NDPA os cromatogramas da solução padrão e do extrato obtido a partir do propelente foram sobrepostos e são apresentados na Figura 1. Assim, o tempo de retenção situado entre 8 a 9 minutos foi obtido para o estabilizante nas condições experimentais adotadas.

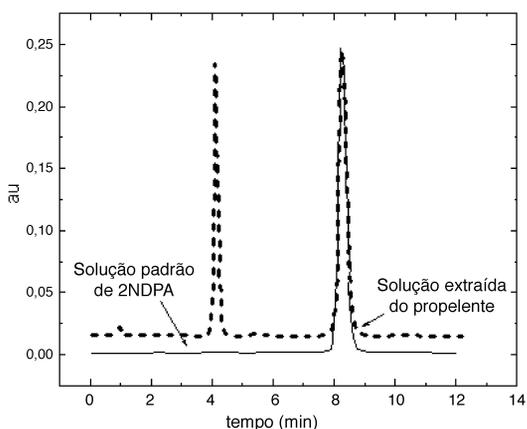


Figure 1. Cromatogramas obtidos via HPLC para a solução padrão de 2NDPA e do extrato proveniente do propelente envelhecido.

Na Tabela 1 são apresentadas às medidas experimentais determinadas para a obtenção da curva analítica. Posteriormente, foi avaliado o percentual de dispersão dos pontos em relação a reta média obtida. Para isto, foi adotado o teste da razão entre o sinal (S) e a concentração do padrão, definida pela equação (1) [9].

$$(S/Q)\% = \left(\frac{S_i - b}{Q} \right) \times \frac{100}{a} \quad (1)$$

Neste caso “ S_i ”, representa a área do pico, “Q”, a concentração do padrão e “b” e “a” o coeficiente linear e angular, respectivamente. Tomando-se que a reta média equivale a 100% e adotando-se um desvio de $\pm 5\%$, tem-se que todos os pontos entre 95 a 105 % fazem parte da reta. Assim, como pode ser observado na Tabela 1 o maior percentual de desvio foi de 1,77 % (25.2 mg L⁻¹). O bom ajuste dos pontos pode ser observado também a partir do coeficiente de correlação (r^2) que neste caso foi de 0,9994.

Tabela 1. Teste da razão entre o sinal (S) e a concentração (Q).

Q (mg L ⁻¹)	S (area)	(S/Q)%
5,2	3,735 10 ⁵	100,59
25,2	1,451 10 ⁶	98,23
42,0	2,424 10 ⁶	100,91
52,0	3,003 10 ⁶	101,68
60,0	3,350 10 ⁶	98,60

Equação da curva analítica 2NDPA: $y = 2,356 \cdot 10^6 x - 72317,7$; coeficiente de determinação $r^2 = 0,9994$

Os dados resultantes do teste relativo ao tempo de extração a ser adotado no método analítico, de 48 ou 96 horas, são apresentados na Tabela 2. Conforme pode ser observado os percentuais obtidos estão bem próximos e, portanto, o tempo de 48 horas foi adotado como padrão.

Tabela 2. Percentuais de 2NDPA no propelente BD-111 para os tempos de extração de 48 e 96 horas.

Tempo de Extração (48 h) % (m/m) de estabilizante	Tempo de Extração (96 h) % (m/m) de estabilizante
01	01
02	02
03	03
04	04
05	05
06	06
Média	Média
(2,3 ± 0,2)	(2,4 ± 0,2)

As amostras do propelente envelhecido foram, então, analisadas por HPLC e as frações (m/m) de estabilizante remanescente determinadas. Cabe salientar, que o pico observado entre 4 a 5 minutos (Figura 1) não apresentou interferências no procedimento de quantificação do estabilizante.

Para o cálculo dos parâmetros cinéticos foi considerado uma reação de pseudo-primeira ordem, equação (2).

$$\ln X_f = -kt + \ln X_i \quad (2)$$

Onde “ X_f ” é a fração (m/m) de estabilizante remanescente no propelente após envelhecimento artificial, “ X_i ” a fração inicial do estabilizante no propelente, “ k ” a constante cinética e “ t ” o tempo de envelhecimento. Os dados experimentais utilizados para a determinação das constantes cinéticas e os respectivos gráficos de obtidos para as temperaturas de 60, 70 e 80 °C são apresentados na Tabela 3 e Figura 2, respectivamente.

