

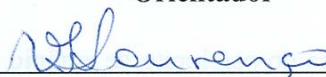
Tese apresentada à Divisão de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência no Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Área Física e Química dos Materiais Aeroespaciais.

DARCI CÔRTEZ PIRES

**ESTUDO CINÉTICO DO PERCLORATO DE AMÔNIO POR
CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL E
TERMOGRAVIMETRIA**



Prof. Dr. Koshun Iha
Orientador



Dra. Vera Lucia Lourenço
Co-orientador

Prof. Dr. Homero Santiago Maciel
Chefe da Divisão de Pós-Graduação

**Campo Montenegro
São José dos Campos, SP-Brasil
2004**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão Biblioteca Central do ITA/CTA

Pires, Darci Côrtes

Estudo cinético do perclorato de amônio por calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria/Darci Côrtes Pires

São José dos Campos, 2004.
144f

Tese de mestrado – Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais.

Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2004. Orientador: Prof. Dr. Koshun Iha e Dra. Vera Lúcia Lourenço

1Análise térmica1. 2. Cinética do estado sólido2. 3. perclorato de amônio3 – 4. Método isoconversional4– 5. Método da temperatura do máximo do pico5 I. Centro Técnico Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ensino Fundamental. II.Título

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

PIRES,Darci Côrtes . Estudo cinético do perclorato de amônio por calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria . 2004. 144. Tese de Mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Darci Côrtes Pires

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo cinético do perclorato de amônio por calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese/2004

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem autorização do autor.

Darci Cortes Pires

Rua: Padre Rodolfo, 285, Vila Ema São dos Campos

CEP: 12243-080

ESTUDO CINÉTICO DO PERCLORATO DE AMÔNIO POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMETRICA

Darci Côrtes Pires

Composição da Banca Examinadora:

Francisco Bolivar Correto Machado

Prof. Dr. Koshun Iha

Dr^a. Vera Lucia Lourenço

Dr^a. Rita de Cássia Lazzarini Dutra

Dr^a. Glaci Ferreira Martins Pinheiro

Prof. Dr. Clovis Augusto Ribeiro

Presidente-ITA

Orientador (ITA)

(IAE)

(IAE)

(IAE)

(UNESP)

ITA

DEDICATÓRIA

À esposa Carol pelo incentivo, compreensão e o apoio na execução deste trabalho

Aos filhos João Rodolfo, Clarissa e Marina – eternos companheiros e amigos que sempre estiveram ao meu lado.

Aos que lutam e sonham na certeza de pode transformar o Brasil num país mais justo e solidário para nossos filhos.

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores Dra. Vera Lúcia Lourenço e prof. Dr. Koshun Iha os meus sinceros agradecimentos.

À Vera com sua experiência, capacidade e paciência dedicou uma apreciável parte do seu tempo neste trabalho e que foi fundamental e decisivo na elaboração desta dissertação de mestrado.

Ao prof. Iha pela sua reconhecida competência sempre mostrando por meio de sugestões a melhor alternativa para a realização dos trabalhos.

À Dra. Rita de Cássia Lazzarini Dutra pelo incentivo de sempre e a cooperação na condução das atividades administrativas da Subdivisão (AQI-C)

À Lais Fabri pela ajuda na digitação e formatação deste trabalho.

Aos filhos João Rodolfo e Clarissa pelos ensinamentos de computação, principalmente, do programa Excel sobre os cálculos e construção das figuras incorporadas nesta dissertação.

À Tec-Quim. Margarete Ferreira Prata Azevedo pelo apoio na obtenção dos dados de Análise Térmica (DSC e TG) no CIN-AT.

Aos Tec-Quim. Agda Alvaenga Vicensotti Berdugo, José Ednilson da Rosa e Jorge Luis Leme de Siqueira pelo apoio nas análises de via úmida.

À bibliotecária Ana Cristina Camargo Sant'anna pelo apoio da obtenção dos artigos e a formatação da revisão bibliográfica

Ao Instituto Aeronáutica e Espaço (IAE) e à Divisão de Química (AQI) por terem permitido e incentivado a realização deste trabalho.

Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA) pela orientação acadêmica e por ter possibilitado e incentivado a realização deste trabalho.

RESUMO

Foi realizado o estudo cinético da decomposição do perclorato de amônio nacional em composição trimodal. Foram utilizadas as técnicas Calorimetria exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG), em condições isotérmicas e não-isotérmicas e aplicados os métodos de deslocamento da temperatura do máximo do pico (Ozawa e Kissinger) e o método isoconversional.

Após a seleção do tamanho de amostra, do tipo de porta-amostra e razão de aquecimento, foram obtidos dados da reação de decomposição térmica do estado sólido do PA por DSC e TG para avaliação da energia de ativação. Para uma maior precisão dos resultados foram usadas massas pequenas na faixa de 1,3 mg, para evitar auto-aquecimento das reações muito exotérmica e problema com transferência de calor junto à amostra.

Foi possível minimizar a sublimação ao usar porta-amostra fechado com alívio de pressão.

Os ensaios mostraram que a decomposição do PA ocorrem em duas etapas. Em porta-amostra de Al a separação dos dois picos foi a mais nítida, mostrando ser o melhor porta-amostra para estudar a decomposição térmica do PA. Quando o ensaio foi realizado em porta-amostra de Al anodizado estes dois picos ficaram sobrepostos transformando o processo, praticamente, em etapa única.

Usando o método de deslocamento da temperatura do máximo do pico, os resultados médios calculados para os dois picos em cada porta-amostra e as duas técnicas (DSC/ALV, DSC/ANV e DTG/ALV) foram 120 ± 3 , 111 ± 3 e 121 ± 3 kJ/mol os quais estão compatíveis com os resultados da literatura.

A análise cinética usando método isoconversional de dados provenientes das técnicas DSC e TG em porta-amostra (ALV) forneceu resultados similares, indicando que estas técnicas, para este cálculo específico respondem a uma mesma distribuição de E_a em função do grau de avanço da reação, sugerindo seguirem o mesmo mecanismo, sendo equivalentes. A E_a obtida foi próxima à obtida pelo método de deslocamento do pico, com a vantagem de fornecer o perfil de distribuição de E_a ao longo da reação.

ABSTRACT

It was developed kinetic study of decomposition of national ammonium perchlorate of trimodal composition sample with three particle size. DSC and TG techniques were used under nonisothermal and isothermal conditions and the methods of displacement of the temperature of the peak maximum (Ozawa e Kissinger) and isoconversional were applied.

After the selection of appropriate sample size, sample holder and heating rate were obtained data of reaction of thermal decomposition of solid state of AP for DSC and TG to evaluate and valuation of activation energy. For better precision of results were used a small mass in range of 1,3mg, to avoid self-heating of very exothermic reactions and problems with heat transference near of the sample.

It was possible minimize the sublimation by using sample holder with a small hole on the cover to keep a low overpressure.

The tests showed that PA decomposition occurs in two steps. In Al sample holder the resolution of the two peaks was good, showing to be the better sample holder to study the thermal decomposition of AP. When the test was done with anodized Al sample holder these two peaks were superimposed with the process practically occurring in a single step.

Using the method of displacement of the temperature of the peak maximum, average results calculated between the two peaks for each sample holder and the two techniques (DSC/ALV, DSC/ANV and DTG/ALV) were respectively, 120 ± 3 , 111 ± 3 and 121 ± 3 kJ/mol, which are compatible with the results of the literature.

Kinetic analysis using isoconversional methods of data from the techniques DSC and TG in Al sample holder rending similar results indicating that these techniques, for this study have the same distribution of E_a versus α , suggesting to follow the same mechanism being equivalent the techniques. The average E_a obtained was near of that average E_a obtained by the method of displacement of the temperature of the peak maximum but the former permit to reveal the mechanism of reaction, therefore, giving plus informations about the decomposition process.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS

RESUMO

ABSTRACT

AGRADECIMENTOS

DEDICATÓRIA

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Perclorato de Amônio	6
2.2 Sublimação do perclorato de amônio	10
2.3 Decomposição do perclorato de amônio a baixa temperatura.....	14
2.4 Decomposição do perclorato de amônio a alta temperatura.....	16
2.5 Mecanismos de decomposição do perclorato de amônio e cinética de reação.....	18
2.6 Termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e análise térmica diferencial ..	28
2.7 Métodos de cálculo de parâmetros cinéticos por meio de análise térmica.....	47
2.7.1 Método de Kissinger.....	53
2.7.2 Método de Ozawa.....	56
2.7.3 Métodos isoconversionais	60
2.7.3.1 Método isoconversional – dados isotérmicos.....	60
2.7.3.2 Método isoconversional – dados não-isotérmicos.....	61
3 EXPERIMENTAL	63
3.1 Materiais	63
3.2 Métodos	63
3.2.1 Termogravimetria (TG).....	63
3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	64
3.2.3 Métodos de cálculo.....	65
4 RESULTADOS E DICUSSÃO	66
4.1 Efeito de tipo de porta-amostra, tamanho de amostra e razão de aquecimento (B)	66
4.1.1 Influência de porta-amostra e tamanho sobre as curvas TG e DTG.....	67
4.1.2 Efeito de porta-amostra com alívio de pressão ou aberto, (ANV e ALV) sobre as curvas DSC	71
4.1.3 Efeito de porta-amostras de PT e ALV abertos sobre as curvas DTG e DSC.....	72
4.1.4 Efeito de porta-amostra de ALV com alívio de pressão sobre as curvas DTG e DSC	74

4.1.5 Efeito de porta-amostra ANV sobre as curvas DTG e DSC na decomposição térmica do perclorato de amônio	76
4.1.6 Efeito da razão de aquecimento sobre as curvas TG/DTG.....	77
4.1.7 Curvas DSC de decomposição do perclorato de amônio obtidas variando a razão de aquecimento	79
4.2 Análise cinética dos dados da decomposição do perclorato de amônio obtidos por DSC e TG/DTG em várias razões de aquecimento.....	81
4.2.1 Determinação de E_a pelo método de Ozawa (DSC ALV).....	82
4.2.2 Determinação de E_a pelo método de Kissinger aplicando a técnica DSC/ALV....	86
4.2.3 Determinação de E_a pelo Método de Ozawa (DSC/ANV).....	89
4.2.4 Determinação de E_a pelo método de Kissinger (DSC/ANV) com alicio de pressão	92
4.2.5 Determinação de E_a pelo método de Ozawa (DTG/ALV)	94
4.2.6 Determinação de E_a pelo método de Kissinger (DTG/ALV).....	98
4.2.7 Avaliação dos resultados calculados pelos métodos Ozawa e Kissinger	100
4.3 Determinação de E_a pelos métodos isoconversionais usando dados obtidos por DSC e TG	101
4.3.1 Método isoconversional não-isotérmico – DSC/ALV	101
4.3.2 Método isoconversional não-isotérmico (DSC/ANV)	104
4.3.3 Método isoconversional não-isotérmico TG/ALV	106
4.3.4 Método isoconversional isotérmico (TG/ALV)	108
4.3.4.1 Comparação entre curvas isotérmicas na faixa de 265 °C a 430 °C.....	108
4.3.4.2 Determinação de E_a pelo método isoconversional usando dados obtidos por TG isotérmica (265-310) °C	110
4.3.4.3 Determinação de E_a pelo método isoconversional usando dados obtidos por TG isotérmica (310-370) °C	114
4.4. Avaliação dos resultados obtidos	117
5 CONCLUSÃO	119
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
7 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	124
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema da seqüência das reações químicas sugeridas para a DT do PA	9
Figura 2.2: Esquema cinético da decomposição térmica do PA cúbico na região de temperatura (250-400 °C).....	28
Figura 4.1: Curvas TG obtidas com os vários porta-amostras e tamanhos de amostras de 1,3 e 5,0 mg	67
Figura 4.2: Curvas DTG derivadas das curvas TG da Figura 4.1	68
Figura 4.3: Comparação entre o porta-amostra ALV aberto e os porta-amostras ALV e ANV com alívio de pressão (DSC).....	72
Figura 4.4: Curvas DTG e DSC obtidas em porta-amostras abertos (Pt e Al) e massa de amostra	73
Figura 4.5: Comparação das curvas DTG e DSC na região de decomposição térmica do perclorato de amônio (porta-amostra ALV, com alívio de pressão)	75
Figura 4.6: Comparação das curvas DTG e DSC na região de decomposição térmica do perclorato de amônio, em porta-amostra ANV	77
Figura 4.7: Comparação entre as curvas TG em várias razões de aquecimento	78
Figura 4.8: Comparação entre as curvas DTG nas várias razões de aquecimento	78
Figura 4.9: Comparação entre as curvas DSC do PA em várias razões de aquecimento (ALV)	79
Figura 4.10: Curvas DSC de PA em função da variação da razão de aquecimento (ANV)....	80
Figura 4.11: Determinação do coeficiente angular $[\text{dlog}\beta/\text{d}(1/T)]$ para a primeira exoterma (DSC/ALV/Ozawa)	83
Figura 4.12: Determinação do coeficiente angular $[\text{dlog}\beta/\text{d}(1/T)]$ para a segunda exoterma (DSC/ALV/Ozawa)	84
Figura 4.13: Determinação do coeficiente angular, $\text{dln}(\beta/T^2)/\text{d}(1/T)$ para a primeira exoterma (DSC/ALV)	87
Figura 4.14: Determinação do coeficiente angular, $\text{dln}(\beta/T^2)/\text{d}(1/T)$ para a segunda exoterma (DSC/ALV)	87
Figura 4.15: Determinação do coeficiente angular para a primeira exoterma (DSC/ANV/Ozawa).....	90
Figura 4.16: Determinação do coeficiente angular para a segunda exoterma (DSC/ANV/Ozawa).....	90

Figura 4.17: Determinação do coeficiente angular, $d\ln(\beta/T^2)/d(1/T)$ para a primeira exoterma (DSC/ANV).....	93
Figura 4.18: Determinação do coeficiente angular, $d\ln(\beta/T^2)/d(1/T)$ para a segunda exoterma (DSC/ANV).....	93
Figura 4.19: Determinação do coeficiente angular $[d\log\beta/d(1/T)]$ para o primeiro pico (DTG/ALV).....	95
Figura 4.20: Determinação do coeficiente angular $[d\log\beta/d(1/T)]$ para o segundo pico (DTG/ALV).....	96
Figura 4.21: Determinação do coeficiente angular $[d\ln(\beta/T^2)/d(1/T)]$ para o primeiro pico (DTG/ALV).....	99
Figura 4.22: Determinação do coeficiente angular $[d\ln(\beta/T^2)/d(1/T)]$ para o segundo pico (DTG/ALV/Kissinger)	99
Figura 4.23: $\alpha \times T$ ($^{\circ}\text{C}$) para várias razões de aquecimento (DSC/ALV)	102
Figura 4.24: E_a em função da conversão α para decomposição do PA (DSC/ALV).....	103
Figura 4.25: Curvas de $\alpha \times T$ para várias razões de aquecimento (DSC/ANV)	104
Figura 4.26: E_a em função da conversão α (DSC/ANV)	105
Figura 4.27: Comparação dos valores de $E_a \times \alpha$ para a decomposição térmica do PA com os porta-amostras de DSC/ALV e DSC/ANV	106
Figura 4.28: Curvas de $\alpha \times$ temperatura em várias razões de aquecimento (TG/ALV) para a DT do PA.....	107
Figura 4.29: Valores de E_a em função do grau de conversão α do PA (TG/ALV).....	108
Figura 4.30: Comparação entre curvas TG isotérmicas em porta-amostras abertos e com alívio de pressão	109
Figura 4.31: Curvas $m \times t$ nas temperaturas entre 265 e 308 $^{\circ}\text{C}$	110
Figura 4.32: Curvas de $\alpha \times t$ (min) para as isotermas de 265 e 308 $^{\circ}\text{C}$	112
Figura 4.33: Curva da distribuição de E_a em função de α	113
Figura 4.34: Perda de massa do PA sob condição isotérmica na faixa de 316 $^{\circ}\text{C}$ a 365 $^{\circ}\text{C}$..	114
Figura 4.35: Curvas $\alpha \times t$ para as isotermas entre 316 e 365 $^{\circ}\text{C}$	115
Figura 4.36: Curva de E_a em função de α	116
Figura 4.37: Comparação entre as E_a obtidas pelos métodos da temperatura do máximo do pico e isoconversional em condições não isotérmicas e isotérmicas.....	117

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Reações químicas da decomposição global do PA.....	8
Tabela 2.2: Variação da quantidade de sublimação sob vácuo com a temperatura.....	11
Tabela 2.3: Efeito da pressão inicial de oxigênio sobre a sublimação	12
Tabela 2.4: Condições experimentais utilizadas na análise térmica do PA.....	32
Tabela 4.1: Valores médios de temperatura e entalpia obtidos para as curvas DSC/ALV/PA.....	81
Tabela 4.2: Valores médios de temperatura e entalpia obtidos para as curvas DSC/ANV/PA	81
Tabela 4.3: Correção da T_n , $\log\beta$ e $1000/T$ para a primeira exoterma (DSC/ALV/Ozawa) ...	82
Tabela 4.4: Correção da T_n , $\log\beta$ e $1000/T$ para a segunda exoterma (DSC/ALV/Ozawa)....	83
Tabela 4.5: Valores de E_a corrigidos para a primeira exoterma (DSC/ALV/Ozawa $T = 591K$).....	85
Tabela 4.6: Valores de E_a corrigidos para a segunda exoterma (DSC/ALV/Ozawa $T = 691K$).....	85
Tabela 4.7: Resultados de E_a e Z pelo método de Ozawa/DSC/ALV	86
Tabela 4.8: Valores utilizados pelo método de Kissinger para a primeira exoterma (DSC/ALV)	86
Tabela 4.9: Valores utilizados pelo método de Kissinger para a segunda exoterma (DSC/ALV)	87
Tabela 4.10: Valores de E_a e Z obtidos pelo método de Kissinger (DSC/ALV).....	88
Tabela 4.11: $\log\beta$, T_n , e $1000/T$ para a primeira exoterma (DSC/ANV/Ozawa)	89
Tabela 4.12: $\log\beta$, T_n , e $1000/T$ para a segunda exoterma (DSC/ANV/Ozawa).....	89
Tabela 4.13: Valores de E_a corrigidos e Z para a primeira exoterma (DSC/ANV/Ozawa) $T=568K$	91
Tabela 4.14: Valores de E_a corrigidos e Z para a segunda exoterma (DSC/ANV/Ozawa $T=630K$).....	91
Tabela 4.15: Resultados de E_a e Z obtidos pelo método Ozawa DSC/ALV	92
Tabela 4.16: Valores utilizados para método de Kissinger para a primeira exoterma (DSC/ANV).....	92
Tabela 4.17: Valores utilizados para método de Kissinger para a segunda exoterma (DSC/ANV).....	93
Tabela 4.18: Valores de E_a e Z obtidos pelo método de Kissinger DSC/ANV.....	94

Tabela 4.19: $\log\beta$, T_n , e $1000/T$ para o primeiro pico (DTG/ALV/Ozawa).....	95
Tabela 4.20: $\log\beta$, T_n , e $1000/T$ para o segundo pico (DTG/ALV/Ozawa)	95
Tabela 4.21: Valores de E_a corrigidos e Z para o primeiro pico (DTG/ALV/Ozawa $T=622$ K)	96
Tabela 4.22: Valores de E_a corrigidos e Z para o segundo pico (DTG/ALV/Ozawa $T=710$ K)	97
Tabela 4.23: Valores de E_a e Z obtidos pelo método de Ozawa (DTG/ALV)	97
Tabela 4.24: Valores utilizados pelo método de Kissinger par ao primeiro e o segundo picos (DTG/ALV).....	98
Tabela 4.25: Valores de E_a e Z obtidos pelo método Kissinger/DTG/ALV	100
Tabela 4.26: Valores médios de E_a em função da conversão α (DSC/ALV).....	103
Tabela 4.27: Valores de E_a em função de α (DSC/ANV).....	105
Tabela 4.28: Valores médios de E_a em função da conversão α (TG/ALV)	107
Tabela 4.29: α x t (min) para as isotermas 265, 280A, 280B, 300, 305, 306 e 108 °C.....	111
Tabela 4.30: Os valores de α x E_a	113
Tabela 4.31: Valores do grau de conversão do PA na faixa de 316 °C – 365 °C.....	115
Tabela 4.32: Valores de E_a em função de α	116

LISTA DE ABREVIATURAS

ALV - Porta-amostra de alumínio para DSC.

ANV - Porta-amostra de alumínio anodizado para DSC.

AQI - Divisão de Química do IAE

AQI-C - Subdivisão de Apoio químico

ASTM - American Society for Testing and Materials

AT - Análise Térmica

CAQ – Laboratório de Análise Química da Subdivisão de Apoio Químico

CIN-AT - Laboratório de Análise Térmica da AQI.

C_p – Calor específico a pressão constante

CTA - Centro Técnico Aeroespacial

CTPB – Polibutadieno carboxilado linear.

DAT – Decomposição a alta temperatura

DBT – Decomposição a baixa temperatura

DOS – Disk operating system

D_p = Diâmetro de partícula do perclorato, μm .

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DT- Decomposição térmica

DTA – Análise Térmica Diferencial

E_a – Energia de ativação

HMX – Ciclotetrametileno tetranitroamina

IAE - Instituto de Aeronáutica e Espaço

ICTAC – International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

ISDTA – Analisador térmico diferencial escala intermediária

ITA - Instituto Tecnológico de Aeronáutica

k – Constante específica de velocidade

PA – Perclorato de Amônio

PBLH- polibutadieno líquido hidroxilado

PVC- Policloreto de polivinila

TG - Termogravimetria

VLS - Veículo Lançador de Satélites

VS – Veículo sonda

ΔH_c – Entalpia de transição de fase ortorrômbica para cúbica, kJ/mol

ΔH_r – Entalpia de reação

ΔH_t – Entalpia total do primeiro e segundo picos dp perclorato, kJ/mol.

Φ = diâmetro de corpo de prova do propelente

α = Grau de conversão

β = Razão de aquecimento °C/min

1 INTRODUÇÃO

O perclorato de amônio (PA), sendo um material energético e estratégico para a tecnologia de foguetes, tem inspirado muitos esforços dos pesquisadores para melhor compreensão da sua decomposição térmica¹.

Schumacher² fez uma extensa revisão sobre diversos percloratos onde podem ser encontrados alguns eventos importantes no desenvolvimento dos mesmos.

O primeiro perclorato conhecido foi o perclorato de potássio (KClO_4), obtido em 1816 na Alemanha, por Friederich von Stadion de Viena². Ele fundiu uma pequena amostra de clorato de potássio (KClO_3), adicionou gotas de ácido sulfúrico (H_2SO_4), e identificou a presença de perclorato de potássio.

A preparação do ácido perclórico (HClO_4) foi outro evento importante para a química dos percloratos. O interesse pela pesquisa dos percloratos foi aumentando, sendo que em 1830 Serullas² relata um novo método de obtenção de HClO_4 e em 1831 divulga um novo método de obtenção de KClO_4 .

Em 1881, Berthelot², estudando a termoquímica dos cloratos e percloratos, mostrou que a transformação do clorato a perclorato é exotérmica. Isto o fez observar que os percloratos são, consideravelmente, compostos mais estáveis que os cloratos.

Outro marco importante ocorreu em 1893 quando foi construída a primeira planta de perclorato de amônio (NH_4ClO_4) na Suécia², cidade de Mansbo. Entretanto, a primeira patente de NH_4ClO_4 foi obtida pelo trabalho de Carlson em 1897, e no ano de 1904, o NH_4ClO_4 foi produzido em escala industrial.

Um fato curioso foi a constatação da presença de perclorato nos depósitos naturais de nitratos existentes no Chile pelo pesquisador Beckurts² em 1886.

Em 1906, Hofman² e seus colaboradores começaram a estudar compostos formados pela adição de HClO_4 a substâncias orgânicas como álcoois, aminas e cetonas. Os compostos formados eram termicamente instáveis, detonando sob aquecimento.

No período antes da primeira guerra, a produção de percloratos estava na faixa de 2000 a 3000 ton/ano. No entanto, durante a guerra houve um aumento muito grande alcançando 20000 ton/ano, a qual foi bastante reduzida ao término da guerra.

Durante a segunda guerra mundial, pela natureza do material, um expressivo aumento na produção dos percloratos ocorreu, como era de se esperar, sendo que neste período a produção de KClO_4 aumentou em 20 vezes, alcançando novamente a cifra de 20000 ton/ano, e muitos percloratos, dentre eles o de amônio, foram preparados para uso em propelentes para aplicações militares. A partir de então, a produção de perclorato de amônio vem crescendo no mundo, principalmente pela sua aplicação na área espacial em motores foguete.

Atualmente, perclorato de amônio é o componente preponderante (acima de 60%) nas formulações dos maiores motores foguete do mundo: Ariane (francês), Titan e Atlas (americanos), Polar Satellite Launch Vehicle (PSLV) (indiano) e vários outros foguetes.

No Brasil, o gestor da política espacial é o Centro Técnico Aeroespacial (CTA) por meio do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE).

Inicialmente, o CTA utilizava PA importado. Constatada a importância estratégica deste material e considerando as restrições de importação impostas pelos países detentores da tecnologia, o CTA pesquisou e desenvolveu o produto, primeiramente em escala laboratorial, passando, posteriormente, à otimização do processo em escala piloto. O CTA promoveu, também, o interesse da indústria em assumir a produção em escala comercial, que hoje tem potencial de exportação. Com o aumento no domínio da tecnologia de fabricação, do processo de arredondamento de partícula e da distribuição controlada do tamanho das partículas, o

Brasil conquistou independência na pesquisa e produção de motores foguete a base de perclorato de amônio.

Este produto é utilizado em vários projetos sob a responsabilidade da Divisão de Química (AQI), pertencente ao IAE, o qual desde 1965 realizou mais de 300 lançamentos de foguetes. Os principais projetos são os foguetes de sondagem Sonda I, II, III, IV, o VS40 e o Veículo Lançador de Satélites (VLS-1), este com 41 ton de propelente.

Apesar deste avanço tecnológico, a caracterização do PA produzido é normalmente feita somente quanto à pureza química e granulometria. Os estudos desenvolvidos pelos pesquisadores da AQI geralmente, envolveram o propelente como um todo, como, por exemplo, o estudo da combustão de sistemas a base de PA³.

Não houve um acompanhamento conclusivo do comportamento da decomposição do PA, embora tenham sido realizados estudos qualitativos por meio de Análise Térmica, voltados para os efeitos de catalisadores de óxidos suportados sobre a decomposição térmica do PA e seus propelentes.

No processo de decomposição, uma das características dos percloratos é fornecer oxigênio para manter a combustão em ambiente externo à atmosfera, onde a presença deste oxidante é crítica. No entanto, a disponibilização do oxigênio para a oxidação não é um processo direto, pois o oxigênio vem sob forma de vários compostos. Na prática, o que ocorre é a quebra e a formação de ligações químicas durante o processo de decomposição térmica. Este processo forma estados intermediários, reações paralelas e reações em cadeia. Isto torna a interpretação cinética da reação de decomposição do PA no estado sólido muito complexa. O grau de dificuldade ainda pode ser aumentado quando se leva em consideração os fenômenos físicos como sublimação, difusão, transição polimórfica, aumento de área superficial, adsorção e dessorção, que podem ocorrer isoladamente ou de modo combinado durante a decomposição. Além dos aspectos físicos e químicos abordados acima, não podem

ser deixados de lado os fatores pertinentes aos meios experimentais utilizados. Uma vez que o comportamento do propelente está, intimamente, relacionado com o comportamento do oxidante é de vital importância o conhecimento deste último para o controle do primeiro. O conhecimento do comportamento de cada matéria-prima isoladamente, no sentido de prever este comportamento quando compõem formulações com vários outros ingredientes de afinidade química diferente, permite reduzir experimentos em laboratório, conseqüentemente reduzindo tempo e custos.

Como produto chave para o desenvolvimento de materiais energéticos, o PA tem sido de grande interesse dos pesquisadores no sentido de elucidar o mecanismo e cinética da decomposição térmica do PA, porém, ainda hoje, não existe uma teoria consensual sobre o processo. Diversos modelos cinéticos e valores de energia de ativação ($27 - 260 \text{ kJ/mol}$)¹ têm sido obtidos, os quais são dependentes das condições experimentais e dos métodos de cálculo usados. Isto dificulta a transposição de dados obtidos da literatura para o PA nacional.

Análise Térmica tem sido extensivamente usada para caracterizar PA sob condições isotérmica e não isotérmica e para a coleta dos dados para os cálculos cinéticos.

Desta forma, o estudo cinético do perclorato de amônio por meio de Análise Térmica justifica-se pela forte necessidade de levantamento de parâmetros cinéticos a partir de experimentos realizados diretamente com o material nacional, o que, além do aumento da capacitação dos pesquisadores da AQI/IAE, contribuirá para o avanço tecnológico do Brasil no campo das pesquisas espaciais.

1.1 Objetivo

Obtenção da energia de ativação da decomposição térmica do perclorato de amônio por meio das técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em condições não isotérmicas e Termogravimetria (TG) em condições não isotérmicas e isotérmicas, utilizando os métodos de cálculos desenvolvidos por Kissinger e Ozawa (deslocamento da temperatura do máximo do pico) e Ozawa/Vyazovkin (isoconversional livre de modelo).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Perclorato de amônio

O perclorato de amônio (PA), fórmula química NH_4ClO_4 , é um dos oxidantes inorgânicos mais usados na tecnologia de propelente sólido compósito para motores-foguetes de aplicação espacial. Esta preferência é justificada por ser um sal cristalino puro cujas propriedades termodinâmicas são, relativamente, bem definidas⁴, ter alto conteúdo de oxigênio, na faixa de 54,5% e não ter elemento metálico na sua fórmula molecular, favorecendo a formação de gases derivados da decomposição térmica do PA, mesmo em temperaturas mais moderadas, e ainda, ser pouco higroscópico.

Algumas das principais propriedades físico-químicas do PA são⁵:

- Massa molar: 117,5 g/mol;
- Estado Físico: sólido branco, cristalino com transição cristalográfica reversível de ortorrômbica para cúbica, próxima a 240°C;
- Massa Específica na forma ortorrômbica estável à temperatura ambiente: 1,95 g/cm³;
- Massa Específica na forma cúbica, acima de 240 °C: 1,76 g/cm³;
- Calor específico⁶: (0,309 cal/g°C 15 – 240 °C), e (0,36 cal/g°C >240° C.·Calor de formação⁷ (·Hf): -69,4 kcal/mol).
- Condutividade Térmica⁸: 2×10^{-4} cal/°C.cm.s ($1,0 \times 10^{-3}$ J/°C.cm.s).

O perclorato de amônio é um produto estável a temperatura ambiente, mas se decompõe em velocidade mensurável a temperaturas acima de 150 °C⁵. Bircumshaw e Newman⁹ citaram que enquanto Dodé tinha observado que o perclorato de amônio foi um

produto estável até 110 °C, estes autores tinham encontrado perda de massa significativa (decomposição e sublimação) a partir de 130 °C, em análise realizada a vácuo. Mas no seu trabalho⁹ foram consideradas as perdas de massa somente acima de 200 °C, por que abaixo desta temperatura as perdas foram desprezíveis. Com o aumento da temperatura, a decomposição começou a predominar sobre a sublimação até 400 °C, quando esta última desapareceu completamente. Bircumshaw e Newman⁹, ao contrário, observaram que a sublimação aumentou com a temperatura numa velocidade mais rápida do que a velocidade de decomposição. Rajic e Suceška¹⁰, por outro lado, constataram, por meio da termogravimetria, que o primeiro desvio da linha base, indicando o início de perda de massa, somente foi visível perto de 200 °C e que a sublimação e a decomposição ocorreram paralelamente, e sua extensão dependia das condições experimentais. Isto dá uma idéia da complexidade do comportamento do PA.

É comumente aceito⁵ que, em temperaturas abaixo de 300 °C, o PA sofre uma reação autocatalítica, a qual cessa depois de cerca de 30 % de decomposição. Esta é usualmente chamada reação de decomposição a baixa temperatura (DBT), embora alguns autores admitam esta faixa até 380 °C. O resíduo é bastante estável, a não ser que seja rejuvenescido por sublimação, recristalização, perturbação mecânica ou aumento da temperatura. A essencial característica da decomposição a baixa temperatura é que somente material intergranular é decomposto, deixando um resíduo de sal quimicamente idêntico ao material de partida¹¹. Em temperaturas acima de 350 °C, a decomposição a alta temperatura (DAT) ocorre; esta reação não é autocatalítica e a decomposição é completa. Foi observado, também, que, simultaneamente à reação de decomposição do PA, ocorre a reação de sublimação dissociativa⁵.

A transição da fase ortorrômbica para a cúbica (240 °C) é endotérmica, e vem acompanhada por uma quantidade significativa de decomposição com concomitante geração

de calor. Desta forma, as medidas calorimétricas da entalpia de transição do perclorato de amônio devem envolver a determinação dos efeitos de calor composta das seguintes contribuições, 1) fase endotérmica de transição, 2) sublimação simultânea dissociativa endotérmica e 3) decomposição térmica exotérmica⁵.

A análise química qualitativa e quantitativa dos produtos da decomposição do PA é complexa e vários pesquisadores trabalharam nesta área.

Jacobs e Whitehead⁵ apresentaram uma revisão sistemática sobre a combustão e decomposição do PA, ressaltando os diversos produtos gasosos que foram obtidos em diferentes condições, cuja distribuição é muito sensível à temperatura. A partir de considerações cinéticas e termodinâmicas sobre os produtos relatados, até então, Jacobs e Pearson³ propuseram uma complexa seqüência de reações químicas que justificasse todos os produtos observados. A Tabela 2.1 mostra as reações químicas sugeridas e a Figura 2.1, o esquema geral da seqüência proposta para as mesmas.

Tabela 2. 1: Reações químicas da decomposição global do PA³

	Reação
1	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \longrightarrow \text{NH}_3 + \text{HClO}_4$
2	$\text{HO-ClO}_3 \longrightarrow \text{HO} + \text{ClO}_3$
3	$\text{ClO}_3 \longrightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$
4	$\text{NH}_3 + \text{ClO} \longrightarrow \text{NH}_2 + \text{ClOH}$
5	$\text{NH}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HNO} + \text{OH}$
6	$\text{NH}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{OH}$
7	$\text{ClOH} + \text{OH} \longrightarrow \text{ClO} + \text{H}_2\text{O}$
8	$\text{ClOH} + \text{Cl} \longrightarrow \text{ClO} + \text{HCl}$
9	$\text{HNO} + \text{HNO} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$
10	$\text{HNO} + \text{NO} \longrightarrow \text{OH} + \text{N}_2\text{O}$
11	$\text{HNO} \longrightarrow \text{H} + \text{NO}$
12	$\text{HNO} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$
13	$\text{NO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{Cl}$
14	$\text{ClO} + \text{ClO} \longrightarrow \text{ClOO} + \text{Cl}$
15	$\text{ClOO} + \text{M} \longrightarrow \text{Cl} + \text{O}_2 + \text{M}$
16	$\text{Cl} + \text{Cl} + \text{M} \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{M}$
17	$4 \text{OH} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
18	$\text{H} + \text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

Recentemente, em 1998, Politzer e Lane¹⁰ analisaram os produtos finais da decomposição térmica do PA e encontraram HCl, H₂O, N₂, O₂, NO, NO₂, N₂O, Cl, ClO e HClO₃, enquanto que Rajic e Suceska, (2001)¹⁰, por meio de TG isotérmica, acoplada com espectrometria de massa, encontraram HCl, O₂, ClO₃, NO, NOCl, N₂O, Cl₂, HClO₄ e NO₂.

Isto, por um lado complica o estudo cinético da decomposição térmica do PA e por outro, justifica a ampla gama de energia de ativação (E_a) obtida. O caráter confuso das informações não é surpreendente, em face da possibilidade de entrelaçamento mútuo das várias reações químicas (decomposição do estado sólido, reações de produtos gasosos com o estado sólido e reações na fase gás/gás) e fenômenos físicos (transição polimórfica, difusão, sublimação, adsorção e dessorção). A energia de ativação efetiva da decomposição térmica do PA é obviamente um valor composto das energias de ativação das etapas elementares, bem como das contribuições relativas destas etapas para a velocidade de reação global. A razão destas contribuições é determinada pelas condições experimentais, ou seja, a E_a efetiva tende a mostrar uma dependência dos parâmetros experimentais, por exemplo, temperatura e pressão⁴.

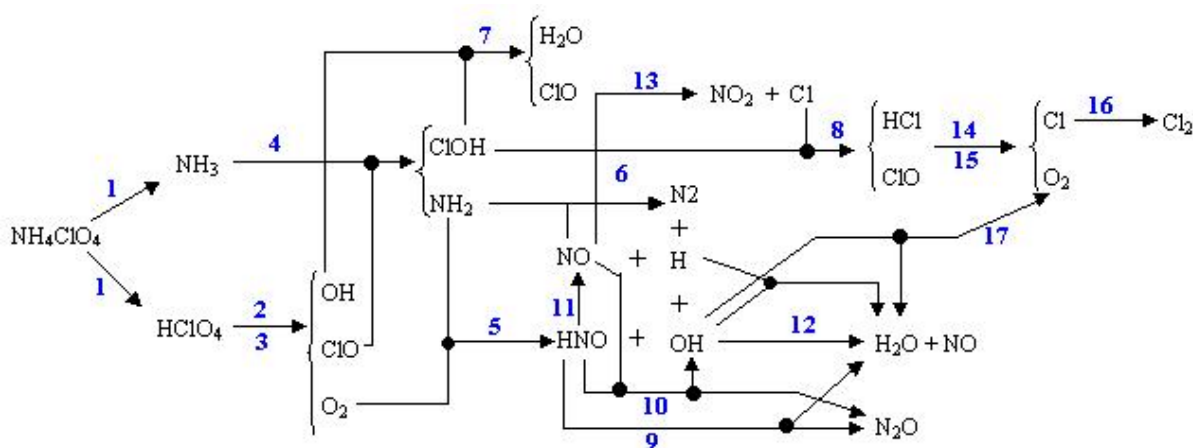


Figura 2.1: Esquema da seqüência das reações químicas sugeridas para a DT do PA³

2.2 Sublimação do perclorato de amônio

Sublimação é o fenômeno da passagem, diretamente, das moléculas do estado sólido para o estado gasoso. Ela ocorre quando a pressão de vapor do sólido iguala-se à pressão existente no ambiente do sólido, como acontece com a ebulição dos líquidos.

O calor de sublimação de um sólido é igual à soma do calor de fusão e do calor de vaporização, assumindo que todo o processo ocorre à mesma temperatura¹². A sublimação do PA ocorre paralelamente à decomposição¹⁰. O perclorato de amônio sublima de modo constante sob vácuo em todas as temperaturas sob as quais foi investigado (nas faixas 220 a 280 °C e 380 °C a 450 °C). O PA também sublimou à pressão atmosférica quando aquecido sob um fluxo de gás inerte ainda que, em condições estáticas de pequenas pressões, quantidades consideravelmente reduzidas de sublimado foram obtidas⁹. A diferença entre a sublimação a vácuo e a sublimação sob um fluxo de gás inerte, medida à mesma temperatura, por Bircumshaw e Newman (1954)⁹, foi significativa. Por exemplo, a 260 °C a sublimação a vácuo com bombeamento constante resultou numa perda de 22 % da massa original após 270 min de aquecimento, enquanto que sob nitrogênio praticamente não houve sublimação⁹. Seus experimentos sob vácuo, com bombeamento constante, mostraram que a sublimação independe do processo de decomposição e depende da temperatura, embora numa certa extensão fosse dependente também da pressão⁹. A variação da quantidade de sublimado obtido sob vácuo com a temperatura é mostrada na Tabela 2.2, enquanto que a Tabela 2.3 mostra o efeito de pequenas pressões iniciais de oxigênio na redução da sublimação⁹.

Tabela 2.2: Variação da quantidade de sublimação sob vácuo com a temperatura⁹

Temperatura (°C)	Sublimação (%)	Decomposição (%)	Duração (min)
226	4,4	27,6	280
228	7,2	28,2	270
234	9,5	29,7	
235	7,3	29,0	
236	10,0	29,0	
238	6,8	25,5	
241	7,5	27,2	
244	9,0	26,3	
250	17,0	26,8	240
251	11,0	28,3	270
253	16,0	28,4	
256	24,0	27,4	
260	22,0	26,0	
276	37,0	28,4	
285	42,0	27,5	
305	81,0	19,4	
327	85,0	14,7	90
331	86,0	14,3	

Massa = 100mg

A quantidade de sublimado, a vácuo, mostrou um crescimento uniforme com o aumento da temperatura (Tabela 2.2), embora a quantidade de decomposição que ocorreu simultaneamente tenha permanecido constante e próxima a 28 % até a temperatura 280 °C. A partir desta temperatura a quantidade de decomposição começou a diminuir de forma acentuada, enquanto que a sublimação continuou a aumentar rapidamente, evidenciando que a decomposição não se passa na fase vapor⁹. Entre as espécies gasosas do PA sublimado foram encontrados NH₃ e HClO₄.

Tabela 2.3: Efeito da pressão inicial de oxigênio sobre a sublimação⁹

Tipo de ensaio	Pressão (mm)		Duração (min)	Sublimado (%)	Decomposição (%)
	Inicial	Final			
Bombeamento contínuo	—	—	270	22,5	26,0
Acumulativo	10 ⁻⁴	1,2	240	9,6	28,7
Acumulativo	1,04	2,2	270	4,7	27,0
Acumulativo	1,94	3,1		2,9	28,0

Por sua vez, os trabalhos de Inann, Rosser e Wise⁵ vieram dar suporte ao mecanismo dissociativo para o processo de sublimação, pela medição da pressão de dissociação do PA residual na faixa de temperatura 250 a 342 °C. O sublimado continha quantidades equimolares de NH₄⁺ e ClO₄⁻. Isto é consistente com a sublimação dissociativa mostrada na reação 2.1:



A pressão de dissociação P(= p_{NH₃} + p_{HClO₄}) foi dada por:

$$\log P(\text{torr}) = 10,56 - 6283,7/T \quad \text{Eq. 2.1}$$

correspondendo a uma entalpia de sublimação de 58±2 kcal/mol (242±8 kJ/mol), a qual está em concordância com os dados termodinâmicos⁵. A análise química clássica (via úmida) do íon perclorato e o espectro de raio-X do material sob forma de pó mostraram que o sublimado era o PA puro e possuía a mesma forma do cristal original. Mas, por meio da análise “spot

test”, foi comprovado que o material sublimado continha traços de íons H^+ , NO_3^- e NO_2^- e nenhum traço de Cl^- foi detectado no sublimado⁹. Os resultados dos experimentos, nos quais o sublimado foi reaquecido para promover novamente a decomposição, mostraram uma grande redução no tempo de indução, sugerindo que a presença dos íons acima, oriundos da decomposição inicial, atuassem como catalisadores positivos. Por exemplo, os experimentos realizados a 230 °C mostraram que o sublimado se decompôs depois de um tempo de indução de 10 min, enquanto que para o sal original foi de 25 a 30 min. O sublimado nunca se decompôs na mesma extensão do material original. Enquanto o material original alcançou a extensão dos 28 % a 30 % o derivado do sublimado ficava na faixa dos 24 % a 26 %, provavelmente devido às impurezas resultantes da decomposição.

Bircumshaw e Phillips^{5,11} estudaram a sublimação do resíduo do perclorato de amônio na faixa de baixa temperatura, sob baixas pressões, usando técnicas gravimétricas. Dispondo de dados relativamente limitados, eles obtiveram $E_a = (21,5 \pm 2,8)$ kcal/mol (90 ± 12 kJ/mol).

A cinética da sublimação do PA residual foi estudada por Jacobs e Russell-Jones¹³ por meio de variação de massa numa ampla faixa de temperaturas e pressões, variando da pressão de vapor até uma atmosfera. Eles propuseram um modelo que considera a difusão tanto na superfície como na fase gasosa. O coeficiente de evaporação foi fortemente dependente da pressão, indicando a importância da difusão dos produtos de dissociação na superfície para o processo de evaporação.

Em um estudo interessante, Pai Verneker e colaboradores¹⁴ conseguiram separar a sublimação e a decomposição do PA experimentalmente, com uma bomba de vácuo conectada a uma bomba de difusão de mercúrio. O sistema, sob vácuo, foi útil para registrar a pressão total numa reação de decomposição, por meio de uma válvula multiestágio que podia ser ajustada a pressões predeterminadas. Um arranjo foi feito na linha de vácuo de forma que a amostra, contida num cesto de platina, pudesse ser derrubada no tubo de decomposição

mantido na temperatura selecionada sem perturbar a pressão na linha de vácuo. O sublimado foi coletado na parte do tubo externa ao forno. A relação entre sublimação e decomposição em função do tempo de preaquecimento mostrou que à medida que a decomposição aumentava, a sublimação diminuía, confirmando que são processos competitivos, e que a predominância de uma delas depende das condições experimentais.

2.3 Decomposição do perclorato de amônio a baixa temperatura

Nos estudos do desenvolvimento das propriedades do PA, um evento considerado surpreendente foi a descoberta de dois processos de decomposição térmica: decomposição a baixa temperatura (DBT) e decomposição a alta temperatura (DAT). O limite entre as duas varia conforme as condições experimentais.

Bircumshaw e Newman^{9,10} mostraram, no primeiro compreensivo estudo da decomposição de perclorato de amônio, que em temperaturas inferiores a 300 °C ele sofre uma reação autocatalítica que cessa após 30 % de sua decomposição, deixando um resíduo, que é o próprio PA, aparentemente com propriedades químicas idênticas ao do produto de partida, mas com uma área superficial específica muito maior que promoveria uma maior velocidade de reação. Galwey e Mohamad¹⁰, relataram também, que o sólido residual tem uma composição e estrutura cristalina muito similar àquela do material inicial.

A decomposição do PA abaixo de 300 °C, semelhante a muitos outros processos de decomposição do estado sólido, exibe um tempo de indução cuja duração depende da temperatura aplicada. O período de indução é seguido por uma rápida reação acelerada, que atinge uma velocidade máxima, e daí, ela gradualmente desacelera. A extensão da reação de decomposição situa-se em cerca de 30 %, como anteriormente mencionado, e o valor exato irá depender das condições da reação, temperatura e da história prévia da amostra¹⁰.

A amônia inibe a decomposição do PA, ao passo que pequena quantidade de ácido perclórico adsorvido sobre os cristais de perclorato de amônio reduz o tempo de indução⁵. Este é, também, mais curto, e a velocidade de decomposição é mais alta para os sublimados do que para o PA obtido pela cristalização de soluções aquosas⁵.

A reação de decomposição começa com a formação de núcleos em centros isolados sobre ou próximos da superfície do cristal⁵. Esses núcleos crescem tridimensionalmente e eventualmente coalescem para formar uma interface contínua, consistindo de PA residual, a qual move-se uniformemente em direção ao centro do cristal. A decomposição cessa no ponto mais avançado em direção ao centro do cristal. O período de indução e o estágio aceleratório podem, portanto, ser associados com formação e crescimento dos núcleos. Quando as zonas de reação começam a interferir umas com as outras, então, a velocidade de reação diminui. A nucleação e a propagação parecem ainda ser determinadas pela estrutura defeituosa do sólido, resultante de transição de fase que ocorre a 240 °C¹⁵.