Desta maneira, a partir do coeficiente angular das equações de reta, as constantes cinéticas (k) foram determinadas, Tabela 4.

Posteriormente, utilizando-se a equação de Arrhenius,

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A, \quad (3)$$

onde “ k ” é a constante cinética para cada temperatura, “ E_a ”, a energia de ativação, “ R ” a constante universal dos gases (8.3143 J mol⁻¹ K⁻¹) e “ T ” a temperatura na escala absoluta (K), foi obtido o gráfico de $\ln k$ vs $1/T$, Figura 3.

Desta forma, os parâmetros cinéticos de consumo do 2NDPA foram obtidos a partir da equação de reta do gráfico de $\ln k$ vs $1/T$. A energia de ativação foi calculada pela expressão e o fator pré-exponencial extraído do coeficiente linear. Os valores obtidos foram (1,22 ± 0,42) 10² kJ mol⁻¹ para a energia de ativação (E_a) e (10¹⁶ ± 10⁶) dia⁻¹ para fator pré-exponencial (A).

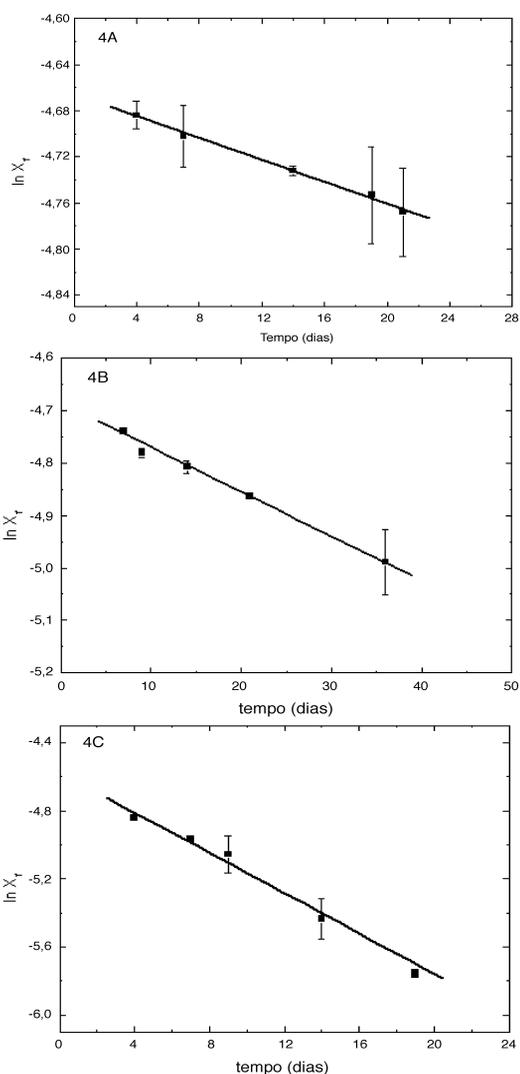


Figura 2. Gráficos sobre a dependência do consumo de estabilizante no propelente base dupla em função do tempo e da temperatura de envelhecimento: (4A) 60 °C $y = -0,00476 x - 4,66534$; (4B) 70 °C $y = -0,00848 x - 4,68487$; (4C) 80 °C $y = -0,05916 x - 4,5751$.

Tabela 3. Dados obtidos a partir da quantificação da fração (m/m) do estabilizante no propelente envelhecido nas temperaturas de temperaturas de 60, 70 e 80 °C.

Nº	60 °C		70 °C		80 °C	
	tempo (dias)	ln X_f	tempo (dias)	ln X_f	tempo (dias)	ln X_f
01	4	-4,68 ± 0,03	7	-4,87 ± 0,05	4	-5,04 ± 0,05
02	7	-4,71 ± 0,06	14	-5,02 ± 0,07	7	-5,24 ± 0,05
03	14	-4,79 ± 0,02	19	-5,14 ± 0,09	14	-6,27 ± 0,10
04	28	-4,88 ± 0,07	28	-5,27 ± 0,07	19	-6,81 ± 0,08
05	36	-4,94 ± 0,06	36	-5,40 ± 0,06	28	-7,79 ± 0,01

Tabela 4. Constantes cinéticas de consumo do estabilizante nas temperaturas de 60, 70 e 80°C.