Simchen¹⁴ mostrou que o preaquecimento do PA a 150 °C, por quatro dias, aumentou a sensibilidade no processo de decomposição, e a explicação deste comportamento baseou-se na ação catalítica das espécies decompostas, adsorvidas sobre as superfícies dos cristais coletados durante o curso do preaquecimento. Contraditoriamente, Pai Verneker e Maycock¹⁶ observaram que a decomposição térmica do PA foi dessensibilizada por pré-aquecimento a 110 °C, por quatro dias. Esta contradição sugeriu a necessidade de um estudo sistemático do efeito do preaquecimento sobre a decomposição térmica do PA, para lançar uma luz sobre o dilema acima.¹⁴ Foram sugeridas como prováveis explicações para as contradições: 1) diferentes tipos de perclorato de amônio, 2) diferentes técnicas experimentais aplicadas e 3) diferentes temperaturas de pré-aquecimento¹⁴. Os resultados mostraram, entretanto, que as divergências eram causadas pela competição entre a sublimação e a decomposição e as diferentes condições experimentais empregadas, que ora favorecia uma, ora outra.

2.4 Decomposição do perclorato de amônio a alta temperatura

Ao contrário da decomposição autocatalítica a baixa temperatura que deixa um resíduo sólido poroso, a decomposição a alta temperatura não é autocatalisada e não deixa resíduo.

Northam e colaboradores¹⁵ mencionaram que uma transição da decomposição da região de baixa temperatura para região de alta temperatura parece ocorrer entre 300 °C e 380 °C, e em temperaturas entre 380 °C – 450 °C a decomposição é claramente descrita como a alta temperatura.

Bircumshaw and Newman⁹ fizeram um breve estudo da decomposição térmica do PA na faixa de temperatura 380 °C – 450 °C, sem a presença do PA sublimado, ao promover sua inibição com uma pequena pressão de gás inerte. Estes autores observaram que a reação obedecia à lei das potências, $p = kt^n$, onde p era a pressão desenvolvida num sistema a volume constante em função do tempo t , enquanto que k e n são as constantes cinéticas, sendo que o expoente n na faixa 0,5 e 1 não era função linear da temperatura. A reação durante todo o processo ocorreu com redução da aceleração da decomposição, levando à completa decomposição do sal, contrastando com a decomposição a baixa temperatura. Por outro lado, estudos realizados por Bircumshaw e Phillips¹¹ sobre a decomposição do PA, na faixa de 300 °C – 380 °C e sob várias condições de ensaios, forneceram resultados cinéticos não reprodutíveis, mas o mesmo não se verificou na faixa de 400 °C – 440 °C, na qual resultados reprodutíveis foram encontrados com a constante de velocidade sendo dependente da pressão de nitrogênio adicionada para evitar a sublimação. Para estudar a reprodutibilidade acima de 380 °C, estes autores¹¹ analisaram três pequenas amostras prensadas (cdp unitário), de massas aproximadamente iguais, e uma pressão de 20 mmHg para reduzir a sublimação foi introduzida. Nestas condições obtiveram, virtualmente, resultados idênticos, num processo de

decomposição em que mediram a variação da pressão com o tempo. Observaram, também, que todo este processo ocorreu com redução da velocidade de decomposição (processo desaceleratório), que é um perfil característico da reação a alta temperatura. Na região de decomposição em temperatura >350 °C, a sublimação foi rápida.

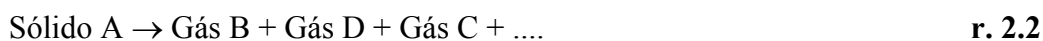
Ensaio realizado por Galwey e Jacobs¹¹, a 350 °C sob duas condições, uma a vácuo (A) e a outra na presença de um gás inerte (B), mostraram o efeito da sublimação sobre a decomposição, num experimento em que os parâmetros selecionados foram pressão e tempo. No experimento A, sob vácuo, a variação da pressão com o tempo ocorreu muito rapidamente no início e, a seguir, manteve-se constante. O processo não deixou resíduo no reator, mas uma substancial sublimação ocorreu na parede fria acima da zona de reação indicando a ocorrência simultânea de decomposição e sublimação. No experimento B, sob pressão de 400 mmHg, cuja finalidade era suprimir a sublimação, inicialmente ocorreu uma elevação da pressão muito rapidamente, porém o aumento da pressão continuou, mais lentamente, com o tempo. Depois de 6 horas, enquanto a reação lenta ainda prosseguia, 1/3 do material original ainda permanecia e nenhuma sublimação aparentemente ocorreu. Os autores fizeram um estudo da variação da pressão do gás para suprimir a sublimação, usando sucessivas pequenas amostras de PA, massas aproximadamente iguais, que foram decompostas à mesma temperatura e sob diferentes pressões iniciais de nitrogênio. Os resultados ajustaram-se muito bem à lei de potência, ($p = kt^n$), com n sendo independente da pressão de N_2 e mostraram a prevalência da decomposição em pressões acima de 300 mmHg. O efeito da variação da massa de amostra sobre a velocidade de reação de decomposição do PA prensado também foi avaliado, sendo que a constante de velocidade (k) aumentou proporcionalmente à massa inicial, enquanto que n diminuiu um pouco. Nas temperaturas de 370 °C a 450 °C a lei de potência ajustou-se bem aos resultados em toda a extensão da reação de decomposição térmica nos vários ensaios. No entanto, o expoente n não foi constante durante toda a reação e dois valores foram

encontrados nas temperaturas abaixo de 425 °C, indicando dois estágios de decomposição. O PA recristalizado para obter um cristal único, foi submetido ao processo de decomposição em condições semelhantes àqueles prensados. Os resultados também se ajustaram à lei de potência, embora tenham sido menos reprodutíveis do que para amostras prensadas. A energia de ativação calculada pela equação de Arrhenius não foi reprodutível. Foi observado que a reação do perclorato de amônio acima de 380 °C levou à decomposição total, tanto no PA puro como no já decomposto a baixa temperatura ou cristal único. No entanto, a variação de n com temperatura foi menor para o PA residual. Foi sugerida a utilização de uma equação de contração cúbica para eliminar as diferenças.

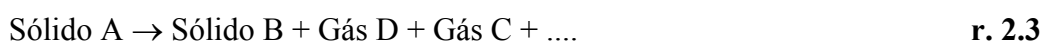
2.5 Mecanismos de decomposição do perclorato de amônio e cinética de reação

Em estudos de cinética química a noção de mecanismo de uma reação significa um grupo de etapas de reações elementares com estequiometria definida (equações moleculares), pela qual a reação prossegue de reagentes para produtos¹⁷.

O processo de decomposição do PA no estado sólido, como já foi mencionado, depende das condições experimentais, mas pode ser representado genericamente⁹, em temperaturas acima de 300 °C, por



enquanto que em temperaturas abaixo de 300 °C, por:



Como mostrado na Figura 2.1 e Tabela 2.1, muitas reações foram propostas para definir o mecanismo de decomposição do PA. Devido à complexidade do mesmo, alguns modelos de mecanismos foram propostos para simplificar o estudo cinético.

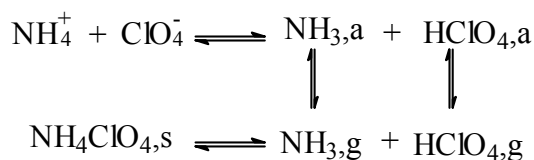
Bircumshaw e Newman⁹ consideraram três possíveis mecanismos para a decomposição do PA:

- (a) Transferência de elétron de um ânion para um cátion intersticial;
- (b) Transferência de um próton do NH_4^+ para o íon ClO_4^- e
- (c) Quebra térmica dos ânions ClO_4^- pela ruptura da ligação Cl-O.

Eles atribuíram o mecanismo (a) à DBT, o mecanismo (c) à DAT e o mecanismo (b) à sublimação.

Davies, Jacobs e Russel-Jones (1967)^{5,18} propuseram um modelo de reação unificado para a decomposição do PA, tanto em baixa como em alta temperatura, o qual atendia também à sublimação. Neste modelo, a etapa fundamental e determinante da velocidade do processo é a transferência de prótons que produz amônia e ácido perclórico adsorvidos na superfície do PA. Isto pode ser mostrado como segue:

a) sublimação dissociativa



r.2.4

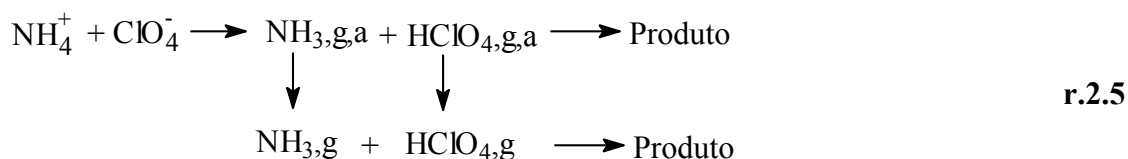
s = sublimado

a = adsorvido na superfície

g = gás

Energia de ativação = 30 kcal/mol (125 kJ/mol)

b) decomposição



$E_a = 30 \text{ kcal/mol}$ (125 kJ/mol)

As características essenciais do modelo transferência de prótons¹⁹ são:

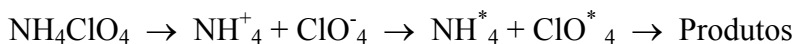
- Somente um valor de E_a para a decomposição em toda a faixa de temperatura (240 – 460) °C
- As energias de ativação para a decomposição térmica e sublimação são as mesmas, confirmando o mesmo mecanismo para ambas as reações.

O processo de sublimação e decomposição começa pela transferência de um próton de um íon NH_4^+ para o íon ClO_4^- num sítio superficial. As moléculas formadas permaneceriam adsorvidas nestas posições por um tempo finito mas, a menos que elas possam difundir para sítios separados, o processo torna-se reversível, com a formação do sublimado. O processo de evaporação é completado pela dessorção das moléculas de NH_3 e HClO_4 para fase gasosa^{5,18}. A ocorrência da sublimação dissociativa foi confirmada pela presença de NH_3 e HClO_4 nos gases e ausência de NH_4ClO_4 .

A etapa chave seguinte da decomposição é a ruptura da ligação^{5,10,18}: HO-ClO_3



Por outro lado, segundo Pai Verneker e Kishore (1976)¹⁹, a sublimação ocorreria na superfície do cristal, sendo controlada pelo mecanismo da transferência de próton. e a decomposição seria controlada pelo mecanismo da difusão iônica (transferência de elétrons). O mecanismo de decomposição proposto é mostrado em r. 2.7.



r.2.7

* = radical

Etapas envolvidas:

- a) Migração de NH_4^+ para um ponto preferencial para a decomposição (etapa controladora da velocidade em baixa temperatura e início de decomposição)
- b) Transferência de elétrons do ClO_4^- para NH_4^+ (etapa determinante da velocidade em alta temperatura e faixa de decomposição)
- c) Reação entre ClO_4^* e NH_4^* para dar os produtos de decomposição

As características essenciais do modelo de difusão iônica¹⁹ são:

- Três valores de E_a são obtidos para a decomposição térmica: 30 kcal/mol (250 – 350 °C), 20 kcal/mol (250 – 350 °C) e 60 kcal/mol (350 – 450 °C), (125, 84 e 250 kJ/mol respectivamente).
- Valores de E_a diferentes são obtidos para decomposição e sublimação (20 kcal/mol, para $P < 20$ Torr) (84 kJ/mol).

O mecanismo de difusão iônica (transferência de elétrons) teve forte suporte em experimentos de campo elétrico e medidas de condutividade¹⁹. Também foi observado que pré-tratamento como compressão, aquecimento e dopagem tiveram considerável efeito sobre o comportamento de decomposição e sublimação^{16,19}. Foi obtida uma boa correlação entre a condutância elétrica de cristais únicos de PA com a extensão da decomposição do PA, indicando que carreadores de cargas teriam um papel significativo. Uma provável estrutura de defeitos foi atribuída ao PA: catiônica, tipo Frenkel abaixo de 250 °C e tipo Schottky em temperaturas mais altas, que poderia explicar o fenômeno da decomposição de somente 30 % na DBT e 100 % na DAT¹⁶.

O equilíbrio de defeitos existentes nestes dois tipos pode ser representado pelas expressões¹⁶:

$$\boxed{+} \boxed{I^+} = \text{constante (Frenkel)} \quad \text{r.2.8}$$

$$\boxed{+} \boxed{-} = \text{constante (Schottky)} \quad \text{r.2.9}$$

onde: $\boxed{+}$, $\boxed{-}$ e $\boxed{I^+}$ são, respectivamente, as concentrações das vacâncias catiônicas e vacâncias aniônicas e interstícios catiônicos.

Assumindo a estrutura de defeito tipo Frenkel (r.2.8) na faixa de temperatura da DBT¹⁶, é provável que o íon NH_4^+ seja intersticial, devido ao seu menor tamanho em comparação ao íon ClO_4^- . É também provável, portanto, que a decomposição prossiga pela destruição inicial do íon NH_4^+ intersticial, com formação dos radicais ClO_4^* e NH_4^* , o qual se decompõe em NH_3 e H . O radical ClO_4^* formado no corpo do cristal seria estável devido aos campos de força cristalinos. Entretanto, desde que é sabido que a decomposição deve iniciar-se na superfície do cristal, é provável que o radical livre perclorato possa migrar efetivamente para a superfície por um processo de transferência de elétron de um íon ClO_4^- para o radical livre ClO_4^* . A quebra deste radical na superfície e a subsequente oxidação da amônia originariam um núcleo de decomposição que cresceria para dentro do cristal. A decomposição na face mais interna deste núcleo não ocorreria prontamente porque a transferência de elétrons seria mais dificultada numa rede desorganizada. Um aspecto muito importante deste mecanismo é a necessidade de uma superfície recém-formada para a decomposição continuar. A ocorrência dos defeitos Frenkel impede isto, de forma que a reação terminaria quando toda a superfície inicial fosse consumida, o que resultaria em decomposição menor que 100 %. Em temperaturas mais altas, a estrutura tipo Schottky possibilitaria a criação de novas superfícies, de forma que enquanto os defeitos estivessem sendo consumidos e regenerados, uma nova superfície estaria sendo formada simultaneamente, o que levaria aos 100 % de decomposição como observado. O átomo de H produzido pela destruição do radical livre NH_4^* , poderia difundir para superfície ou, mais provavelmente, se combinar com o radical livre ClO_4^* para

formar HClO_4 que poderia reagir quimicamente ou simplesmente sublimar em condições de vácuo.

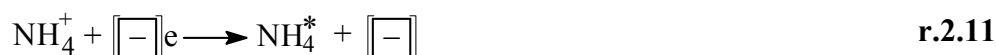
O efeito da concentração de bário como dopante sobre a velocidade de decomposição do PA cúbico foi utilizado por Devi, Kannan e Hema²⁰ para elucidar qual o mecanismo que predomina na faixa de temperatura de 257 a 277 °C, como descrito a seguir:

O valor da energia de ativação (138 kJ/mol), obtido para o PA puro ou dopado foi muito diferente da energia de dissociação da ligação Cl-O (199 kJ/mol), o que eliminou esta etapa como sendo a etapa determinante da DBT do PA cúbico²⁰.

Impurezas normalmente formam defeitos do mesmo tipo daqueles existentes no material puro, por ser energeticamente mais favorável. Segundo os autores²⁰, o PA teria estrutura de defeito do tipo Frenkel, com NH_4^+ intersticiais na sua forma ortorrômbica, enquanto que o tipo Schottky predominaria na forma cúbica, semelhante ao sugerido por Maycock e Pai Verneker¹⁶.

Em PA cúbico com a estrutura com defeitos Schottky, portanto, incorporação de impurezas de Ba^{++} causaria um aumento no número de vacâncias de cátion, com a finalidade de preservar o balanço de carga (a conservação de carga poderia também ser alcançada pela destruição do íon NH_4^+ intersticial, mas isto seria negligenciável num sistema Schottky). Este aumento na concentração de vacância catiônica afetaria o equilíbrio de defeitos representado pela equação $[\oplus][\ominus] = \text{constante}$, levando a um decréscimo na concentração de vacâncias aniônicas. Uma vacância aniônica pode prender elétron em virtude da resultante carga positiva devido à localização das cargas positivas na vizinhança da vacância e, então, pode facilitar o processo de transferência de elétrons (reação 2.7), segundo o modelo:





onde $\boxed{-}\text{e}$ representa um elétron aprisionado.

Por razões similares, vacâncias de cátions podem atuar como armadilhas de prótons e facilitar o processo de transferência de prótons mostrado nas reações:



onde $\boxed{+}\text{H}^+$ representa um próton preso.

Portanto, PA dopado com Ba^{++} , com seu número de vacâncias catiônicas aumentado, favoreceria o processo indicado pela reação 2.12 e se decomporia mais rapidamente do que a amostra pura se a transferência de prótons fosse a etapa controladora da velocidade, mas foi encontrado um decréscimo na velocidade em baixas concentrações do dopante, até cerca de 3×10^{-4} mol%, e acima desta concentração a velocidade aumentou. Este decréscimo inicial não pode ser explicado pelo modelo de transferência de próton. Defeitos pontuais, tais como impurezas de Ba^{++} e vacância aniônica, as quais também são alteradas sob as condições de dopagem, não têm nenhuma influência direta sobre a transferência de próton. A invariância da lei da velocidade de reação e energia de ativação da decomposição com a concentração do dopante inviabilizou a hipótese da decomposição se passando com dois mecanismos diferentes, abaixo e acima da referida concentração de 3×10^{-4} mol%, de forma que o modelo de transferência de próton foi considerado insatisfatório para justificar os resultados obtidos²⁰. Por outro lado, a dopagem do PA com o Ba^{++} não somente causaria um aumento na concentração das vacâncias catiônicas, mas, também, uma redução na concentração das vacâncias aniônicas (armadilhas para elétrons), de acordo com a equação do equilíbrio das vacâncias de Schottky (r.2.9). Esta redução do número de armadilhas de elétrons suprimiria a

reação por transferência de elétrons, de acordo com a equação $\text{ClO}_4^- + [\square] \rightarrow \text{ClO}_4^* + [\square]$ e resultando numa decomposição mais lenta das amostras dopadas, como observado em baixas concentrações do dopante até aproximadamente 1×10^{-4} mol%. Entretanto, uma dificuldade surgiu com este modelo, que foi como explicar porque a velocidade não diminuiu mais quando a concentração ultrapassou 1×10^{-4} mol%. Mudança de mecanismo da decomposição poderia ser uma justificativa. Mas, como já foi destacado, é improvável que o mecanismo se altere com o aumento da concentração do dopante, e, então, o observado decréscimo na velocidade deveria ocorrer por outras razões. Foi sugerido que este efeito seria devido à ação direta dos íons do dopante Ba^{++} , segundo o modelo:



Quando a concentração do dopante aumenta, este efeito sensibilizante do dopante com um captor de elétron predominaria sobre o efeito dessensibilizante devido ao decréscimo no número de vacâncias aniônicas, levando a um aumento líquido da velocidade de decomposição, como foi observado²⁰. Entretanto, este ganho de velocidade alcançou um máximo na concentração de 5×10^{-3} mol% do dopante, acima do qual a velocidade decresceu gradualmente, sem uma mudança na energia de ativação. Foi sugerido que, quando a concentração do dopante em solução excedesse um certo valor, um contra processo começaria a operar. A quantidade de dopante na rede de PA possivelmente alcançaria o limite de saturação e durante o processo de co-cristalização, o excesso do dopante precipitaria sob a forma de imperfeições grosseiras, tais como fronteiras de grãos e deslocamentos, os quais são sítios especiais que poderiam aprisionar elétrons de íons ClO_4^- adjacentes bem menos coordenados, facilitando o processo de decomposição. Entretanto, em altas concentrações, o

dopante em excesso, ao precipitar nestes sítios em potencial, envenená-los-ia, causando uma redução nos pontos de sítios ativos, levando a um decréscimo na velocidade de decomposição. Desta forma, foi sugerido²⁰ que o PA cúbico se decomporia via um mecanismo de transferência de elétrons similar àquele da forma ortorrômbica¹⁶.

Nos estudos cinéticos sobre a decomposição do PA, no entanto, o mecanismo proposto por Jacobs e colaboradores^{5,18} é o mais utilizado. Diversos modelos cinéticos têm sido descritos na literatura sobre PA, os quais foram coletados por Vyazovkin e Wight¹ e Rajic Sucaska¹⁰ e, juntamente com modelos propostos pelos próprios autores. As técnicas e condições experimentais utilizadas, o tratamento dos dados obtidos e as equações cinéticas propostas são bastante diversificadas, o que resultou em valores de energia de ativação variando de 27 a 260 kJ/mol e em diferentes interpretações sobre os mecanismos envolvidos. O caráter confuso da informação cinética não é de causar muita surpresa devido à complexidade do processo de decomposição térmica do PA, pela superposição dos fenômenos químicos (reação no estado sólido, reação de produtos gasosos com sólidos e reação em fase gasosa) e físicos (transição de fase, difusão, sublimação e adsorção - dessorção). A E_a efetiva da decomposição térmica do PA é obviamente um valor composto determinado pelas E_a das etapas elementares, bem como pelas contribuições relativas destas etapas para a velocidade global. Isto é complicado pela dependência destas contribuições sobre as condições experimentais, ou seja, a E_a efetiva mostra uma dependência dos parâmetros experimentais¹

Rajic e Sucaska¹⁰ relataram que o período de indução e o estágio aceleratório são associados com a formação e crescimento do núcleo reacional. A análise de numerosas investigações mostrou que diferentes equações cinéticas e diferentes aproximações cinéticas foram aplicadas, para derivar os parâmetros cinéticos e descrever o mecanismo de decomposição. Segundo estes autores¹⁰, as equações de Avrami-Erofeev e de Prout-Tompkins seriam as mais freqüentemente aplicadas para os dados de análise cinética.

Por outro lado, de acordo com Vyazovkin e Wight¹ se um processo envolve várias etapas com respectivas diferentes energias de ativação, as contribuições relativas destas etapas para a reação global serão afetadas não somente pela temperatura, mas, também, pela extensão da conversão (α). Isto significa que também a E_a será uma função destas duas variáveis. Por esta razão, a decomposição no estado sólido geralmente não pode ser descrita por uma única energia de ativação constante e equação cinética, como feito nos trabalhos publicados anteriormente. Nestes, os valores de E_a normalmente foram estimados em termos de cinética em etapa única, em toda extensão da conversão, sob a suposição da constância da E_a do gás em largas faixas de temperaturas e, assim, os valores obtidos são, de fato, médias que são um tanto insensível a mudanças no mecanismo e na cinética com a temperatura e a extensão da conversão¹. Desta forma, a análise usando os métodos isoconversionais permitiriam revelar a dependência da E_a com a extensão da conversão (α) e/ou a temperatura, sendo muito úteis na elucidação do mecanismo do processo e não dependeriam da equação cinética escolhida e nem da definição da ordem de reação.

A Figura 2.2 contém o esquema proposto por Vyazovkin e Wight¹ com base na análise cinética isoconversional dos seus resultados e de dados da literatura, para a decomposição térmica do PA cúbico, ou seja, entre 250 e 400 °C. O processo começaria pela nucleação que apareceria como um período de indução nas curvas cinéticas isotérmicas. A E_a da nucleação é um valor ambíguo que dependeria da história prévia da amostra de PA. Tão logo a quantidade de núcleos reativos atingisse a massa crítica, a decomposição térmica se tornaria controlada pelo crescimento dos núcleos, com a E_a igual a aproximadamente 130 kJ/mol. Neste primeiro estágio ($\alpha < 0,3$), o processo global, que incluiria a decomposição térmica e bastante, provavelmente, a sublimação, seria exotérmico. A contribuição da sublimação seria insignificante sob a pressão ambiente, porém ela aumentaria com a redução da pressão e deveria tornar-se preponderante sob vácuo. A E_a da sublimação no vácuo seria a

aproximadamente 80-90 kJ/mol. A grande área superficial do PA poroso formado durante a decomposição isotérmica faria com que o processo ocorresse num regime lento controlado pela transferência de massa com E_a menor que 80 kJ/mol. Processos que ocorressem nos estágios posteriores ($\alpha > 0,3$) seriam governados pela competição entre a decomposição controlada pela transferência de massa e a sublimação. Em sistemas abertos, a predominância da sublimação tornaria o processo global endotérmico. A diferença entre E_a referente à sublimação do PA poroso e o PA não decomposto muito provavelmente seria devido à mudança no mecanismo de sublimação.

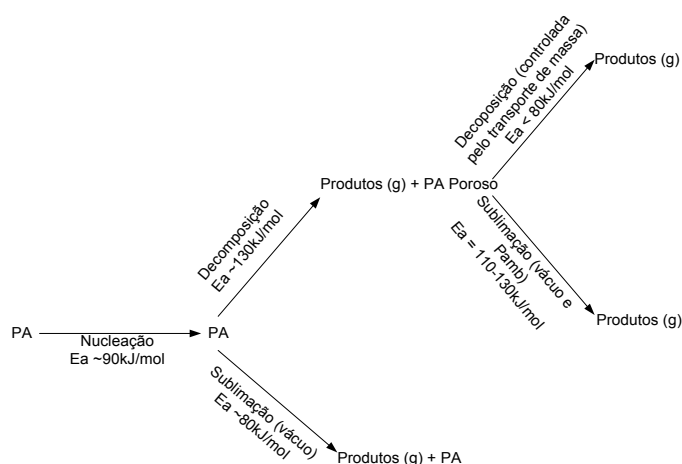


Figura 2.2: Esquema cinético da decomposição térmica do PA cúbico na região de temperatura (250-400 °C)¹

Técnicas de Análise Térmica têm sido amplamente usadas, atualmente, para caracterizar materiais energéticos, proporcionando informações acerca de estabilidade térmica, calor de decomposição, temperaturas de ignição e cinética de reação destes materiais¹⁰, entre os quais o perclorato de amônio.

2.6 Termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e análise térmica diferencial

As técnicas Termogravimetria (TG), Análise Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Térmica Diferencial (DTA), dentre outras, são as técnicas de Análise Térmica extensivamente

usadas na obtenção de dados para os cálculos dos parâmetros cinéticos como a energia de ativação e o fator pré-exponencial, tanto em condições isotérmicas como não isotérmicas.

Termogravimetria²¹ é a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. O registro é uma curva TG: $\Delta m \times T$ ou t .

Termogravimetria derivada²¹ (DTG) é a técnica que utiliza a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura.

Análise Térmica Diferencial²¹ (DTA) é a técnica na qual a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e um material de referência é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura. O registro é uma curva DTA: $\Delta T \times T$ ou $\Delta T \times t$.

Calorimetria Exploratória Diferencial²¹ (DSC) é a técnica na qual mede-se a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, em função da temperatura, quando a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura. O registro é uma curva DSC: fluxo de calor (J/s) $\times T$ ou t .

O princípio desta medição pelo DSC é manter a temperatura da amostra à mesma temperatura do material referência, fornecendo a energia necessária para compensar a diferença de temperatura que se origina de transições físicas ou químicas.

O DSC fornece uma medida quantitativa precisa de mudança em conteúdo energético da amostra²².

Estas técnicas de registro contínuo fornecem informação dentro de toda a faixa de temperatura sob consideração, acompanhando o efeito térmico de fusão, ebulição, transição cristalina, desidratação, decomposição e oxidação²³.

Para o uso dos métodos de análise térmica ser bem sucedido, é necessário considerar a familiaridade do operador com as seguintes condições²⁴: 1) Qualquer substância que seja

estável sob valores fixos de pressão, temperatura e composição será sempre estável sob estes valores fixos, mas, de acordo com a segunda lei da termodinâmica, quando qualquer uma destas variáveis for alterada, o sistema deve mudar para restabelecer o equilíbrio. Quando uma destas variáveis excede certos limites, uma abrupta redistribuição de energia entre as fases ocorre quando o sistema se auto-ajusta. 2) Quaisquer mudanças, tais como fusão, transição cristalina, decomposição e outras, no decorrer do ensaio são, teoricamente, observáveis pelo DTA ou DSC porque elas absorvem ou liberam calor, seja massa sólida, líquida ou gás, mas o limite dos registros está associado à sensibilidade de cada equipamento. 3) Qualquer reação observável envolve formação ou quebra de ligação química, ou interações por absorção ou forças de van der Waals. 4) Mudanças de energia por unidade de volume ou perda de massa de um sistema de gás, líquido ou sólido, durante a reação pode ser o resultado de uma simples reação ou a soma de várias reações rápidas ocorrendo simultaneamente ou em cadeia. 5) As técnicas DTA ou DSC não permitem identificar qual a reação total que ocorre quando um efeito exotérmico ou endotérmico é registrado. Elas, simplesmente, registram que existe uma mudança de conteúdo de energia. O mesmo pode ser mencionado da perda de massa observada na TG. Uma das limitações das técnicas termoanalíticas é que elas apenas fornecem o registro do efeito das transformações ocorridas, sob forma de picos ou desníveis na faixa de temperatura do ensaio. A interpretação dos fenômenos cabe ao pesquisador, que por meio de vários recursos deve identificar cada um dos picos, associando-os às propriedades dos materiais, inclusive, se possível, quantificá-las²⁴. Em estudos de quantificação das propriedades térmicas, há necessidade de um maior rigor com a calibração dos equipamentos e com a determinação das incertezas das medições.

Geralmente, as calibrações da temperatura e da energia são feitas usando o ponto de fusão do índio, entre outras, porque este elemento tem sua incerteza bem conhecida. Dados encontrados na literatura mostram incertezas de $\pm 0,05$ cal e para medidas em duplicatas

$\pm 0,005 \text{ cal}^{22}$. Vários são os fatores que contribuem para a incerteza do resultado e, por exemplo, podem ser citados: tamanho, forma e pureza da amostra, efeitos do catalisador, razão de aquecimento, fluxo e tipo do gás e pressão. A experiência com o equipamento bem como a preparação da amostra ajudam a definir as condições que melhor se ajustam ao processo de medição.

A estas dificuldades podem ser adicionadas as interações dos fenômenos químicos (reações no estado sólido, dos produtos gasosos com o sólido e na fase gasosa) e físicos (transição polimórfica, difusão, sublimação e adsorção-dessorção¹. Os efeitos destas interações, normalmente, em altas temperaturas, são as reações químicas rápidas simultâneas e em cadeias, iniciando a formação de novos produtos antes que os estágios intermediários atinjam o equilíbrio, impossibilitando a construção de um modelo físico-químico consistente para determinação dos parâmetros cinéticos de maneira mais confiável.

Nos estudos do perclorato de amônio e compósitos como propelente e pirotécnicos, que envolvam os fenômenos de decomposição térmica e combustão, TG, DTA e DSC são técnicas utilizadas como fonte geradora de dados para a elucidação dos mecanismos de decomposição destes materiais e determinação dos parâmetros cinéticos (k e E_a)^{1,10,25} e propriedades térmicas (ΔH_r , C_p , ΔH_{fase} e outras)^{26,27}.

Um resumo das condições experimentais utilizadas pelos vários autores é mostrado na Tabela 2.4. Dentro desta revisão alguns dos resultados serão comentados, com ênfase nos trabalhos cujos dados TG, DTA e DSC foram utilizados para estudos cinéticos.

Tabela 2.4 Condições experimentais utilizadas na análise térmica do PA

Técnica	Amostra	Diâmetro D_p (μm)	Massa (mg)	$\beta^\circ\text{C}/\text{min}$	Fluxo gás mL/min	Tipo de gás	Porta-amostra	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Pressão	Ref.
DTA Não Isotérmico	PA, Vários oxidantes e minerais	30 a 150	5000	15	-	Ar	Tubo(18x150) borossilicato	Ambiente até 800	Ambiente	23
DTA Não Isotérmico	PA, fibras, Dolomita, MnO_2 , café e algodão CuSO_2	-	-	-	-	N_2 , Ar, CO_2 , NH_3 e He	-	PA- 300-405 e CaCO_3 1000 , etc.	Vácuo, pressão, pressão atm.	24
DSC	PA, Polímero Propelentes	$D_p < 10$ $\Phi = 5000$	5 – 35	2,5 a 80	30	N_2 seco	Al	230 - 470	ambiente	22
DTA e TG	PA	50 – 370 $D_p = 280$	2 -500	1,25; 2,5; 5; 10 e 20	5	N_2 , O_2 e He	Al e Pt abertos	220 - 470	Ambiente até 51 atm.	27
DSC	PA	-	2 – 3,5	2; 4; 8; 16; 32 e 64	-	N_2 seco	Al selada	230 - 480	Pressão ambiente (com alívio)	28
DSC	PA-sem e com óxidos metálicos	-	-	-	-	-	Al passivado, com alívio-	-	Pressão estática	29
TG e DSC	PA, PA envelhecido, PA/PB e PA/CTPB	Bimodal 108-125 e 90-53 razão 3:1	7(TG)	5 - 12	-	Ar	Pt	100 - 500	Pressão ambiente	30
DTA e TG	PA e PA recristalizado duas vezes	53 – 105	100(DTA) 50(TG)	5	-	Ar	-	Isot. 230 110 Pai V. 150 Simchen	Vácuo de 10^{-6} mmHg,	14
DSC e TG	PA normal e PA poroso	400-600 225 50	2(DSC) 4(TG)	10	80	N_2	Al selada	Temp. das exot. 240 e 350	Pressão ambiente	31
DTA e ISDTA	PA PA/Al/HTPB	200	6-7 (DTA) 1000 ISDTA	5 - 15	80	N_2	Al selada	100 - 550	Pressão ambiente	32

Tabela 2.5 Condições experimentais utilizadas na análise térmica do PA (continuação)

Técnica	Amostra	Diâmetro D_p (μm)	Massa (mg)	$\beta^\circ\text{C}/\text{min}$	Fluxo gás mL/min	Tipo de gás	Porta-amostra	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Pressão	Ref.
DSC e TG	Al pó PA	(PA) F. P 150 R240 BS Al 0,53- 0,6m ² /g	1,5 (DSC) 1(TG) 300	10	40	(TG) -O ₂ Argônio		450 -750	Pressão max de pico em atm - 35 – 55	33
TG	PA, PA recrist PVC, HTPB, parafina e misturas	<53 e 75-150	5 - 6	5 - 20	50	N ₂	Pt	200 - 500	–	34
TG e DSC	PA cúbico (99,8%) TA Inst DSC- 2910; e TG rheometrics mod 1000M	PA usado como recebido	2 –3 (DSC) e 1 (TG)	5; 7,5; 10; 12,5; e 15	100	N ₂	Al aberta e fechada c/alívio	200 - 450	Pressão amb. E Pressão estática	1
DSC	Propelente	–	1,3TG e 1,8 DSC	12,5; 17,5; 20 (DSC) 10(TG)	50	N ₂	Al (DSC) Pt(TG)	25- 500 DSC e 25 – 900 (TG)		35
DSC e TG	PA (98,8%) TA inst. DSC mod. 2910 e	80	5	5	50	N ₂ (99.996%)	Al aberta	200 - 420	Pressão ambiente	10
DSC	PA prensado (7,5ton/cm ²)	Pastilha	1 -2	8	16		Al passivado	207-257	C/alívio pressão	26

Gordon e Campbell²³ (1955), observaram que curvas DTA são características e únicas para compostos inorgânicos puros, mas, ainda, poucos trabalhos haviam sido publicados fora dos estudos relacionados com mineralogia (argila, minerais e solo). Eles fizeram um estudo abrangente com aplicação de DTA em compostos inorgânicos, nitratos e percloratos dos grupos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos e seus subgrupos, com o objetivo de determinar a reprodutibilidade das curvas obtidas por este método para observar as mudanças de fase e estágios de decomposição sofrida pelos compostos em razões de aquecimento predeterminadas e caracterizar os vários fenômenos de decomposição. Segundo os autores, logo após a temperatura de transição (240 °C), o PA iniciava sua decomposição com evolução de fumos nitrosos e derivados do cloro. Os percloratos dos metais alcalinos, com exceção do lítio, sofreram transição de mudança de rede cristalina, em temperatura de transição decrescente com o aumento do número atômico do metal. Num experimento em que se processou a decomposição total do PA, também, observaram que a sua exotermicidade foi muito mais alta do que qualquer outro perclorato ou nitrato estudados pelo DTA.

O propósito de Stone²⁴ (1960) foi ilustrar o uso da técnica de DTA ao estudar vários tipos de reações em que as variáveis temperatura, pressão e composição dos gases eram controladas e variadas durante o ensaio. As duas principais aplicações de DTA eram como uma ferramenta analítica para identificação de mineral ou espécies químicas presentes na amostra e como um meio de observar características de uma substância conhecida não determinada previamente. Este último uso freqüentemente apoiava a geração de patentes. Desta forma, Stone avaliou o efeito da atmosfera sobre a amostra em vários materiais, entre eles, o PA. A curva DTA obtida foi diferente em cada condição. Sob vácuo, foi observado um pico endotérmico com um máximo em 240 °C, atribuído à transição de fase seguida por uma exoterma com máximo em 300 °C, seguida por outra endoterma com máximo em 400 °C, atribuída à sublimação. Sob N₂ (1 e 4 atm), após a transição ocorreram

dois picos exotérmicos (290 e 420 °C), atribuídos à DBT e DAT, respectivamente, sendo o primeiro menos intenso. O aumento de pressão de N₂ apenas diminuiu um pouco a resolução entre os dois picos exotérmicos. Na presença de NH₃ (4 atm) a primeira exoterma foi eliminada, e a decomposição ocorreu entre 370 °C e 550 °C de forma bastante intensa.

Quando Sammons²² comparou as curvas obtidas por DSC para o PA com as curvas obtidas pelo equipamento DTA, observou diferenças significativas entre elas. Ele atribuiu que a principal causa destas diferenças foi a ausência, no DSC, do auto-aquecimento experimentado pela amostra devido à reação de decomposição altamente exotérmica, uma vez que o DSC utilizado compensava a exoterma, não permitindo que a razão de aquecimento se alterasse pelo calor gerado pela amostra. Em seus estudos, Sammons²² observou os eventos que ocorreram e como eles contribuíram para a compreensão da combustão de propelente compósito e utilizou os dados obtidos para o cálculo das energias de ativação, usando o modelo de Rogers e Morris, em várias razões de aquecimento, para dois tipos de PA, um comercial e o outro purificado (Ultra-puro), uma matriz polimérica a base de resina polibutadiênica carboxilada linear (PBCT) e óxido de ferro (Fe₂O₃) como catalisador. Al e HMX também foram utilizados em outras formulações. No caso do PA purificado foi observado o desaparecimento da primeira exoterma quando comparado com o PA comercial, uma pequena diferença no formato da curva da segunda exoterma e a antecipação da decomposição. O DSC não foi muito sensível aos efeitos do tamanho de partículas e à massa da amostra. A resina curada apresentou uma larga exoterma em 330 °C, quando a razão de aquecimento foi 20 °C/min. A pesagem da amostra, antes e depois desta exoterma, mostrou uma perda de 30 % em produtos gasosos. O polímero remanescente ficou no estado líquido na temperatura de decomposição, mas quando o material voltou à temperatura ambiente ficou quebradiço e cheio de bolhas.

O estudo da decomposição térmica do NH_4ClO_4 utilizando TG em pressões ≤ 1 atm remonta a 1963 com os trabalhos de Osada e Sakamoto, embora a variação de massa já fosse utilizada em estudos semelhantes^{5,27}.

A medição simultânea de TG/DTA realizada por Maycock e Pai Verneker¹⁶ (1968) foi relacionada à decomposição adiabática do PA (bomba calorimétrica), devido ao controle eficiente de temperatura do equipamento. A endoterma da transição de fase foi observada em 225 °C, ao invés de 240 °C, o que foi atribuído à utilização de um cadinho de platina atuando como uma das junções do termopar. Duas largas exotermas em 310 e 340 °C foram observadas, sendo a primeira bem menos intensa, com a curva TG apresentando mudança de inflexão nas regiões correspondentes a estes picos, com perda de massa de 30 % na primeira etapa. Não foi observada perda de massa antes da transição, ou seja, não foi detectada a decomposição na fase ortorrômbica, ao contrário do observado por meio de medições de condutividade elétrica e variação de pressão. Isto foi atribuído ao período de indução longo da decomposição nesta fase, de forma que a razão de aquecimento usada (6 °C/min) não teria permitido sua observação. Quando a razão de aquecimento foi abaixada para 2 °C/min, resultou no aparecimento de uma exoterma nesta região e correspondente perda de massa.

Santacesaria, Giuffrè e Fusi²⁶ (1971) estudaram o comportamento térmico de amostras prensadas (7,5 ton/m²) de PA usando a técnica DSC. Propuseram a utilização do porta-amostra de Al, com tampa perfurada. Antes da análise, o porta-amostra foi passivado por meio de aquecimento, sob oxigênio, para evitar a ação catalítica ou reações na zona de contato com o PA. Sobre o furo da tampa foi colocada uma pequena esfera de vidro (1 mm \varnothing) com a função de manter uma ligeira sobrepressão para evitar a sublimação. As entalpias ligadas à transição da fase ortorrômbica para a fase cúbica e para as decomposições em baixa e alta temperaturas (2,49 \pm 0,07), (29,75 \pm 2,5) e (32,11 \pm 3) kcal/mol, respectivamente (10,4 \pm 0,3, 124 \pm 10; 134 \pm 12) kJ/mol. A entalpia referente à mudança de fase foi coerente com a entalpia

calculada anteriormente por Markowetz e Boryta ($2,3 \pm 0,2$ kcal/mol) e Evans, Beyer e McCulley (2,7 kcal/mol). Foi encontrada para a decomposição a baixa temperatura uma perda de massa aproximada de 30 %. Variações isotérmicas de massa mostraram os tempos de indução, aceleratório e desaceleratório do processo, indicando que mesmo antes da transição já ocorria a decomposição a baixa temperatura (até 30%), a qual não foi detectada pelo DSC. Foram propostas cinéticas diferentes para cada fase. Observaram que, se após a primeira exoterma, a amostra fosse resfriada até a temperatura abaixo da transição e reaquecida, o pico da transição ocorreria com área 30 % menor e a primeira exoterma não era mais observada, sendo a segunda exoterma deslocada para temperaturas mais altas, prosseguindo até o término da amostra.

TG isotérmica a 158 °C foi empregada por Northam, Pellett e Cofer¹⁵ para caracterizar a velocidade da DBT do NH_4ClO_4 recristalizado e do NH_4ClO_4 coprecipitado com KClO_3 (CAP) ou com $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ (PAP), em duas granulometrias ($D_p = 215$ e < 40 μm). Foi observado que o diâmetro maior acelerava a reação em todos os casos, sendo que o CAP acelerava a DBT em relação ao PA, ao contrário do PAP, com uma diferença de 10 vezes entre eles. No entanto, esta diferença não se refletiu no comportamento final do propelente (CTPB), sugerindo que a DBT não era a etapa determinante da velocidade de queima e ignição do propelente.

Morisaki e Komamiya²⁷ (1975) estudaram a decomposição térmica do PA puro em várias atmosferas gasosas (He , O_2 , e N_2) com pressões de 1 até 51 atm, usando as técnicas TG, DTG e DTA de alta pressão. A amostra foi um PA recristalizado 3 vezes com água destilada e tamanho de partícula entre 50-370 μm e com diâmetro médio 280 μm . Foram usados porta-amostras de Al e Pt (5 mm \varnothing e 2,5 mm de altura), onde foram colocadas partículas bem distribuídas de PA na faixa de 11-15 mg. Na análise TG, em várias pressões de He, razão de aquecimento 5° C/min, em porta-amostra de Al, o PA decompôs-se em dois

estágios. Não foi observada uma separação clara entre os dois estágios, quando ensaiado a 1 atm, mas, quando a pressão aumentou, tornou-se mais clara a separação dos dois estágios com formação de picos bem definidos nas curvas DTG. O aumento da pressão elevou as temperaturas dos dois estágios, sendo que em pressões acima de 31 atm ocorreu a ignição da amostra antes de completar o segundo pico, o que foi atribuído ao fato da reação a alta temperatura de PA tornar-se dominante em relação à sublimação. Na análise DTA, a primeira exoterma na faixa de 300 – 350 °C, a qual corresponde à DBT do PA, foi pouco afetada pela pressão de gás e pela razão de aquecimento. Em 1 atm, após esta exoterma, ocorreu apenas um pico endotérmico largo. Com aumento pressão, este pico endotérmico diminuiu de intensidade sendo seguido por uma exoterma que aumentou de intensidade, mas ocorreu em temperaturas mais baixas, com presença de deflagração, nas pressões mais altas. Os picos endotérmicos remanescentes nas altas pressões foram atribuídos à ocorrência simultânea da sublimação e DAT do perclorato de amônio, enquanto o pico endotérmico a 1 atm seria causado principalmente pela sublimação. A segunda reação exotérmica levando à deflagração foi explicada com base no balanço térmico entre a reação endotérmica de sublimação e a reação em fase gasosa exotérmica da DAT do perclorato de amônio. A deflagração foi favorecida com o aumento da pressão de gás e da razão de aquecimento. O calor de reação (ΔH_r) da DAT do PA foi calculado a partir das temperaturas dos picos em várias pressões usando a equação de Clausius-Clapeyron, sendo encontrado o valor de 77,9 kcal/mol.

A curva TG em porta-amostra de Pt foi bem diferente da curva TG com o porta-amostra Al, principalmente em altas pressões e altas temperaturas, embora o primeiro estágio, praticamente, não fosse afetado²⁷. Na curva DTA, em porta amostra de platina, após a primeira exoterma entre 270 – 350 °C, ocorreu um pico exotérmico com um ombro nítido na região da DAT. O aumento da pressão de He deslocou este pico para temperaturas mais altas

e mesmo a 1 atm não foi observado o pico endotérmico, indicando que não ocorreu sublimação nesta condição.

Independente da pressão de He, as curvas TG do perclorato de amônio em porta-amostra de Platina puderam ser superpostas somente após a perda de massa atingir 40 %, ou seja, no segundo estágio²⁷. A superposição, com porta-amostra de Al, somente foi possível a 1 atm, também acima de 40 % de decomposição, ou seja na segunda região de perda de massa. A superposição não foi possível quando as amostras apresentaram decomposição nas temperaturas mais baixas, sugerindo mecanismos diversos. Com base nesses resultados, os autores concluíram que para a decomposição em baixas temperaturas, a transição para a fase gasosa e a reação em baixa temperatura de NH_3 e HClO_4 , em He, nas várias pressões, ocorria simultaneamente. A decomposição do PA no porta-amostra de Pt, na região de alta temperatura seria devido somente à decomposição em alta temperatura das reações em fase gasosa destas moléculas, enquanto que no porta-amostra de Al a decomposição ocorria com a sublimação e decomposição a alta temperatura em pressões acima de 1 atm. Pt é considerada ser um bom catalisador de contato e as moléculas de NH_3 e HClO_4 difundindo na fase gasosa seriam adsorbidas na superfície do porta-amostra de forma que a oxidação de NH_3 pelo HClO_4 no segundo estágio da DT do PA ocorria mais facilmente em temperaturas relativamente mais baixas.

Em porta-amostra de Al²⁷, em atmosfera de oxigênio ou nitrogênio, a curva TG, também, exibiu dois estágios, com pouca diferença entre essas duas atmosferas, porém diferente do obtido com o He. A 1 atm o segundo estágio foi deslocado para temperaturas mais altas, enquanto que a 51 atm os dois estágios foram bastante antecipados em relação a 1 atm e ao He, ou seja, o aumento de pressão em atmosferas de O_2 e N_2 facilitaria a decomposição, situação comum nos propelentes. Na análise DTA, os picos exotérmicos do primeiro estágio foram bem mais intensos do que sob He e com início imediatamente após a

transição de fase. Sob 1 atm, somente a sublimação ocorreu nas temperaturas mais altas. Com o aumento de pressão, somente a deflagração do PA ocorreu e foi bastante antecipada nas pressões mais altas. Foi proposto que a DBT do PA seria favorecida pela presença de O₂ e N₂, antes que as moléculas de NH₃ e HClO₄ se difundissem na fase gasosa. Em alta pressão, O₂ e N₂ favoreceriam mais intensivamente que o He as reações em fase gasosa destas moléculas nas regiões de alta temperatura, o que estaria relacionado à quimissorção destes na superfície do PA.