Gráficos	T	R ²	k (dia ⁻¹)
4A	60 °C	0,9992	4,8 10 ⁻³ ± 0,1
4B	70 °C	0,9960	9,0 10 ⁻³ ± 0,03
4C	80 °C	0,9890	6,0 10 ⁻² ± 0,01

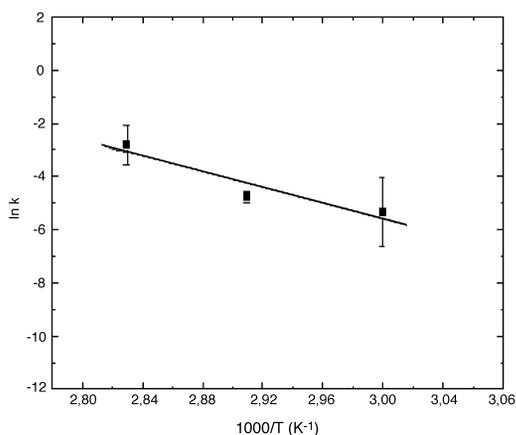


Figura 3. Gráfico de Arrhenius para a cinética de consumo do 2NDPA: equação de Arrhenius. $y = -14649 x + 38,3$; $r^2 = 0,9437$.

Em uma análise ao método analítico utilizado neste trabalho, tem-se que o procedimento experimental empregado foi desenvolvido, a princípio, para propelentes do tipo base-simples, que é constituído, predominantemente, de nitrocelulose [10], não apresentando interferências significativas nos resultados em decorrência da presença de outros compostos. Entretanto, as formulações de propelentes base-dupla tendem a ser mais complexas, devido ao maior número de constitu-

intes participantes [10], podendo, assim, apresentar interferências na integração do pico do cromatograma obtido por HPLC. Este problema não foi observado no presente trabalho. Outro ponto a ser observado, está relacionado à reprodutibilidade obtida para o método de extração e, de quantificação do estabilizante, confirmados pelos dados apresentados na Tabela 2. Assim, conclui-se que o método analítico adotado para estudo do propelente BD-111 apresentou-se adequado.

Em relação à cinética de consumo do 2NDPA Bellamy et al. [11] mencionam que o salicilato de chumbo aumenta a velocidade de consumo do estabilizante e que os produtos de decomposição química da nitroglicerina reagem com o 2NDPA originando, principalmente, o 2, 4'-DNDPA e, ainda, traços de 2, 2'-DNDPA. Desta forma, como exposto, pode-se supor a princípio que a velocidade de consumo do estabilizante em propelente base-dupla deve ser influenciada consideravelmente. Ainda, segundo os mesmos autores [11], a ação destes compostos sobre o estabilizante ocorre em competição com os produtos provenientes da decomposição da cadeia de nitrocelulose. Cabe salientar que a presença do salicilato de chumbo no propelente BD-111 foi caracterizado em trabalho prévio [12].

Entretanto, em uma análise dos dados obtidos para o BD-111 e aqueles encontrados na literatura para propelentes base-simples (BS), Tabela 5, observa-se que os valores estão relativamente próximos.

Apesar do estabilizante utilizado no propelente base-simples [5, 10, 13] ser a difenilamina, diferentemente ao empregado no propelente BD-111, um questionamento quanto ao verdadeiro impacto da nitroglicerina e do salicilato de chumbo sobre a velocidade de consumo do estabilizante em propelentes base-dupla, pode ser mencionado. Isto

Tabela 5. Parâmetros cinéticos obtidos neste trabalho para o propelente base-dupla e os observados na literatura para o base-simples.