Kishore, Pai Verneker e Mohan (1975)²⁸, verificaram que as curvas DSC de PA em porta-amostra de Al selado, em razões de aquecimento abaixo de 16 °C/min, exibiam vários picos exotérmicos e finos entre os picos exotérmicos da DBT e da DAT. À medida que a razão de aquecimento aumentava, a quantidade e intensidade destes picos diminuía sensivelmente. Estes picos foram atribuídos à presença de impurezas e reações ocorrendo nos centros de defeitos dos cristais. Os autores determinaram as entalpias para as duas exotermas separadamente e combinadas, e os valores encontrados concordaram com aqueles mencionados na literatura. O valor encontrado para a entalpia na região da DBT foi igual a 31,6 % do valor total, tanto em condições isotérmicas (268-303 °C) como não isotérmicas, correspondendo uma perda de massa equivalente de 28 %. Isto foi usado como o indicativo de que as reações químicas básicas da DBT e da DAT seriam as mesmas embora as etapas determinantes pudessem ser diferentes. O fato das entalpias serem constantes com as várias razões de aquecimento foi usado como evidência de que somente as reações de decomposição ocorrendo no estado sólido estavam sendo detectadas.

Pai Verneker e Rajalekshmi³⁰ (1977) utilizaram razão de aquecimento 0,5 °C/min para evitar a ignição de PA bimodal na análise DTA sob oxigênio. A transição de fase não foi afetada, porém a DBT foi muito antecipada ficando sobreposta à transição, enquanto que DAT ocorreu entre 310-370 °C. Isto mostrou a ocorrência da DBT na região ortorrômbica. A

curva TG, em porta-amostra de platina e a 5 °C/min, apresentou o primeiro estágio terminando em 350 °C com aproximadamente 40 % de perda de massa. Por outro lado, a velocidade de decomposição isotérmica aumentou com a temperatura até 240 °C, quando ocorreu uma queda na velocidade até 255 °C, quando o comportamento normal do aumento na velocidade é retomado. Esta queda corresponde à transição do PA da forma ortorrômbica para cúbica.

Leu e Yeh³¹ (1991) usando DSC e TG, observaram que o comportamento do PA era diferente do PA residual poroso (RAP). Os resultados obtidos mostraram que a temperatura de decomposição do RAP era até 50 °C mais baixa do que a do PA, e o tempo de decomposição foi reduzido em aproximadamente 20 %. Ambos liberaram aproximadamente a mesma quantidade de calor, mas com curvas DSC de formatos diferentes, e ambos sofreram os mesmos efeitos na presença de catalisadores. Outro parâmetro observado foi a modificação na velocidade de queima de propelentes formulados com misturas dos referidos percloratos. Uma formulação de propelente com substituição de 20 % do PA pelo RAP, com o mesmo tamanho de partícula, causou um aumento de cerca de 130 % na velocidade de queima quando comparado com o PA normal. Deste estudo, concluíram que quanto mais baixa a temperatura de decomposição térmica maior foi o efeito na velocidade de queima do propelente. Foi verificado, também por DSC, que o tamanho de partícula do PA, portanto, a área superficial não teve efeito na sua decomposição. O aumento na velocidade de queima, observado, foi atribuído principalmente ao mecanismo de decomposição do que à mudança de áreas e vazios pela introdução do RAP.

A decomposição isotérmica do PA cúbico, em ar, foi estudada em função da concentração do dopante bário na faixa de 260-275°C, por Devi, Kannam e Hema²⁰ (1996). A velocidade de decomposição inicialmente passou por um mínimo e depois por um máximo, mostrando efeitos opostos com o aumento da concentração do dopante. Esse comportamento

foi atribuído à predominância do mecanismo de transferência de elétrons, como mostrado no item 2.5.

Dimaranan³² (1996) e colaboradores estudaram o comportamento de decomposição térmica do PA comercial (ABL 4863) e vários propelentes com formulação básica de PA/HTPB/AL, usando DTA com o objetivo de avaliar o PA puro e em propelentes, caracterizando o efeito de tamanho de partícula, conteúdo de sólidos e mudança de escala de amostras. Os ensaios com o DTA foram realizados com massa entre 6-7mg, acoplado a um analisador residual de gás (RGA) para analisar os gases decompostos pelo DTA. O sistema foi montado de forma que o tempo de resposta do sinal do RGA fosse reduzido para poucos segundos. O RGA registrou a presença de NH₃. Os parâmetros cinéticos dos propelentes e PA foram determinados variando as razões de aquecimento das amostras de 5 °C/min até 15 °C/min e aplicando o método de Ozawa. A razão de aquecimento exerceu um pronunciado efeito sobre o tamanho e localização das exotermas na curva DTA. Elas apareceram em temperaturas apreciavelmente mais altas quando a razão de aquecimento foi aumentada, mas o pico exotérmico de alta temperatura deslocou-se mais rapidamente, afastando-se da primeira exoterma.

A pressão produziu efeitos opostos³². As exotermas apareceram em temperaturas apreciavelmente mais baixas, enquanto o deslocamento deu-se no sentido de juntá-las à medida que a pressão foi aumentando. Isto sugere que o efeito da razão de aquecimento sobre as razões de sublimação e difusão, e portanto, sobre a velocidade de reação exotérmica de NH₃ e HClO₄, seja responsável pelo aumento da diferença de temperatura entre os picos em razão de aquecimento mais alta. A análise cinética mostrou que a primeira exoterma poderia ser interpretada como uma reação única, enquanto a segunda envolveria reações múltiplas, pois dois valores de E_a foram obtidos para esta etapa. Deve ser ressaltado, entretanto, que as análises foram realizadas em condições favoráveis à ignição (6 mg e razões de aquecimento

altas), o que justificaria os valores obtidos. Todos os propelentes exibiram apenas uma exoterma na região de 340 °C. Também foi incluída uma comparação de escala de amostras, usando o DTA para pequenas amostras, faixa de miligramas e um analisador térmico diferencial de escala intermediária (ISDTA), com tamanho de amostras na faixa de gramas. A finalidade desta comparação foi buscar uma ponte entre a diferença dos ensaios na faixa de miligramas para os de várias centenas de gramas, aproximando dos testes reais, como os de arma de fogo. Nos ensaios com ISDTA, os propelentes decompueram-se em temperaturas mais baixas, resultando em E_a mais baixa. Para ambas as metodologias, E_a variou com o tamanho de partícula do PA e a presença de um catalisador. Os dados obtidos foram utilizados para modelagem do comportamento do propelente e mostraram que o gradiente térmico no propelente em razão de aquecimento mais alta (10 °C/min) era coerente com os encontrado nas amostras de larga escala.

A influência da área superficial do Al em pó sobre a reatividade de misturas de Al/PA (40/60), usada como carga ignitora para motores-foguetes pequenos, foi estudada por Rajendran, Kartha e Babu³³ (1997), usando DSC. Neste estudo trabalham com cinco granulometrias de Al, no sentido de verificar a influência da área superficial específica dos pós, cobrindo uma faixa de 0,52 a 6 m²/g sobre a reatividade da composição Al/PA. A curva DSC do Al/AP mostrou apenas um pico exotérmico na faixa de 355 a 375 °C, com o máximo aproximadamente em 365 °C e um ombro em 362 °C. A investigação foi realizada sob a condição de não ignição com massa igual a 1 mg. Os autores aplicaram os métodos de Kissinger e Ozawa para estimar a energia de ativação e o fator pré-exponencial de Arrhenius. Pois métodos de aquecimento multietapa, provavelmente, forneceriam melhores dados para os cálculos dos parâmetros cinéticos, visto que reações de misturas pirotécnicas podem ser influenciadas pelas reações secundárias e velocidade de aquecimento. As energias de ativação e o fator pré-exponencial variaram entre 92,2 e 12,7 kJ/mol e $9,7 \times 10^6$ e $7,1 \times 10^7 \text{ min}^{-1}$

respectivamente, de acordo com as amostras de Al, ou mais precisamente, com a área superficial e a pureza. TG, com atmosfera de argônio, foi empregada pelos autores para avaliar a oxidação do Al. Foi observada pequena perda de massa (1,0-2,2 %), próxima a 352 °C, crescente com a área superficial do Al, atribuída à perda de água, indicando que o óxido que revestia as partículas deveria estar na forma hidratada. Todos os pós metálicos apresentaram dois estágios de aumento de massa, entre 500 e 1000 °C, o primeiro entre 500-700 °C e o segundo começando na região fundida, sem estar completo até 1000 °C. O experimento mostrou que a oxidação do Al somente teve início acima de 500 °C. O ganho total da massa foi maior quanto maior a área superficial do pó, porém o primeiro estágio foi muito mais afetado, com a temperatura do pico DTG diminuindo com o aumento da área superficial, refletindo o aumento da reatividade.

Harthi e Willians³⁴ (1998) estudaram o comportamento da DT e a combustão do PA isolado ou em sistemas de propelentes de formulação simples de combustível e oxidante. Usaram como combustível graxa de parafina, PVC, HTPB. O propelente a base de HTPB foi curado com isocianato (isoforona) a 100°C por cinco dias. O propelente curado foi recoberto com uma pasta de TiO₂ e araldite para proporcionar a propagação da onda de combustão numa única direção. Como oxidante, foi utilizado um PA comercial de pureza 99,8 %, classificado por peneiração em dois lotes ($d_1 < 53 \mu\text{m}$ e $75 < dp_2 < 150 \mu\text{m}$) contendo partículas esféricas, usados separadamente, e PA recristalizado em água destilada, atingindo uma pureza de 99,99 %. Duas amostras de PA, uma não purificada e a outra purificada, com $dp_1 < 53 \mu\text{m}$, foram ensaiados em TG/DTG a 10 °C/min e ambas apresentaram perfil com perda de massa em dois estágios sobrepostos. O PA não purificado, em seu primeiro estágio até 350 °C, forneceu uma perda de massa de 28 % e o segundo estágio, 71 %, deixando um resíduo de 1 % após a decomposição. Para a amostra purificada, o primeiro estágio foi mais lento, continuando até 365 °C com perda de somente 17 % da massa original, e a

decomposição do segundo estágio foi de 83 % da perda de massa. A perda de massa do primeiro estágio foi atribuída à eliminação da amônia, de acordo com a reação r.2.1 cujo valor teórico seria igual a 14,5 %. A diferença entre esses resultados foi atribuída à presença de impurezas na amostra original. O pico DTG foi deslocado de 370 para 395 °C ao aumentar a pureza. As impurezas afetaram o primeiro estágio de decomposição, enquanto o segundo estágio permaneceu o mesmo para ambas as amostras. Esta observação estava em acordo com estudos prévios nos quais a amostra purificada mostrou um maior tempo de indução e decompôs mais lentamente do que a amostra original. Os dados TG/DTG em várias razões de aquecimento foram usados para calcular a E_a para o PA, combustíveis e propelentes com métodos que utilizam apenas uma corrida e obtiveram valores de E_a entre 170 e 313 kJ/mol para o PA.

Vyazovkin e Wight¹ (1999) estudaram a decomposição do PA, 99,8 %, por DSC e TG. Para reduzir os gradientes térmicos e o auto-aquecimento, o ensaio TG foi realizado com amostras pequenas (1 mg), de forma que a temperatura da amostra não exibisse desvio da temperatura programada. Foram utilizados porta-amostras de Al e atmosfera de nitrogênio, em condições isotérmicas (265-285 °C) e não isotérmicas (5-15 °C/min). Os resultados dos ensaios TG isotérmicos e não isotérmicos mostraram sempre uma desaceleração perto de 35 % de decomposição. Nas curvas TG isotérmicas pode ser observado um período de indução. A decomposição não isotérmica ocorreu sempre acima de 240 °C, ou seja, quando o PA está na forma cúbica. O primeiro estágio, antes de 35 % de decomposição, foi atribuído à DBT. O segundo estágio foi atribuído somente à sublimação dissociativa do PA, pois a curva DSC em porta-amostra de Al aberto exibiu um pico endotérmico nesta região. Foi aplicado o método isoconversional livre de modelo aos dados TG obtidos, resultando em perfis de variação da E_a com o grau de conversão, para as condições isotérmicas e não isotérmicas.

Com base nestes perfis foi proposto um esquema cinético para a decomposição do PA, como mostrado na Figura 2.2.

O objetivo do trabalho de Rajic e Sucecska¹⁰ (2001) foi o estudo da DT do PA a 98,8 % e 80 μm usando a técnica TG, em condições isotérmicas na faixa de temperatura 215-260 °C, para determinar os parâmetros cinéticos da DBT na região de transição de fase. A curva TG a 5 °C/min mostrou que a DBT ocorreu em 215-330 °C, enquanto a DAT ocorreu em 330-420 °C, porém, o primeiro desvio da linha de base, ou seja, a primeira perda de massa foi visível próximo a 200 °C. Segundo os autores, paralelamente à decomposição ocorreu a sublimação cuja extensão seria dependente das condições de ensaio. A curva DSC, obtida sob condições não isotérmicas, em cadinho de Al aberto, mostrou um pico exotérmico com máximo em 302 °C, atribuído a DBT e outro, endotérmico com máximo em 400 °C, atribuído pelos autores somente à DAT, embora tenha sido ressaltado que este pico tornou-se exotérmico em cadinho fechado. Os resultados da medição de TG isotérmica confirmaram que ocorre uma descontinuidade na velocidade máxima de decomposição com a temperatura, na região de 235-240 °C, na qual foi observado o pico endotérmico da transição da fase ortorrômbica para cúbica, com valores de E_a e Z diferentes para as fases ortorrômbica e cúbica, ou seja, $E_a = 146,3 \text{ kJ/mol}$ e $Z = 3,43 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$, na região 215 – 235 °C e $E_a = 153,3 \text{ kJ/mol}$ e $Z = 4,11 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$, na região 240 – 260 °C.

Dos trabalhos apresentados podem ser tiradas as seguintes conclusões:

A termogravimetria permite acompanhar a decomposição do NH_4ClO_4 por meio da perda de massa. A curva TG geralmente mostra dois estágios de decomposição entre 200 e 450 °C. O primeiro estágio corresponde à reação de decomposição a baixa temperatura e o segundo, à reação de decomposição a alta temperatura e/ou sublimação. A região exata de temperatura destes estágios, e se são separados ou sobrepostos, depende das condições experimentais empregadas.

De uma forma geral, as curvas DTA e DSC de PA exibem três principais eventos: um pico endotérmico entre 235 °C e 245 °C, com máximo próximo a 240 °C atribuído à transição cristalina, fase ortorrômbica para a cúbica; em seguida ocorre um pico exotérmico entre 290 °C e 350 °C, atribuído à DBT; após este pico exotérmico, um segundo pico exotérmico bem mais intenso, entre 360 °C e 460 °C, é observado. No entanto, dependendo das condições experimentais, um pico endotérmico pode ocorrer entre os dois picos exotérmicos, ou mesmo substituir totalmente o 2º pico, o que é atribuído à ocorrência da sublimação simultaneamente à decomposição do PA a alta temperatura.

Uma vez que o comportamento do PA é dependente das condições experimentais, os diferentes parâmetros cinéticos obtidos seriam específicos de cada condição, de forma que a utilização de dados da literatura deve ser feita cautelosamente.

Os dados TG/DTG e DSC obtidos em condições isotérmicas e não-isotérmicas têm sido bastante utilizados para avaliar os parâmetros cinéticos, sendo que condições de não ignição devem ser usadas.

Os métodos de Ozawa e Kissinger são os mais usados para a determinação de E_a média de todo o processo de decomposição. No entanto, o método isoconversional, que não depende de um modelo cinético específico, pode fornecer um quadro mais abrangente do comportamento do PA, como, por exemplo, a variação de E_a com a extensão da conversão e deve, então, ser mais explorado.

2.7. Métodos de cálculo de parâmetros cinéticos por meio de análise térmica

Investigações cinéticas do estado sólido são aplicações muito importantes da análise térmica, Ozawa³⁶ (2000,). O objetivo da análise cinética dos dados obtidos por meio da análise térmica é, em geral, encontrar o modelo cinético mais provável e que forneça a melhor

descrição do processo estudado, permitindo o cálculo de valores confiáveis para os parâmetros E_a , energia de ativação, e Z , fator pré-exponencial.

O desenvolvimento da cinética por meio de técnicas termoanalíticas, durante os últimos 30-40 anos, pode ser resumido em uma era na qual centenas de atraentes e inteligentes manipulações matemáticas foram realizadas sobre a equação que expressa a taxa de conversão como uma função cinética multiplicada por um termo de Arrhenius e sobre a integral exponencial da temperatura.

A maioria dos métodos considera que a taxa de conversão $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ num processo isotérmico segue a Eq. 2.2, conhecida como equação cinética de etapa única.

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha)} \quad \text{Eq. 2.2}$$

onde:

$$\boxed{k = Ze^{-\frac{E_a}{RT}}} \quad \text{(equação de Arrhenius)} \quad \text{Eq. 2.3}$$

α = grau de conversão

k = constante de velocidade (Arrhenius)

Z = fator de frequência (é a medida da probabilidade que uma molécula com energia E_a participe da reação)

$f(\alpha)$ = função cinética do mecanismo da reação (modelo de reação que pode assumir várias formas matemáticas)

R = 8,31= J/molK.

T = temperatura (K)

t = tempo (s)

A dependência explícita de k com a temperatura pode ser introduzida substituindo-se a Eq. 2.3 na Eq. 2.2, que resulta na Eq.2.4:

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = Ze^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha)} \quad \text{Eq. 2.4}$$

Os parâmetros de Arrhenius (E_a e Z) junto com $f(\alpha)$ são por vezes chamados de triplete cinético.

Para processos não-isotérmicos, nos quais uma amostra é aquecida à razão constante, a explícita dependência temporal é eliminada substituindo-se a Eq. 2.5 na Eq. 2.4, resultando a Eq. 2.6.

$$\boxed{\beta = \frac{dT}{dt}} \quad \text{Eq. 2.5}$$

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{Z}{\beta}\right) e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha)} \quad \text{Eq. 2.6}$$

A partir destas equações vários métodos têm sido desenvolvidos para utilização dos dados obtidos por meio da análise térmica para análise cinética^{37, 38} o que durante algum tempo foi sujeito a críticas devido às discrepâncias entre os resultados obtidos por diferentes métodos e condições de análise, como por exemplo, ensaios isotérmicos versus não-isotérmicos e com uma ou várias razões de aquecimento.

Comparados com experimentos isotérmicos, os não-isotérmicos são mais convenientes de serem realizados por não ser necessária a execução de um salto repentino da temperatura no início da corrida. A impossibilidade de alcançar a temperatura do teste instantaneamente, e

mesmo durante o tempo que o equipamento precisa para estabilizar, é uma desvantagem do método isotérmico porque valores precisos de medidas iniciais não são possíveis. Entretanto, parâmetros de Arrhenius obtidos de dados não-isotérmicos são sempre reportados discordando dos valores derivados de experimentos isotérmicos³⁹. Isto pode ser atribuído a duas razões principais. A primeira é devido ao uso de métodos cinéticos que envolvem ajuste forçado de dados não-isotérmicos a modelos de reação hipotéticos. Os parâmetros cinéticos são determinados pela função $f(\alpha)$ assumida e, visto que em experimentos não-isotérmicos a temperatura, T , e a conversão, α , variam simultaneamente, a aproximação do modelo de ajuste geralmente falha em encontrar uma clara separação entre a dependência da velocidade de reação com a temperatura, $k(T)$, e o modelo de reação, $f(\alpha)$. Como resultado, várias $f(\alpha)$ podem satisfatoriamente serem ajustadas aos dados às custas de variações drásticas nos parâmetros de Arrhenius, porém sem significado físico coerente.

A segunda razão principal para a discordância vem do fato que experimentos isotérmicos e não-isotérmicos são necessariamente conduzidos em diferentes regiões de temperatura.

Métodos que utilizam somente uma curva experimental têm sido muito criticados por não produzirem valores confiáveis dos parâmetros cinéticos também pelo motivo do ajuste forçado de um triplete cinético aos dados.

Fritz e colaboradores⁴⁰ citaram que a determinação da energia da ativação a partir de uma única curva DSC integral envolve técnicas de regressão de curva pouco confiáveis ou a determinação de um valor muitas vezes errôneo de ordem de reação n e, nos casos onde não é adotada uma ordem de reação elementar, podem ser obtidos resultados inexatos.

A precisão dos métodos de cálculo derivados da equação cinética geral, modificada por integração ou derivação, tem sido confirmada por curvas termoanalíticas obtidas teoricamente. Na prática, entretanto, a precisão dos métodos de cálculo nem sempre é

preservada devido aos requisitos preliminares da equação cinética empregada nem sempre serem satisfeitos pela curva obtida experimentalmente. Muitos pesquisadores têm aplicado determinados métodos fora do domínio da aplicabilidade e desta forma um enorme, mas incoerente conjunto de parâmetros cinéticos tem se acumulado na literatura³⁸.

Atualmente é bem difundido que os métodos cinéticos mais confiáveis são os métodos do tipo livre de modelo ("free model") que permitem a avaliação de parâmetros cinéticos sem escolha do modelo de reação³⁹. Os que melhor representam esta classe são os métodos isoconversionais cuja hipótese básica é que o modelo de reação não é dependente, nem da temperatura nem da razão de aquecimento, como, entre outros, o proposto por Ozawa⁴¹. Estes métodos apresentam vantagens sobre os outros porque a razão de aquecimento constante não é um pré-requisito, ou seja, auto-aquecimento e auto-resfriamento não são problemas. Estes métodos mostram a energia de ativação efetiva como uma função da conversão. O conhecimento desta dependência permite a detecção de processos de múltiplas etapas e o estabelecimento de conclusões de mecanismos corretos. No entanto, deve ser salientado que para a obtenção de valores confiáveis deve-se tomar cuidado para que não haja superposição de sinais endo e exotérmico na faixa de conversão analisada e que o mesmo produto final deve ser sempre obtido no final da reação, caso contrário, a transformação é ambígua, pois se perde a dependência do processo total com a razão de aquecimento³⁹.

Os métodos isoconversionais eliminam as causas das discordâncias anteriormente mencionadas, por isso eles provavelmente produzem resultados cinéticos consistentes, oriundos de experimentos isotérmicos e não isotérmicos^{1,39}.

Por outro lado, é reconhecido que reações reais no estado sólido são geralmente muito complexas para serem descritas em termos de um único triplete cinético, o que inspirou o desenvolvimento de novas técnicas computacionais que permitam a avaliação da cinética em multietapas¹.

O atual estado da arte pode ser resumido nos resultados do Projeto de Cinética do ICTAC³⁸ que foi proposto no “11º “International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry” em agosto de 1996, no qual um conjunto de dados cinéticos foi preparado e distribuído aos participantes voluntários para análises cinética usando quaisquer métodos que eles quisessem. O objetivo era comparar os resultados obtidos nos cálculos utilizando diversas metodologias para a simulação de um processo hipotético e nos cálculos de experimentos reais para a decomposição térmica do perclorato de amônio e carbonato de cálcio. Diversas metodologias de cálculos foram empregadas produzindo uma dispersão razoável nos resultados e dentre estas, os métodos isoconversionais e de multirrazões de aquecimento foram particularmente prósperos em descrever corretamente cinéticas de multietapas usadas nos dados simulados. Os resultados obtidos a partir dos dados reais foram razoavelmente consistentes para dados isotérmicos e não isotérmicos.

O projeto demonstrou que, apesar do variado ferramental computacional disponível para avaliar o ajuste dos dados experimentais a um conjunto limitado de equações cinéticas, a existência de um bom ajuste é condição necessária mas não suficiente para identificar um modelo de reação que seja fisicamente real ou possível. Termos adicionais devem ser justificados pelo significado físico e não somente para melhorar o ajuste.

Os vários métodos não devem ser competitivos, mas, sim, complementares, aumentando a confiabilidade dos resultados. Um melhor planejamento dos ensaios para revelar os detalhes das reações envolvidas, especialmente nas mais complexas, deve ser mais enfatizado do que o aspecto computacional da análise cinética.

Os métodos de cálculo dos parâmetros cinéticos utilizados neste trabalho serão apresentados a seguir.

2.7.1 Método de Kissinger.

Um dos primeiros métodos para obtenção de parâmetros cinéticos utilizando dados DTA, muito citado na literatura, foi o de Kissinger⁴² (1956) e foi desenvolvido para decomposições de *primeira ordem*, como segue:

Para reação de 1ª ordem (n=1):

$$\boxed{f(\alpha) = (1 - \alpha)} \quad \text{Eq.2.7}$$

substituindo Eq. 2.7 na Eq. 2.4, obtém-se:

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dt} = Z(1 - \alpha)e^{-\frac{E_a}{RT}}} \quad \text{Eq. 2.8}$$

Esta expressão vale para qualquer valor de T, seja constante ou variável, desde que α e T sejam medidos no mesmo instante.

Em processos não-isotérmicos, se a razão de aquecimento, β , for constante, com a substituição da Eq. 2.5 na Eq. 2.8, obtem-se,

$$\boxed{\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{Z}{\beta}\right)e^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha)} \quad \text{Eq.2.9}$$

Derivando a Eq.2.9

$$\boxed{\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \left(\frac{Z}{\beta}\right)\left(-\frac{E_a}{RT^2}\right)e^{-\frac{E_a}{RT}} - \left(\frac{Z}{\beta}\right) \cdot \left(e^{-\frac{E_a}{RT}}\right)\left(\frac{d\alpha}{dT} - \alpha \cdot \frac{E_a}{RT^2}\right)} \quad \text{Eq.2.10}$$

Quando a velocidade de reação é máxima como no máximo do pico DTA, $\frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0$

obtém-se:

$$\boxed{\frac{E_a}{(RT^2)} = \frac{d\alpha}{dT} + \alpha \frac{E_a}{RT^2}}$$

Eq. 2.11

$$\boxed{\frac{E_a}{(RT^2)} - \alpha \frac{E_a}{RT^2} = \frac{d\alpha}{dT}}$$

Eq. 2.11b

Substituindo Eq. 2.9 em Eq. 2.11b:

$$\boxed{\frac{E_a}{(RT^2)}(1 - \alpha) = \left(\frac{Z}{\beta}\right) e^{-\frac{E_a}{RT}}(1 - \alpha)}$$

Eq. 2.12

$$\boxed{\frac{E_a}{(RT^2)} = \left(\frac{Z}{\beta}\right) e^{-\frac{E_a}{RT}}}$$

Eq. 2.13

Explicitando o fator pré-exponencial resulta:

$$\boxed{Z = \frac{\beta \cdot E_a \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}}{RT^2}}$$

Eq. 2.14

Tomando o logaritmo da eq. 2.13:

$$\boxed{\ln\left(\frac{E_a}{(RT^2)}\right) = \ln\left(\frac{Z}{\beta}\right) - \frac{E_a}{RT}}$$

Eq. 2.15

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{ZR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{(RT)}$$

Eq. 2.16

$$\ln\left(\frac{ZR}{E_a}\right) = cte.$$

Derivando vem,

$$\frac{d\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{E_a}{R}$$

Eq. 2.17

Explicitando E_a , obtém-se:

$$E_a = -\frac{R d\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$

Eq. 2.18

Para obter a energia de ativação por este método, seria suficiente realizar corridas e diferentes razões de aquecimento (β). Construindo-se o gráfico $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$ versus $\left(\frac{1}{T_m}\right)$, onde T_m = a temperatura do máximo do pico, e se a reação for de primeira ordem será obtida uma reta com coeficiente angular igual a $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ e interseção igual a $\ln\left(\frac{ZR}{E_a}\right)$.

Kissinger⁴³ demonstrou que a Eq. 2.17 também valia para reações de qualquer ordem, onde $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$.

A validade do método de Kissinger⁴² (1956) deduzido para curvas DTA, foi questionada, pois nem sempre o pico do DTA corresponde à máxima velocidade de reação, mas este método é válido dentro de certos limites das condições experimentais, tais como razão de aquecimento não muito rápida, tamanho da célula (pouca massa) e propriedades cinéticas do material (ausência de auto-aquecimento), sendo um dos métodos recomendados pela ASTM²⁵ para o cálculo das constantes cinéticas para materiais termicamente instáveis a partir de dados DTA e DSC.

2.7.2 Método de Ozawa

O método de Ozawa⁴¹ (1965) foi inicialmente desenvolvido para curva termoanalítica integral, como, por exemplo, dados termogravimétricos.

As curvas TG, em função do inverso da temperatura absoluta, obtidas em diferentes razões de aquecimento, segundo Ozawa, poderiam ser superpostas pelo deslocamento lateral se a perda de massa fosse governada somente por um valor de energia de ativação.

A partir da Eq. 2.6, considerando $\alpha=(1-w)$ e $d\alpha=-dw$, (w = massa não decomposta), rearranjando e integrando, obtém-se a Eq. 2.20.

$$\boxed{\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{Z}{\beta}\right) \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT} \quad \text{Eq.2.20}$$

Como o segundo membro da Eq. 2.20 é uma integral que não possui solução analítica mas pode ser resolvida numericamente, Doyle expressou e tabulou a seguinte fórmula:

$$\boxed{\log p \left(\frac{E_a}{RT} \right) = \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT} \quad \text{Eq. 2.21}$$

Se $\frac{E_a}{RT} > 20$, $p\left(\frac{E_a}{RT}\right)$ pode ser aproximada pela seguinte expressão:

$$\boxed{\log p\left(\frac{E_a}{RT}\right) = -2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT}} \quad \text{Eq. 2.22}$$

Considerando que, para um intervalo de α fixo, o modelo cinético não dependa da razão de aquecimento, se a fração α atinge um certo valor na temperatura T_1 para a razão de aquecimento, β_1 , em T_2 para a razão β_2 e assim sucessivamente, a seguinte equação pode ser obtida:

$$\boxed{\left(\frac{ZE_a}{\beta_1 R}\right) p\left(\frac{E_a}{RT_1}\right) = \left(\frac{ZE_a}{\beta_2 R}\right) p\left(\frac{E_a}{RT_2}\right) = \dots} \quad \text{Eq. 2.23}$$

expressando Eq. 2.23 em \log_{10} , resulta:

$$\boxed{\log\left(\frac{ZE_a}{\beta_1 R}\right) + \log\left(p\left(\frac{E_a}{RT_1}\right)\right) = \log\left(\frac{ZE_a}{\beta_2 R}\right) + \log\left(p\left(\frac{E_a}{RT_2}\right)\right) = \dots = cte.} \quad \text{Eq. 2.24}$$

sendo $\log\left(\frac{ZE_a}{R}\right)$ comum a todos os termos, pode ser eliminado

$$\boxed{\log\left(\frac{1}{\beta_1}\right) + \log\left(p\left(\frac{E}{RT_1}\right)\right) = \log\left(\frac{1}{\beta_2}\right) + \log\left(p\left(\frac{E}{RT_2}\right)\right) = \dots = cte} \quad \text{Eq. 2.25}$$

substituindo Eq. 2.22 em Eq. 2.25:

$$\boxed{-\log(\beta_1) - 0,4567 \frac{E_a}{RT_1} = -\log(\beta_2) - 0,4567 \frac{E_a}{RT_2} = \dots = cte.} \quad \text{Eq. 2.26}$$

$$\boxed{-\log(\beta) - 0,4567 \frac{E_a}{RT} = cte} \quad \text{Eq. 2.27}$$

$$\boxed{d \log \beta / d(1/T) = -2,19 \frac{E_a}{R}} \quad \text{Eq. 2.28}$$

Este método de análise é aplicável para qualquer forma de reação cinética cuja dependência da temperatura possa ser ajustável por um único conjunto de parâmetros de Arrhenius. Para estimar os parâmetros cinéticos, Ozawa considera que *as propriedades medidas devem ser independentes da temperatura e da escala de tempo experimental e dependentes somente da quantidade estrutural da amostra*.

Ozawa⁴⁴ (1970) demonstrou que o método inicial aplicado às curvas integrais (TG) é aplicável ao pico da curva derivativa tal como DTG, considerando que *no pico a fração de decomposição independe da razão de aquecimento*.

Desta forma, se a reação observada é consistente com a Eq. 2.4, o gráfico de Ozawa exibe uma relação linear entre o $\log \beta$ vs $\frac{1}{T_m}$ (T_m é a temperatura do máximo do pico), cuja inclinação é proporcional à energia de ativação:

$$\boxed{E = -2,19R \left(\frac{d \log \beta}{d(1/T_m)} \right)} \quad \text{Eq. 2.29}$$

Assumindo reação de primeira ordem, o fator de Arrhenius pode ser calculado por:

$$Z = \frac{1}{RT^2} \beta E_a e^{\frac{E_a}{RT}}$$

Eq. 2.30

Este método é também conhecido como método do deslocamento do pico e é base da ASTM E-698²⁵.

Utilizando novamente as aproximações da integral da temperatura, propostas por Doyle, Ozawa⁴⁴ também derivou a seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \frac{E_a}{RT_m} + \ln\left(\frac{ZR}{E_a}\right) - \ln g(\alpha)$$

Eq. 2.31

$$E_a = -R d(\beta / T_m^2) / d(1/T_m)$$

Eq. 2.32

Este método de obtenção da energia de ativação (Eq. 2.31 e 32) é equivalente ao proposto por Kissinger⁴² para os dados do DTA, mas é aplicável também para curvas do tipo derivativa como as obtidas no DSC.

Flynn⁴⁵ (1996) fez uma análise da relevância dos artigos publicados por Ozawa e de suas citações na literatura concluindo que seus métodos continuam estando entre os mais satisfatórios disponíveis para análise cinética de dados de análise térmica.

2.7.3 Métodos isoconversionais

2.7.3.1 Método isoconversional – dados isotérmicos

A hipótese básica do método isoconversional¹ é que o modelo de reação numa dada conversão, α_i como definido pela Eq. 2.2, não é dependente da temperatura ou razão de aquecimento. Sob condições isotérmicas, rearranjando-se a Eq. 2.2:

$$\boxed{\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k dt} \quad \text{Eq. 2.33}$$

e integrando, sendo,

$$\boxed{\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha)} \quad \text{Eq. 2.34}$$

obtém-se:

$$\boxed{g(\alpha) = k(T) \times t} \quad \text{Eq. 2.35}$$

$$\boxed{\ln k(T_i) = \ln Z - \frac{E_{\alpha}}{RT_i}} \quad \text{Eq. 2.36}$$

onde i corresponde à cada isoterma. Combinando as Eq. 2.35 e Eq. 2.36, obtém-se:

$$\boxed{-\ln t_{\alpha,i} \approx \ln \left[\frac{Z_{\alpha}}{g(\alpha)} \right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_i}} \quad \text{Eq. 2.37}$$

onde E_α (energia de ativação para cada conversão) é calculada por meio da inclinação do gráfico $\ln t_{\alpha,i}$ vs $\frac{1}{T_i}$.

2.7.3.2 Método isoconversional – Dados não-Isotérmicos

Para experimentos não-isotérmicos, Vyazovkin¹ desenvolveu um método isoconversional não-linear que evita imprecisões associadas com aproximações analíticas da integral da temperatura. Devido $g(\alpha)$ ser independente da razão de aquecimento, para quaisquer dois experimentos conduzidos em diferentes razões de aquecimento, a razão da integral da temperatura $I(E_\alpha, T_\alpha)$ com a razão de aquecimento β é uma constante, como mostrado pela Eq. 2.38.

$$g(\alpha) = \frac{Z}{\beta} \int_0^{T_\alpha} \exp\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right) dT = \frac{Z}{\beta} I(E_\alpha, T_\alpha) \quad \text{Eq. 2.38}$$

Para um conjunto de valores de n experimentos realizados em diferentes β , E_a pode ser determinado para cada α , calculando-se o valor de E_α para o qual a equação Eq.2.39 tem um mínimo.

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \beta_i} \quad \text{Eq. 2.39}$$

Procedimento de minimização é repetido para cada valor de α para encontrar a dependência da energia de ativação com a extensão da conversão

Este método pode ser efetivamente usado para dados de processos obtidos sob as condições de distorção linear (ex. auto-aquecimento/resfriamento) ou aquecimento intencionalmente não-linear (ex. modulação de temperatura).

A avaliação exclusiva da dependência de E_α é suficiente para prever a cinética isotérmica a partir de dados não isotérmicos. Isto é formalizado pela Eq. 2.40 que possibilita estimar o tempo a partir do qual uma dada conversão, em uma temperatura arbitrária, T_0 , será alcançada.

$$t_\alpha = \frac{\int_0^{T_\alpha} \exp(-E_\alpha/RT) dT}{\beta \exp(-E_\alpha/RT_0)}$$

Eq. 2.40

Devido ao fato de previsões, usando este método, poderem ser feitas sem o conhecimento do modelo de reação e do fator pré-exponencial, ele também é referido como livre de modelo.

Resultado semelhante pode ser obtido com a aplicação do método de Ozawa^{25,41}, não somente ao máximo do pico, mas em toda a faixa de conversão, de forma a obter-se o perfil de E_α em função de α .

3 EXPERIMENTAL

3.1 Materiais.

Perclorato de amônio comercial produzido pela Aliança Eletroquímica Ltda. Foi utilizada uma mistura trimodal de granulometria composta por:

24 % com diâmetro médio de 45 μm

27 % com diâmetro médio de 200 μm

49 % com diâmetro médio de 400 μm

Usado na Maceração: S.43.V/UCA.VO4/0.5/0.6. 06/02 VLS-V03 S43 NS/15/00

A pureza do PA foi determinada no Laboratório de Análise Química - (CAQ/AQI-C da Divisão de Química (AQI) do IAE/CTA, por via úmida, segundo a norma Mil-A-192B⁴⁶.

NH_4ClO_4 , % = 100; método:4.3.6

NH_4ClO_3 , % < 0,005; método:4.3.5

NH_4Cl , % < 0,06; método:4.3.4

Umidade, % = 0,06 medida pelo método Karl Fischer (Procedimento Interno⁴⁷: CAQ/EQ/KFDL.35/20-05).

3.2 Métodos

3.2.1 Termogravimetria (TG)

Os ensaios TG foram realizados no Laboratório de Análise Térmica (CIN-AT) da Divisão de Química (AQI) do IAE/CTA com o sistema TGA-951 Du Pont/Analisador Térmico TA2100 TA Instruments. A temperatura foi ajustada por comparação com termômetro digital Fluke com termopar tipo J calibrado colocado junto ao porta-amostra.

Amostras de 1,3 ou ~5,0 mg foram colocadas no porta-amostras de platina, diretamente, ou encapsuladas em porta-amostras do DSC, como descrito em 3.2.2. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de nitrogênio (99,996 %; H₂O<5 ppm) com vazão 50 mL/min; em várias razões de aquecimento (5-50 °C/min), como descrito no texto, da T.amb. até 500 °C, em condições isotérmicas (265 a 412) °C. Neste caso, a amostra somente foi colocada no forno após a estabilização da temperatura desejada, após o que teve início a contagem do tempo. O tempo médio de estabilidade da temperatura da amostra foi 1,5 min, o que equivale a uma razão de aquecimento superior a 170 °C.

3.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os ensaios DSC foram realizados no Laboratório de Análise Térmica (CIN-AT) da Divisão de Química (AQI) do IAE/CTA com o sistema DSC-910 Du Pont/Analisador Térmico TA2100 TA Instruments. Os sinais de temperatura e fluxo de calor foram calibrados pela fusão de Índio metálico, certificado, que apresenta temperatura de fusão 156,6 °C e calor de fusão 28,71 J/g. Amostras de ~1,3 mg foram colocadas em porta-amostras de alumínio, para voláteis sem tampa (abertos) ou fechados, mas com um pequeno furo na tampa. Porta-amostras anodizados também foram usados. Por serem recobertos, por uma resistente e compacta camada superficial de óxido de alumínio⁴⁸ são recomendados pelo fabricante para amostra que possa reagir com o alumínio. Os ensaios foram feitos sob atmosfera de nitrogênio (99,996 %; H₂O<5 ppm) com vazão 100 mL/min, em várias razões de aquecimento (5-50 °C/min), como descrito no texto, da T.amb. até 500 °C.

3.2.3 Métodos de cálculo

Os dados obtidos nos ensaios TG e DSC (incluindo fatiamento dos picos) foram convertidos para DOS pelo próprio analisador térmico e tratados em planilhas Excel.

Foram utilizados os seguintes métodos de cálculo da energia de ativação e fator de frequência:

- ✓ Os métodos de deslocamento da temperatura do máximo do pico: Ozawa²⁵, (Eq. 2.29) e Kissinger²⁵ (Eq. 2.18), DSC e DTG
- ✓ Os métodos isoconversionais: não isotérmico, utilizando a linearização de Ozawa⁴² (eq. 2.29), DSC e TG e isotérmico, utilizando a linearização proposta por Vyazovkin¹ (Eq. 2.37, TG).

A seqüência de tratamento dos dados é descrita nos respectivos itens no capítulo 4.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeito de tipo de porta-amostra, tamanho de amostra e razão de aquecimento (β)

Os efeitos de porta-amostras abertos ou fechados com alívio de pressão, natureza de materiais de sua construção, tais como (Pt), Alumínio metálico (ALV) e Alumínio anodizado (ANV), tamanho da massa (1,3 e 5 mg) e razão de aquecimento (β , 5; 10; 20; 30 e 50 °C/min) sobre a decomposição do perclorato de amônio trimodal, foram investigados. Os ensaios foram realizados na razão de aquecimento 10 °C/min, exceto quando o objeto de estudo era a influência deste fator. Foi usada a faixa de temperatura ambiente até 450 °C.

As curvas TG/DTG e DSC forneceram os dados para as interpretações do comportamento deste oxidante. Em determinadas circunstâncias, a combinação de técnicas constitui uma importante fonte exploratória de informações sobre a decomposição térmica de materiais e, portanto, dados DTG e DSC serão comparados.

Os porta-amostras de ALV e ANV, quando foram selados, tiveram a tampa perfurada para permitir que a pressão interna gerada pelos gases liberados na decomposição se mantivesse num nível suficiente para suprimir a sublimação^{9,11,29,49} mas também evitasse o rompimento do porta-amostra, ou seja, fosse possível o alívio parcial de pressão.

No caso das análises TG/DTG, os porta-amostras ALV e ANV foram colocados no cestinho de Pt da termobalança.

Os próximos itens comparam curvas de alguns destes fatores que afetam a natureza, precisão e exatidão dos resultados experimentais⁵⁰, procurando mostrar que o sucesso do ensaio dependerá da seleção adequada destes fatores para identificar com clareza as mudanças das propriedades dos materiais em função da temperatura.

A finalidade desta seleção de fatores está associada à confirmação experimental da inibição do mecanismo de sublimação, além de ampliar o conhecimento da complexa reação de decomposição térmica do perclorato de amônio.

4.1.1 Influência de porta-amostra e tamanho de amostras sobre as curvas TG e DTG

A decomposição do PA mostrou ser afetada pelo tipo de porta-amostra e a massa ensaiada, como pode ser visto nas curvas TG, Figura 4.1 e confirmada nas curvas DTG, Figura 4.2.

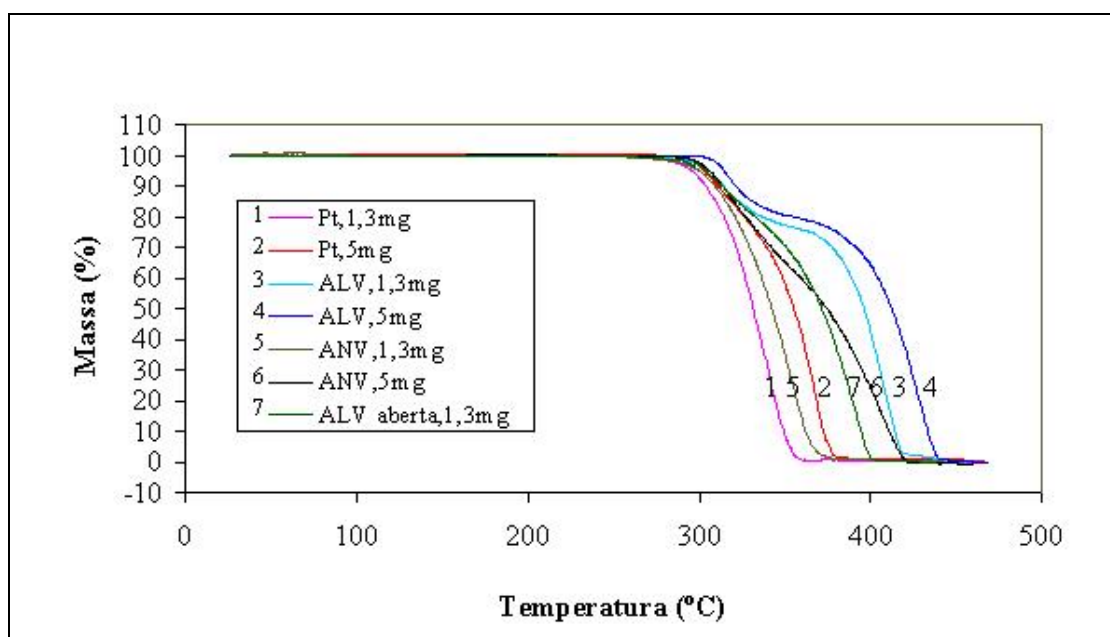


Figura 4.1: Curvas TG obtidas com os vários porta-amostras e tamanhos de amostras de 1,3 e 5,0 mg.

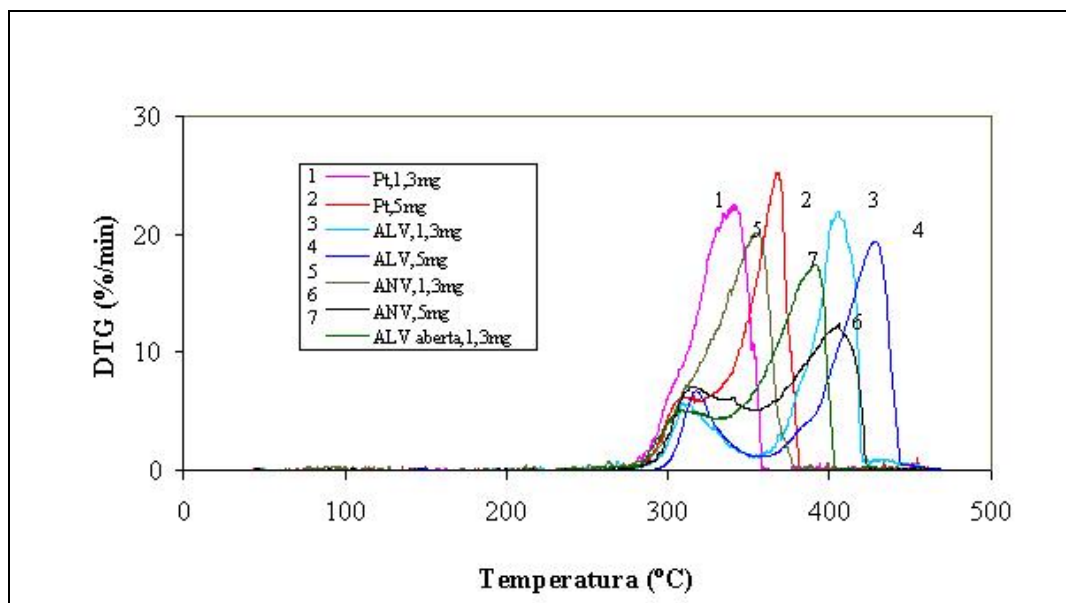


Figura 4.2: Curvas DTG derivadas das curvas TG da Figura 4.1

Na técnica DTG, Figura 4.2, o pico é gerado pela derivada da perda de massa em relação ao tempo (dm/dt) da curva termogravimétrica. Os picos DTG fornecem informações complementares, definindo com maior nitidez determinados eventos térmicos, como inflexões na curva TG, definição das temperaturas de reação, velocidade de reação e melhor resolução de eventos próximos que se sobrepõem, sendo que a área sob o pico é proporcional à variação de massa naquele intervalo de temperatura⁵⁰.