autores	Ea (kJ mol ⁻¹)	A
Jesilavac and Filipovic [5] (BS)	(1,28 ± 0,02) 10 ²	(10 ¹² ± 10 ⁰)
Bohn [10] (BS)	(1,32 ± 0,28) 10 ²	(10 ²² ± 10 ³)
Andrade [12] (BS)	(1,30 ± 0,31) 10 ²	(10 ¹⁸ ± 10 ⁴)
Neste trabalho (BD-111)	(1,22 ± 0,42) 10 ²	(10 ¹⁶ ± 10 ⁶)

se deve ao fato dos parâmetros cinéticos obtidos no presente trabalho estarem relativamente próximos aos observados na literatura para o base-simples, podendo-se supor que a cinética de consumo do estabilizante são regidos por mecanismos semelhantes. Como no caso do propelente base-simples a cinética de consumo do DPA deve-se, principalmente, à velocidade de ruptura das ligações RO-NO₂ da cadeia de nitrocelulose, conclui-se que este mecanismo também é predominante no propelente base-dupla.

Conclusões

A partir dos dados experimentais obtidos concluiu-se que o método empregado para o estudo desenvolvido apresentou-se adequado. Foi observado, ainda, a partir dos respectivos

parâmetros cinéticos, que a cinética de consumo do estabilizante no propelente BD-111 é regida principalmente pela ruptura das ligações RO-NO₂ da cadeia de nitrocelulose. Esta conclusão deve-se ao fato dos dados obtidos para o BD-111 estarem em acordo com os apresentados para o BS na literatura, verificando, assim, que a ação da nitroglicerina e do salicilato de chumbo sobre a cinética de consumo do estabilizante não é predominante.

Agradecimentos

Agradecimentos a CAPES pelo apoio financeiro.

Recebido em: 05/10/2007

Aceito em: 09/11/2007

J. Andrade, K. Iha, J. A. F. F. Rocco, G. P. Franco, E. D. Moreira, M. E. V. Suárez-Iha, Study of kinetic of depletion of stabilizer 2NDPA in double-base propellant.

Abstract: The purpose of this work was to study the kinetic depletion of stabilizers 2-NDPA in double-base propellants. Topics relatives at analytic method utilized and interferences in kinetic of depletion of stabilizers by presence of nitroglycerine and lead salicylate are presented. The kinetics parameters of depletion of stabilizers were determined by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The experimental data were adjusted to a pseudo-first kinetic model. The activation energy (E_a) and the pre-exponential factor (A) calculated were $(1.22 \pm 0.42) 10^2$ kJ mol⁻¹ and $(10^{16} \pm 10^6)$ day⁻¹, respectively.

Keywords: chemistry kinetics; double-base propellant; 2-nitrodiphenilamine.

Referências

- [1] N. Auer, J. N. Hedger, C. S. Evans, *Biodegradation* 16 (3) (2005) 229.
- [2] M. A. Bohn, *J. Therm. Anal. Cal.* 65 (2001) 103.
- [3] T. Lindblom, A. A. Christy, F. Libnau, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 29 (2) (1995) 243.
- [4] T. Lindblom, *Propellants, Explos., Pyrotech.* 27 (4) (2002) 197.
- [5] L. Jelisavac, M. J. Filipovic, *Serb. Chem. Soc.* 67 (2) (2002) 103.
- [6] North Atlantic Trated Organisation. STANAG 4582: qualification of energetics materials 2004

- [7] North Atlantic Trated Organisation. STANAG 4117: qualification of energetic materials 1998.
- [8] L. Jelisavac, M. Filipovic, *Chromatographia* 55 (3-4) (2002) 239.
- [9] O. D. Prestes, M. A. Presta, I. S. Kolberg, R. Zanella, S. B. Rossato, N. G. Penna, L. H. R. Hecktheuer, *Quím. Nova* 30 (1) (2007) 18.
- [10] P. Folly, P. Mäder, P.; *Chimia* 58 (6) (2004) 374.
- [11] A. J. Bellamy, J. M. Bellerby, M. H. Sammour, *Propellants, Explos., Pyrotech.* 21 (2) (1996) 85.
- [12] J. Andrade, K. Iha, J. A. F. F. Rocco, M. E. V. Suárez-Iha, G. F. M. Pinheiro, E. D. Moreira, *Eclét. Quím.* (no Prelo).
- [13] J. Andrade, K. Iha, J. A. F. F. Rocco, M. E. V. Suárez-Iha, G. F. M. Pinheiro, E. D. Moreira, *Quím. Nova* (no Prelo).