A geometria, o tamanho e o material de construção do porta-amostra, também são parâmetros mais importantes que afetam o perfil da curva de perda de massa em função da temperatura⁵⁰. Uma das maneiras de avaliar estes efeitos é o registro contínuo da perda de massa em termobalanças, através de curvas TG. Na Figura 4.1, as curvas 1, 3 e 5 mostram o perfil da perda de massa durante o processo de decomposição do PA (1,3 mg) em ordem crescente de temperatura para os materiais: Pt, ANV e ALV. As justificativas destes deslocamentos relativos podem estar associados à condutividade térmica⁸, catálise de superfície e geometria do porta-amostra⁵⁰, o que será discutido nos próximos itens.

Foi observado, também, que mudanças de condições operacionais afetaram a decomposição do PA, como será discutido a seguir.

As curvas 3 e 7, nas Figuras 4.1 e 4.2, referentes às técnicas TG e DTG, foram obtidas com o mesmo tipo de material, Al, e massa (1,3 mg). Com o porta-amostra perfurado (ALV, curva 3) são observadas claramente duas regiões de perda de massa, sendo que a primeira ocorre praticamente na mesma região de temperatura que os demais porta-amostras. A curva 7 ALV aberto, apresenta a primeira etapa de perda de massa coincidente com a curva 3, sugerindo que a pequena pressão existente no porta-amostra com tampa perfurada exerce maior influência sobre a segunda região de perda de massa, deslocando-a para temperatura maior.

Quando o ensaio foi conduzido num mesmo tipo de porta-amostra, mas com massas diferentes ($\sim 1,3$ e ~ 5 mg), houve deslocamento relativo das curvas das Figuras 4.1 e 4.2. Massa maior deslocou a curva para temperaturas mais altas o que pode ser uma consequência da baixa condutividade térmica do PA ($1,0 \times 10^{-3} \text{ J/}^\circ\text{Ccm}$)⁸. Este deslocamento é interpretado como uma resistência interna do produto, dificultando assim a transferência de calor recebido ou gerado pela sua decomposição numa massa maior. Desta forma, quanto maior for a amostra maior será o gradiente de temperatura, resultando numa temperatura mais elevada para decomposição final.

De acordo com Wendlandt⁵⁰, a massa da amostra pode afetar a curva TG de três maneiras: a) – dependendo do grau endotérmico ou exotérmico das reações das amostras, a temperatura da amostra poderá desviar-se da mudança de temperatura linear (quanto maior a massa da amostra maior será o desvio), sendo que no caso exotérmico levará a temperaturas mais altas, b) – alterar o grau de difusão dos produtos gasosos nos espaços vazios em volta das partículas sólidas, pois, em massa maior, a difusão pode ser dificultada, retardando a perda de massa, ou, em condições estáticas, pode ser formada uma atmosfera ao redor das

partículas que afete a sua decomposição, e c) – levar à existência de grandes gradientes térmicos através da amostra, particularmente se ela for de baixa condutividade. Estas três situações estão presentes no caso do PA, justificando o comportamento observado.

A T_i (temperatura de início de perda de massa) permaneceu praticamente constante para massas diferentes. Mas, uma vez que a reação tenha se iniciado, ela pode não ocorrer uniformemente em todas as partículas contidas na amostra. Sob esta condição não homogênea, quanto maior for a amostra, maior será o tempo para a decomposição total. Admitindo que o aquecimento do forno aumenta numa razão constante é provável que um aumento do tamanho de amostra aumentaria a temperatura final de decomposição, como ocorreu (Figura 4.1).

Materiais que se decompõem com alto grau exotérmico poderiam compensar este efeito deixando a temperatura final inalterada por acelerar a reação, o que não ocorreu, provavelmente, devido às pequenas massas utilizadas.

As curvas TG, Figura 4.1, mostram que entre os porta-amostras, o ALV apresentou menor alteração na decomposição térmica do PA quando o ensaio foi realizado com 5 mg, tanto no formato quanto na temperatura, talvez devido à sua maior condutividade térmica, que facilitaria a transferência de calor para a amostra.

Brown e colaboradores³⁸ ressaltaram a importância de utilização de pequenas quantidades de amostras nos estudos cinéticos via Análise Térmica, o que diminuiria os problemas de transferência de calor, além de evitar a ocorrência, no caso de reações muito exotérmicas, de auto-aquecimento, ou seja, o calor gerado pela reação aumentaria a temperatura da amostra acima do programado pela razão de aquecimento. Em consequência desses resultados, a massa 1,3 mg foi escolhida para a continuação dos estudos cinéticos com o perclorato de amônio.

4.1.2 Efeito de porta-amostra com alívio de pressão ou aberto, (ANV e ALV) sobre as curvas DSC.

A Figura 4.3 mostra as curvas DSC obtidas, sendo que em todas é observado um pico endotérmico aproximadamente em 240 °C, indicando a mudança de fase ortorrômbica para cúbica do PA¹⁰. A temperatura e intensidade deste pico não foi significativamente alterada pelo tipo do porta-amostra, como esperado para um processo físico⁵⁰. Após a transição endotérmica, em todas as curvas foram observados dois fenômenos entre 270 e 430°C.

Na curva 2, porta-amostra de alumínio (ALV) com alívio de pressão, os dois eventos são exotérmicos, caracterizando a decomposição térmica do PA em dois estágios como mostrado na literatura, sendo o primeiro atribuído à DBT e o segundo, muito mais intenso, atribuído à DAT^{9,10,29,35}

Na comparação entre as curvas 2 e 3 da Figura 4.3, sendo que na primeira, o ensaio se realizou em porta-amostra ALV com alívio de pressão e na segunda em porta-amostra ALV aberto, observou-se uma diferença acentuada de perfil entre estas curvas. A diferença mencionada está associada ao último evento da curva 3, em que o pico aparece invertido em comparação à curva 2, caracterizando a prevalência de um efeito endotérmico quando a reação de decomposição do PA se passa em porta-amostra aberto. Isto pode ser associado à ocorrência da sublimação^{1,9,10} o que também explicaria o término da reação em temperatura mais baixa, pois a amostra seria consumida mais rapidamente, além do maior arraste dos gases pelo fluxo de nitrogênio.

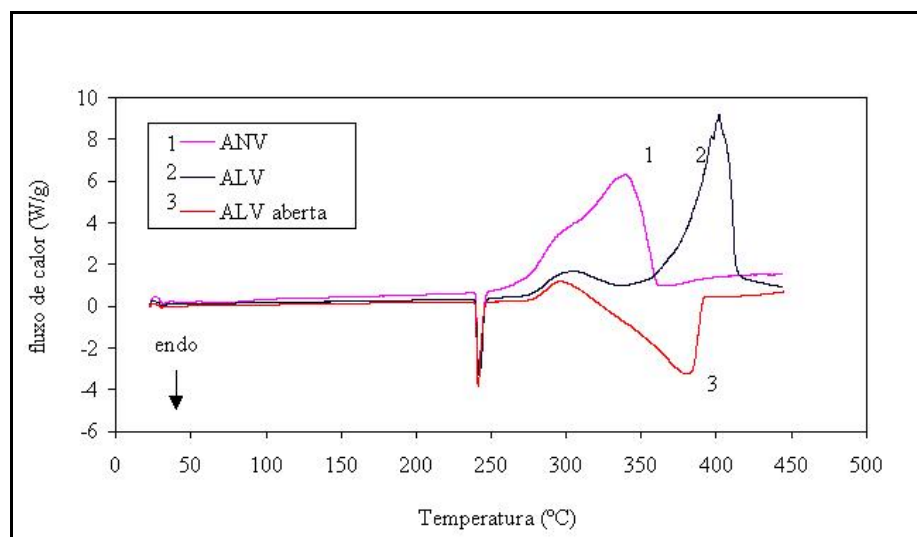


Figura 4.3: Comparação entre o porta-amostra ALV aberto e os porta-amostras ALV e ANV com alívio de pressão (DSC)

Analisando o comportamento da curva 1, Figura 4.3, porta-amostra de Al anodizado (ANV) com alívio de pressão, em relação à curva 2, Al metálico, nas mesmas condições, observa-se uma antecipação do final da decomposição no segundo pico, sobrepondo-se praticamente ao primeiro evento, com uma resolução pobre dos picos. Uma das interpretações seria o efeito catalítico do óxido de Al em temperaturas mais altas, reduzindo a E_a e antecipando o final da reação²⁹. Outra justificativa seria a adsorção dos gases liberados sobre a camada do óxido que recobre o porta-amostra, facilitando a reação. É interessante ressaltar que o calor liberado para o ANV foi (187 ± 11) kJ/mol, praticamente o mesmo obtido com ALV (186 ± 8) kJ/mol.

4.1.3 Efeito de porta-amostras de PT e ALV abertos sobre as curvas DTG e DSC

A Figura 4.4 mostra a comparação entre os porta-amostras de Pt e ALV abertos, usando a mesma técnica (DTG) e a comparação entre técnicas diferentes (DTG e DSC), com ALV abertos, mantendo as condições idênticas para os outros parâmetros.

A curva DSC (Figura 4.4, curva 3) mostra o pico endotérmico da mudança de fase, mas, sendo este um processo físico ocorre sem alteração de massa e, portanto, não há correspondente nas curvas DTG (Figura 4.4). Após a transição de fase ocorrem dois picos, como já dito, sendo um exotérmico, com início em 270 °C e máximo em 290 °C, e seguindo o primeiro, um pico endotérmico, sem início definido, com máximo em 380 °C. Nesta faixa de temperatura, a curva TG (Figura 4.1, curva 7) mostra perda de massa contínua com decomposição total. No entanto, em relação à região do primeiro pico exotérmico, registrado pelo DSC, corresponde na curva DTG (Figura 4.4, curva 2) a um pico mal resolvido indicando que a segunda etapa de perda de massa se sobrepõe à primeira. O final da perda de massa ocorreu um pouco após o final do pico endotérmico. A superposição exata das curvas DSC e DTG obtidas em equipamentos separados nem sempre é possível devido às diferenças de construção e geração de sinal entre eles. A comparação das curvas DSC e DTG confirma a ocorrência de sublimação, indicada pelo pico endotérmico no DSC, como observado em porta-amostras abertos em condições semelhantes.

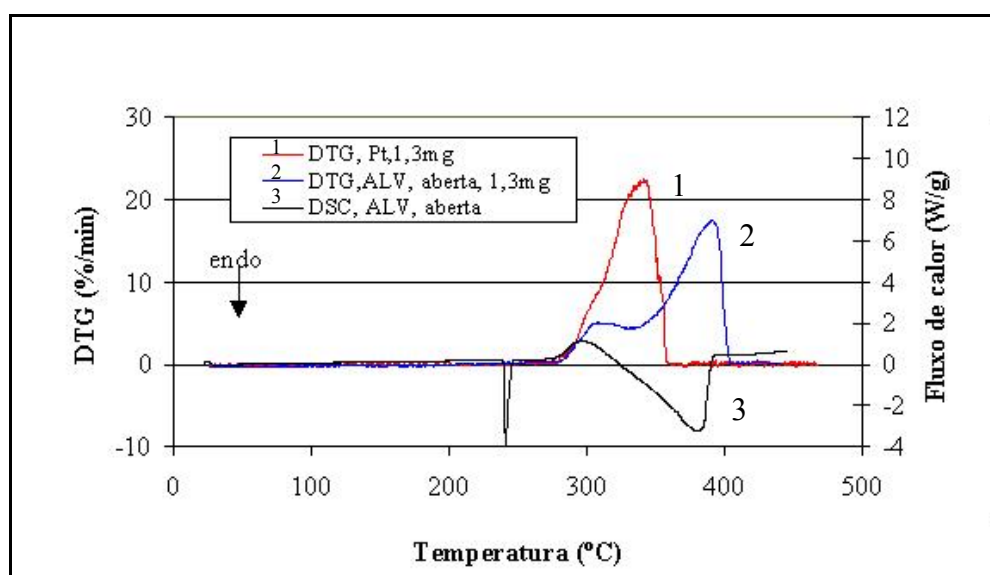


Figura 4.4: Curvas DTG e DSC obtidas em porta-amostras abertos (Pt e Al) e massa de amostra

A mudança de porta-amostra de ALV para o de Pt causou alteração no perfil das curvas DTG (curvas 1 e 2 da Figura 4.4). Como pode ser observado na curva 1 (Pt), a resolução dos dois picos de decomposição não é nítida e a temperatura final de decomposição foi antecipada, com o segundo pico praticamente sobrepondo-se ao primeiro, o que traz como consequência a dificuldade de identificação dos picos com porta-amostra de Pt, pois os eventos são simultâneos. Uma vez que os dois porta-amostras estão abertos, uma das explicações pode ser as propriedades dos materiais, como o efeito catalítico da Pt²⁷. O catalisador atua nas reações sobre a energia de ativação ou seja, ao reduzir a E_a há necessidade de uma menor quantidade de energia para ativar a reação, fazendo com que esta reação atinja o final mais rapidamente numa temperatura mais baixa.

4.1.4 Efeito de porta-amostra de ALV com alívio de pressão sobre as curvas DTG e DSC

Na Figura 4.5, comparação entre as duas técnicas (DTG e DSC), utilizando porta-amostra ALV, com alívio de pressão, observa-se semelhança entre as curvas, exprimindo a forte relação entre as duas propriedades, massa e entalpia, quando se realizam ensaios nas mesmas condições.

A realização do ensaio pela técnica TG, condição não isotérmica em porta-amostra ALV com alívio de pressão (Figura 4.1, curva 3), forneceu uma curva com dois patamares nítidos de perda de massa. Estes dois eventos corresponderam a duas exotermas, também, bem definidas pela técnica DSC. A curva DTG, também, mostra dois eventos refletindo os dois patamares de decomposição do perclorato de amônio, Figura 4.5. Estas duas exotermas são referidas na literatura como sendo a decomposição a baixa temperatura (280 a 350) °C e a decomposição a alta temperatura (350 a 420) °C e são observados em condições nas quais a sublimação é reprimida.^{1,29}

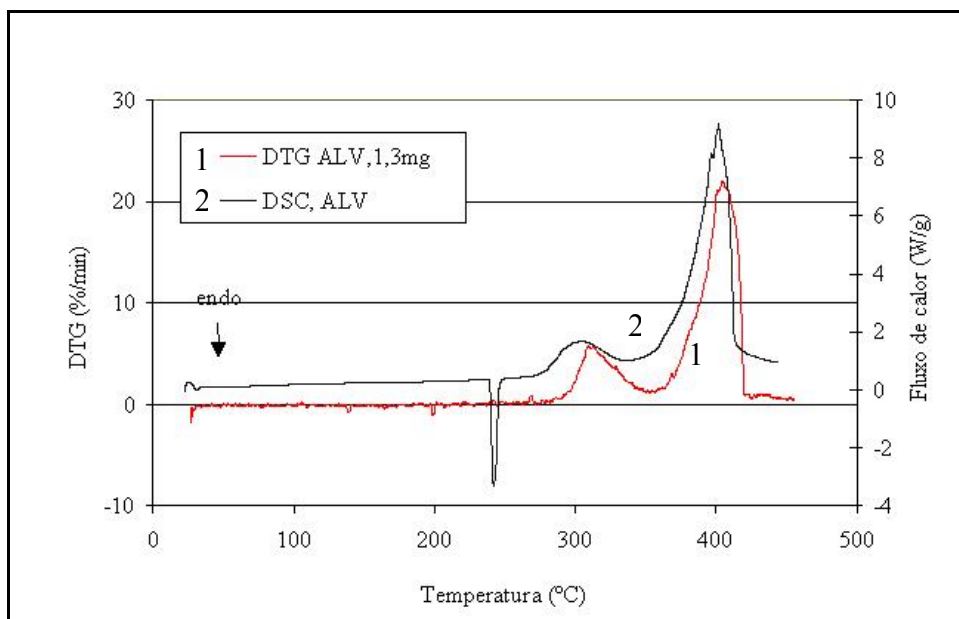


Figura 4.5: Comparação das curvas DTG e DSC na região de decomposição térmica do perclorato de amônio (porta-amostra ALV, com alívio de pressão)

A condução do ensaio acima, com porta-amostra com alívio de pressão, promove a eliminação da sublimação, ou pelo menos uma significativa redução deste processo como pode ser verificado na curva DSC, Figura 4.5, pela ausência da endoterma, observada com porta-amostra aberto (Figura 4.4, curva 3), sugerindo uma mudança de mecanismo de reação. Rajendran e colaboradores³³ observaram que o aumento da área superficial (AS) do Al em pó antecipa a decomposição do PA, mas com Al com $AS = 0,52 \text{ m}^2/\text{g}$ ainda foram observados dois picos na curva pressão x tempo. A área superficial do porta-amostra de Al é muito menor que a do Al em pó, o que sugere que a reação entre o Al do porta-amostra e o PA possa ser desprezada para efeito do estudo cinético.

Em face dos resultados obtidos foi escolhido continuar o estudo com o porta-amostra ALV com alívio de pressão, porque esta condição minimizou a sublimação, praticamente eliminando-a.

4.1.5 Efeito de porta-amostra ANV sobre as curvas DTG e DSC na decomposição térmica do perclorato de amônio

Na comparação das Figuras 4.5 e 4.6 observa-se a semelhança do perfil de cada par de curvas das respectivas figuras, reforçando o argumento que há correspondência entre a taxa de perda de massa e o calor gerado ou absorvido pela amostra, como era esperado.

As respectivas figuras, como pode ser observado, apresentam formatos diferentes, mas os cálculos do calor envolvido na decomposição estão dentro da margem de erro da técnica, sugerindo o mesmo mecanismo de reação.

A Figura 4.5 mostra as duas técnicas com dois eventos bem definidos. A presença de duas exotérmicas na curva DSC caracteriza ausência de sublimação, ou pelo menos a sua redução significativa. Esta definição clara dos eventos não foi percebida nas curvas da Figura 4.6, ocorrendo quase uma sobreposição dos picos. Comparando as Figuras 4.5 e 4.6, verifica-se que a decomposição inicia-se na mesma temperatura, sendo que com porta-amostra ANV, a segunda etapa de decomposição térmica foi antecipada superpondo-se à primeira etapa. Isto sugere uma ação catalítica do Al_2O_3 sobre o perclorato de amônio, como observado para muitos outros óxidos²⁹. No entanto, Jacobs e Whitehead⁵ relataram que a adição de Al_2O_3 não teve efeito sobre a decomposição do PA, tanto na região de DBT como DAT confirmando o observado a 230 °C por Bircumshaw e Newman⁹. Isto vem fortalecer a hipótese de que a adsorção dos gases da reação sobre a superfície pré-oxidada do porta-amostra de ANV com maior rugosidade³³ seja responsável pela antecipação da segunda etapa de decomposição

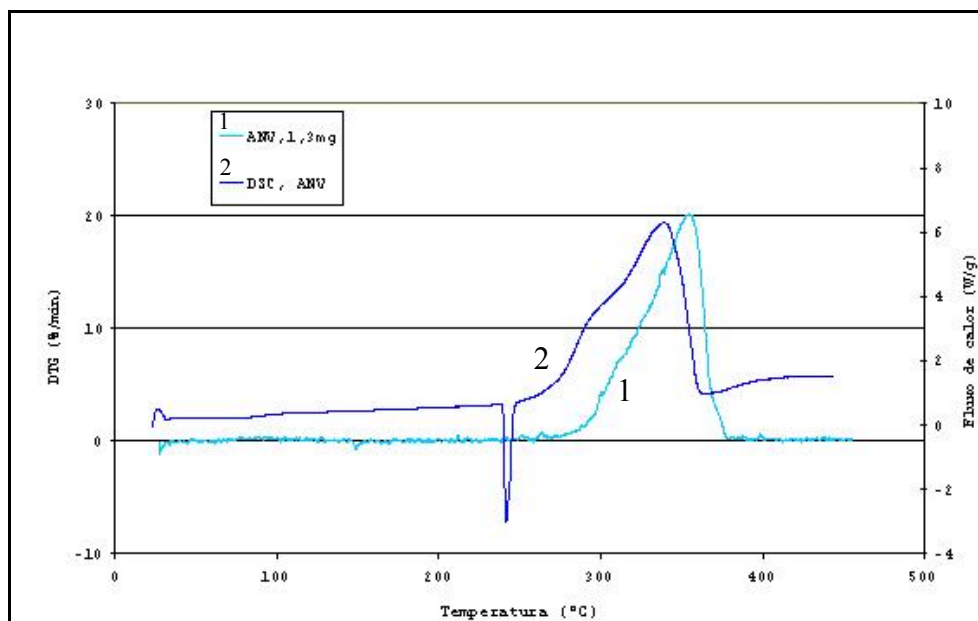


Figura 4.6: Comparação das curvas DTG e DSC na região de decomposição térmica do perclorato de amônio, em porta-amostra ANV

4.1.6 Efeito da razão de aquecimento sobre as curvas TG/DTG

Foi usado o porta-amostra ALV, por ter os patamares de perda de massa bem definidos, já descritos anteriormente, como pode ser confirmado pela Figura 4.7.

Razão de aquecimento maior eleva a temperatura do sistema mais rapidamente do que a velocidade da reação, resultando na resposta de decomposição final em temperaturas mais altas, como observado na Figura 4.7. Mesmo a 50 °C/min não houve indícios de auto-aquecimento, o qual seria revelado por um pico na curva T x t devido ao aumento da T causado pelo calor excessivo liberado na decomposição.

Na Figura 4.8 podem ser observados os picos de decomposição derivados da TG, uma maneira alternativa de indicar perda de massa e acompanhar cinética de reação. A intensidade dos picos aumentou com a razão de aquecimento, pois a velocidade das reações é maior, como esperado. Mesmo nas razões de aquecimento mais altas, os dois picos ainda são bem

resolvidos e não foi observado auto-aquecimento, o que é comprovado pela ausência de picos finos e intensos sobrepostos aos mostrados.

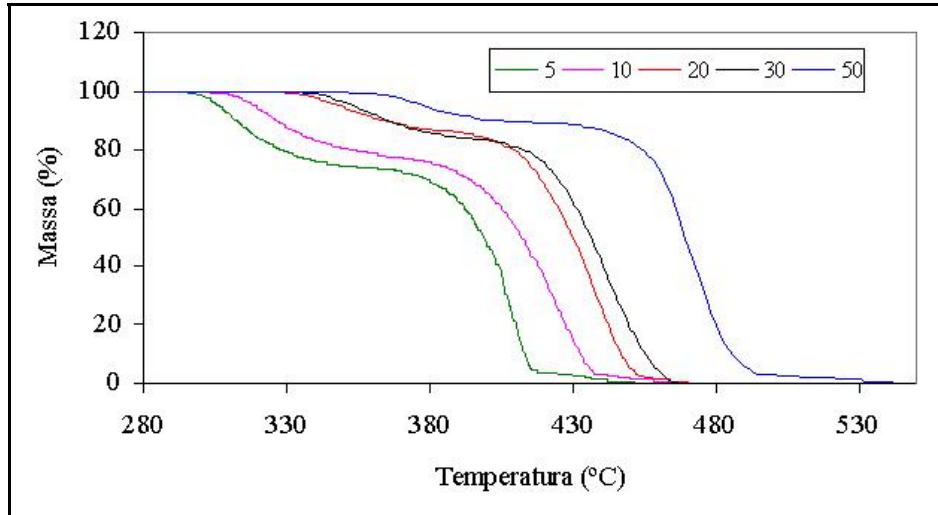


Figura 4.7: Comparação entre as curvas TG em várias razões de aquecimento

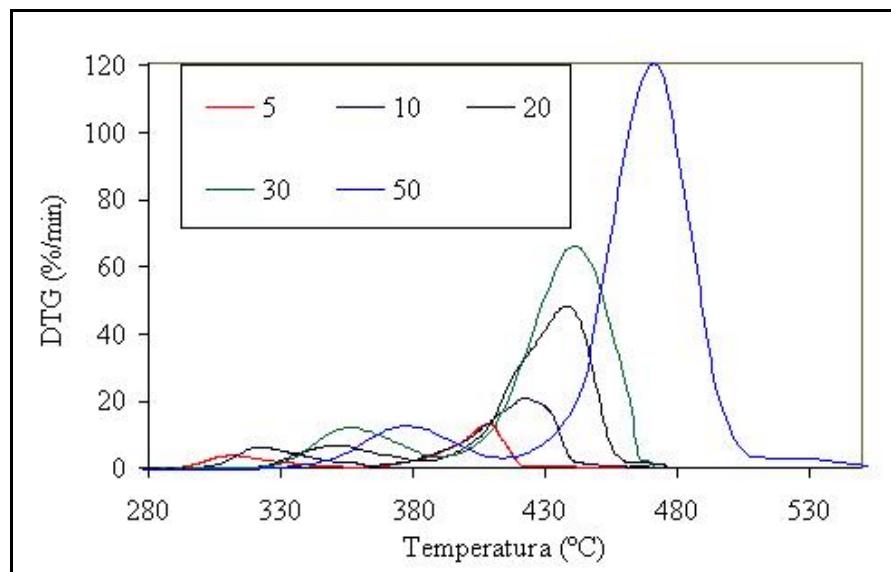


Figura 4.8: Comparação entre as curvas DTG nas várias razões de aquecimento

A perda de massa da primeira etapa calculada no ponto mínimo entre os dois picos DTG variou entre (27 e 11 ± 2)% com o aumento da razão de aquecimento, como observado por Vyazovkin⁵¹. Isto sugere que a liberação dos gases da primeira etapa ainda não estava completa quando se iniciou a segunda etapa, devido ao aumento da razão de aquecimento. Por

outro lado, a pureza do PA utilizado pode ser responsável pela diminuição da perda de massa, pois Harthi e Williams³⁴ observaram o mesmo efeito quando utilizaram PA purificado

É interessante observar que, embora a perda de massa da primeira etapa tenha diminuído com o aumento da razão de aquecimento, o processo ocorreu de forma mais rápida como mostrado pela intensidade dos picos DTG desta etapa.

4.1.7 Curvas DSC de decomposição do perclorato de amônio obtidas variando a razão de aquecimento

As Figuras 4.9 e 4.10 comparam as curvas DSC obtidas em várias razões de aquecimento com porta-amostras ALV e ANV, respectivamente.

O aumento da razão de aquecimento (β) no experimento DSC gera picos mais intensos, uma vez que a reação de uma mesma massa de amostra libera a mesma energia, só que de forma mais rápida, pois o calor é fornecido mais rapidamente.

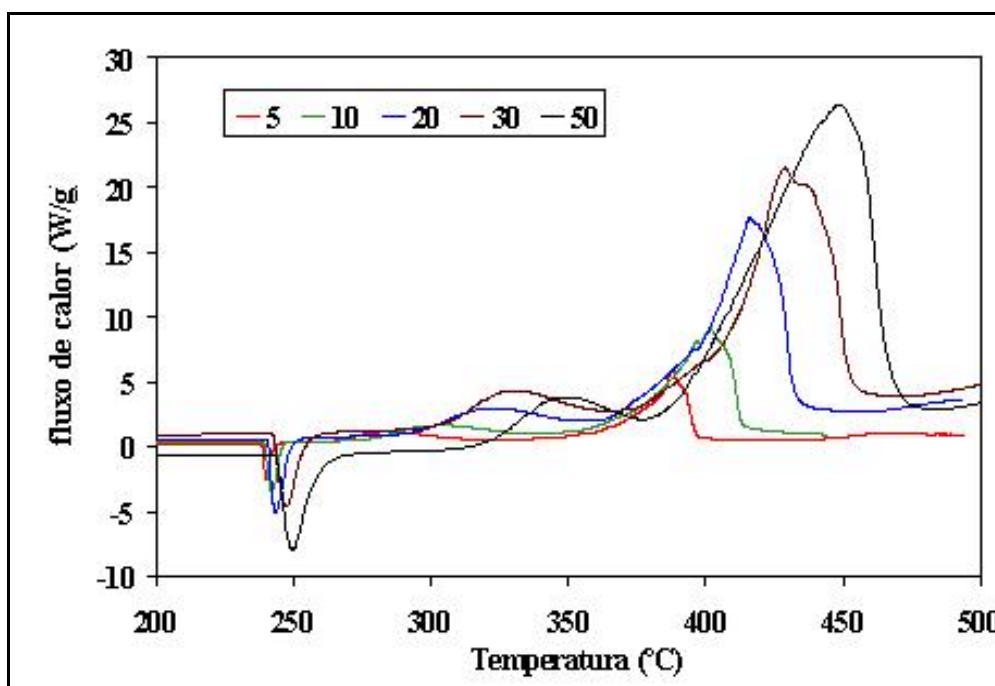


Figura 4.9: Comparação entre as curvas DSC do PA em várias razões de aquecimento (ALV)

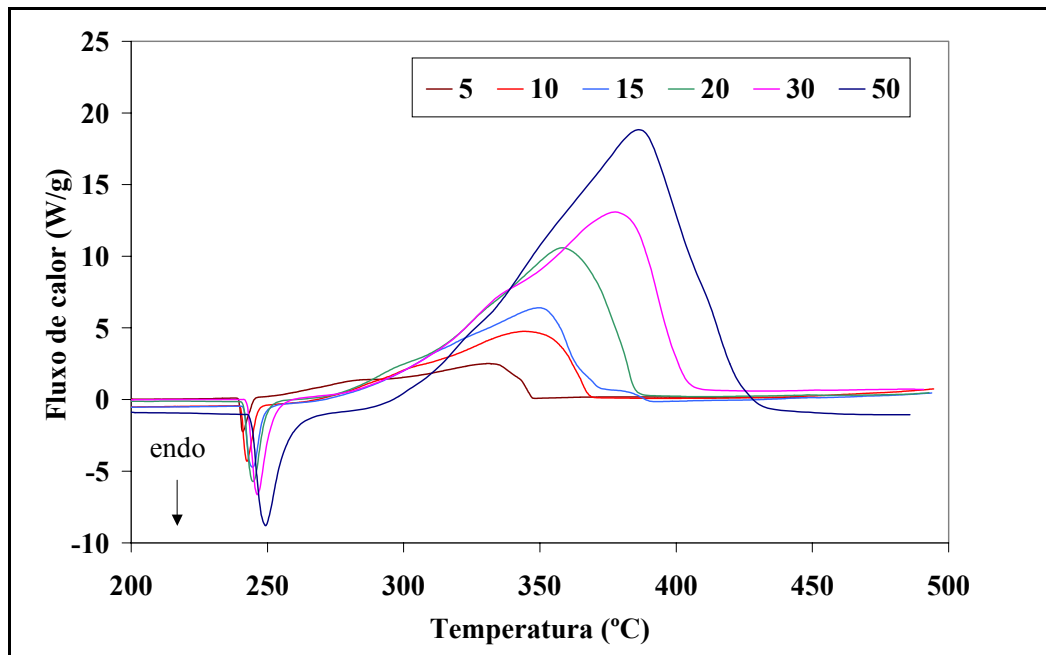


Figura 4.10: Curvas DSC de PA em função da variação da razão de aquecimento (ANV)

Como o aumento da taxa de reação é menor do que a razão de aquecimento do forno, então, com o aumento de β a reação é deslocada para temperaturas mais elevadas, como observado. Novamente, o auto-aquecimento não foi observado em nenhuma razão de aquecimento.

No entanto, o calor liberado ΔH_f foi o mesmo independente de β , e do porta-amostra, como pode ser observado nas Tabelas 4.1 e 4.2, tanto em porta amostra de alumínio (DSC/ALV) como em porta amostra de alumínio anodizado (DSC/ANV), respectivamente. Segundo Kishore e colaboradores²⁸ isto indica que o processo de decomposição está ocorrendo na ausência de sublimação.

Tabela 4.1: Valores médios de temperatura e entalpia obtidos para as curvas DSC/ALV/PA

β (°C/min)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔH_t (J/g)	T_{In} (°C)
50	250±1	88±1	348±1	445±3	1594±77	159,14
30	246±1	88±2	331±2	429±1	1573±83	157,68
20	244±1	88±2	319±3	419±3	1571±51	157,54
10	242±1	89±2	299±3	398±3	1606±82	156,60
5	240±1	90±2	284±1	385±3	1623±24	156,15

Pico de Transição cristalográfica: $\Delta H_c = (88 \pm 8)$ J/g = (10,4±0,1) kJ/mol

Primeiro e Segundo picos: $\Delta H_t = (1593 \pm 74)$ J/g = (187±9) kJ/mol

Tabela 4.2: Valores médios de temperatura e entalpia obtidos para as curvas DSC/ANV/PA.

β (°C/min)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_1^* (°C)	T_2 (°C)	ΔH_t (J/g)	T_{In} (°C)
50	249±2	89±2	323±2	386±3	1596±43	161,24
30	246±1	88±3	334±2	378±2	1573±18	158,37
20	245±2	93±3	297±2	358±2	1744±47	157,70
15	245±2	87±2	316±1	349±2	1474±81	157,21
10	243±1	89±1	302±2	344±2	1683±46	156,60
5	241±1	90±1	282±1	331±1	1575±60	155,10

* = Pico mal resolvido

Pico de Transição cristalográfica: $\Delta H_c = (89 \pm 2)$ J/g = (10,5±0,2) kJ/mol

Primeiro e Segundo picos: $\Delta H_t = (1608 \pm 94)$ J/g = (189±11) kJ/mol

4.2 Análise cinética dos dados da decomposição do perclorato de amônio obtidos por DSC e TG/DTG em várias razões de aquecimento

Foram discutidos fatores que influenciam a reatividade do perclorato de amônio, tais como, tipo de porta-amostra, razões de aquecimento (β) e tamanho de amostra. Neste item serão calculados os parâmetros cinéticos da decomposição do PA utilizando os métodos de Ozawa e de Kissinger, pela técnica do deslocamento da temperatura do máximo do pico de reação com a razão de aquecimento.

4.2.1 Determinação de E_a pelo método de Ozawa (DSC/ALV)

A partir das curvas DSC/ALV (exemplo na Figura 4.9) foram compilados os valores médios das temperaturas ($^{\circ}\text{C}$) dos máximos dos picos exotérmicos de decomposição obtidos nas várias razões de aquecimento (Tabelas 4.3 e 4.4) e aplicado o método de Ozawa descrito no item 2.7.2.

Estas temperaturas foram corrigidas quanto ao desvio de temperatura em decorrência da razão de aquecimento ser diferente daquela usada na calibração do DSC ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), como mostra a equação 4.1.

$$\boxed{T_{pc} = T_n + \Delta T_c} \quad \text{Eq.4.1}$$

onde: T_{pc} = Temp. do pico corrigida, ($^{\circ}\text{C}$)

T_n = Temp. nominal registrada pelo DSC

ΔT_c = Diferença entre a temperatura de fusão do In a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a temperatura de fusão do In na razão de aquecimento (β)do ensaio .

As temperaturas corrigidas foram convertidas para K e os valores obtidos estão nas Tabelas 4.3 e 4.4, juntamente com os valores de $1000/T$.

Tabela 4.3: Correção da T_n , $\log\beta$ e $1000/T$ para a primeira exoterma (DSC/ALV/Ozawa)

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$\log\beta$	T_n ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pc} ($^{\circ}\text{C}$)	T (K)	$1000/T$ (K^{-1})
5	0,699	284	0,45	284	558	1,793
10	1,000	299	0,00	299	572	1,748
20	1,301	319	-0,94	318	591	1,691
30	1,477	331	-1,08	330	603	1,658
50	1,699	348	-2,54	345	619	1,617

Tabela 4.4: Correção da T_n , $\log\beta$ e $1000/T$ para a segunda exoterma (DSC/ALV Ozawa)

β (°C/min)	$\log\beta$	T_n (°C)	ΔT_c (°C)	T_{pc} (°C)	T (K)	$1000/T$ (K ⁻¹)
5	0,699	385	0,45	385	659	1,518
10	1,000	398	0,00	398	671	1,490
20	1,301	419	-0,94	418	691	1,447
30	1,477	429	-1,08	428	701	1,426
50	1,699	445	-2,54	442	716	1,397

A partir dos dados das Tabelas 4.3 e 4.4 foram construídos os gráficos $\log\beta$ x $1000/T$ mostrados nas Figuras 4.11 e 4.12 e determinados os coeficientes angulares das retas ajustadas aos pontos, mostrados nas figuras.

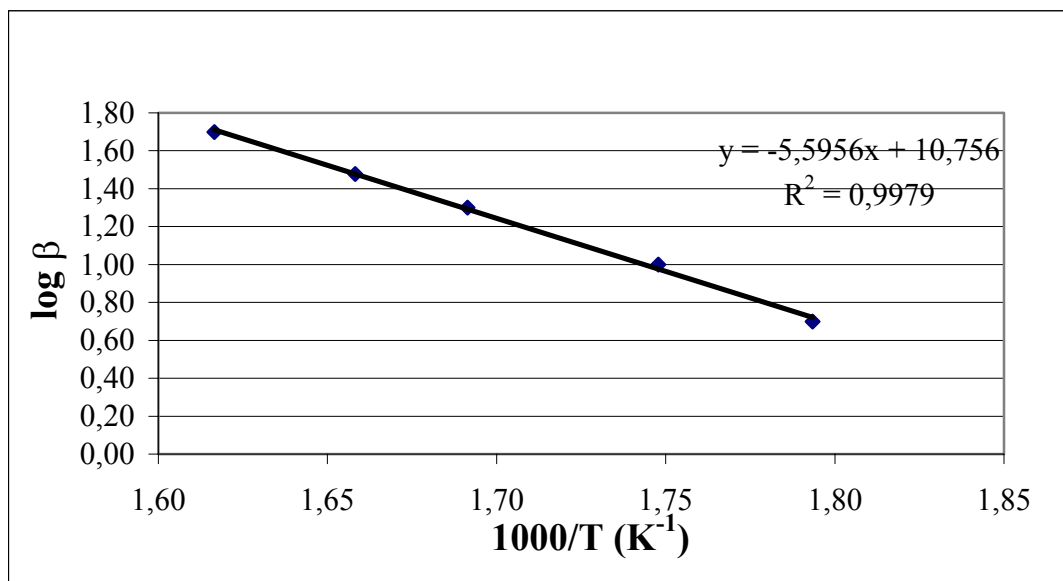


Figura 4.11: Determinação do coeficiente angular $[d\log\beta/d(1/T)]$ para a primeira exoterma (DSC/ALV/Ozawa)

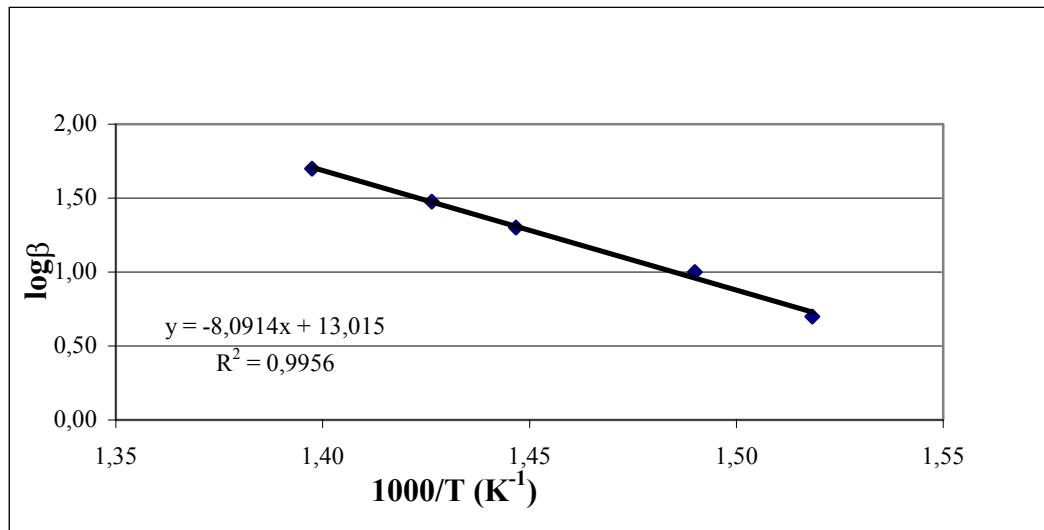


Figura 4.12: Determinação do coeficiente angular $[d\log\beta/d(1/T)]$ para a segunda exoterma (DSC/ALV/Ozawa)

Os coeficientes angulares das retas $[d\log\beta /d(1/T)].1000$ foram usados para o cálculo das E_a dos respectivos picos, pela equação 4.2:

$$E_a = -2,19R \left(d \log \beta / d \left(\frac{1}{T} \right) \right) 1000 \quad \text{Eq.4.2}$$

A energia de ativação obtida pela equação acima é aproximada e o refinamento do valor é feito por um processo iterativo, usando-se o fator x (Eq.4.3), onde T é a temperatura do máximo do pico obtida na razão de aquecimento mediana entre as utilizadas, para obter-se o fator de Doyle (D) na Tabela X2.1 do método ASTM E698²⁵ e calcular o novo valor de E_a pela Eq. 4.4, assim sucessivamente, até que o valor de E_a fique constante. As iterações podem continuar indefinidamente, porém, com duas iterações o processo, praticamente, se estabiliza. Os valores de E_a corrigidos para duas iterações estão nas Tabelas 4.5 e 4.6.

A partir dos valores de E_a corrigidos foi determinado o fator pré-exponencial (Z) pela Eq.4.5 e os valores obtidos também, estão nas Tabelas 4.5 e 4.6.

$$x = \frac{E_a}{RT} \quad \text{Eq.4.3}$$

$$E = -2,303R \left[\left(d \log \beta / d \left(\frac{1}{T} \right) \right) / D \right] \quad \text{Eq.4.4}$$

$$Z = \beta E_a e^{\frac{E_a}{RT^2}} / (RT^2) \quad \text{Eq.4.5}$$

Tabela 4.5: Valores de E_a corrigidos para a primeira exoterma (DSC/ALV/Ozawa T =591K)

Parâmetro	Equação 4.2	Primeira Correção	Segunda Correção
x	-	20,73	19,87
D^{25}	-	1,0968	1,0999
E_a (kJ/mol)	102	98	97±1
Z (min^{-1})	-	-	2,71x10 ⁸

Tabela 4.6: Valores de E_a corrigidos para a segunda exoterma (DSC/ALV/Ozawa T= 691 K)

Parâmetros	Equação 4.2	Primeira Correção	Segunda Correção
x	-	25,64	25,00
D^{25}	-	1,0785	1,0800
E_a (kJ/mol)	147	144	143±3
Z (min^{-1})	-	-	5,01x10 ¹⁰

Os valores de E_a e Z para a primeira e segunda exotermas obtidos pelo método de Ozawa usando a técnica DSC e porta-amostra ALV são mostrados na Tabela 4.7, os quais serão discutidos nos próximos itens.

Os resultados de E_a foram obtidos a partir dos valores médios de temperaturas. Se forem considerados os desvios médios experimentais observados, a variação máxima obtida em E_a é de $\pm 1\%$ para a primeira exoterma e $\pm 2\%$ para a segunda exoterma.

Tabela 4.7: Resultados de E_a e Z pelo método de Ozawa/ DSC/ALV

Parâmetros	Primeira Exoterma	Segunda Exoterma
E_a (kJ/mol)	97 ± 1	143 ± 3
Z (min^{-1})	$2,71 \times 10^8$	$5,01 \times 10^{10}$

4.2.2 Determinação de E_a pelo Método de Kissinger²⁵ (DSC/ALV)

Este método foi aplicado aos mesmos dados DSC utilizados para o método anterior, como descrito no item 2.7.1. Com os valores corrigidos da temperatura do máximo do pico, mostrados nas Tabelas 4.8 e 4.9, foram construídos os gráficos $\ln(\beta/T^2) \times 1000/T$ para a primeira e segunda exotermas (Figuras 4.13 e 4.14) e determinados os coeficientes angulares das retas ajustadas por regressão linear.

Tabela 4.8: Valores utilizados pelo método de Kissinger para a primeira exoterma (DSC/ALV)

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$\ln(\beta/T^2)$	T_n ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_c ($^{\circ}\text{C}$)	T_{pc} ($^{\circ}\text{C}$)	T (K)	$1000/T$ (K^{-1})
5	-11,038	284	0,45	284	558	1,793
10	-10,396	299	0,00	299	572	1,748
20	-9,769	319	-0,94	318	591	1,691
30	-9,403	331	-1,08	330	603	1,658
50	-8,943	348	-2,54	345	619	1,617

Tabela 4.9: Valores utilizados pelo método de Kissinger para a segunda exoterma (DSC/ALV).

β (°C/min)	$\ln(\beta/T^2)$	T_n (°C)	ΔT_c (°C)	T_{pc} (°C)	T (K)	$1000/T$ (K ⁻¹)
5	-11,371	385	0,45	385	659	1,518
10	-10,715	398	0,00	398	671	1,490
20	-10,081	419	-0,94	418	691	1,447
30	-9,704	429	-1,08	428	701	1,426
50	-9,234	445	-2,54	442	716	1,397

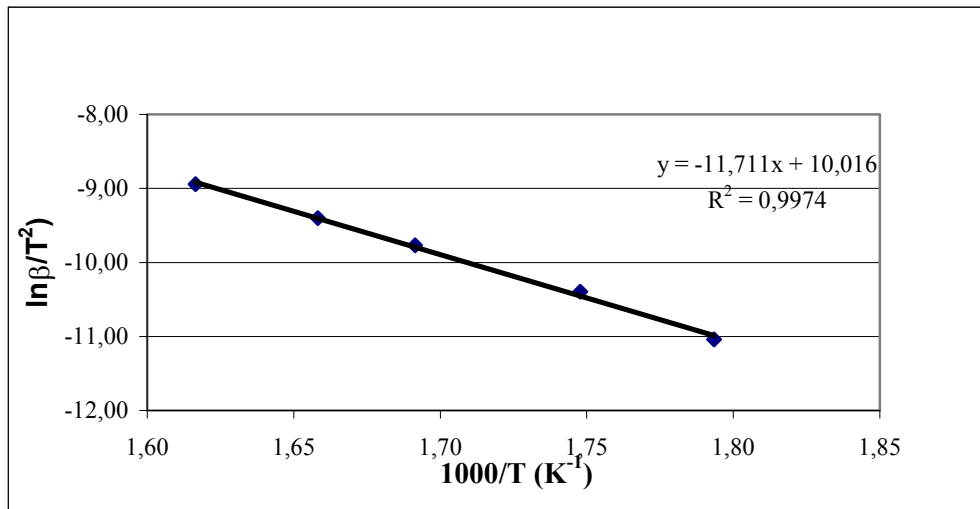


Figura 4.13: Determinação do coeficiente angular, $d\ln(\beta/T^2)/d(1/T)$ para a primeira exoterma (DSC/ALV)

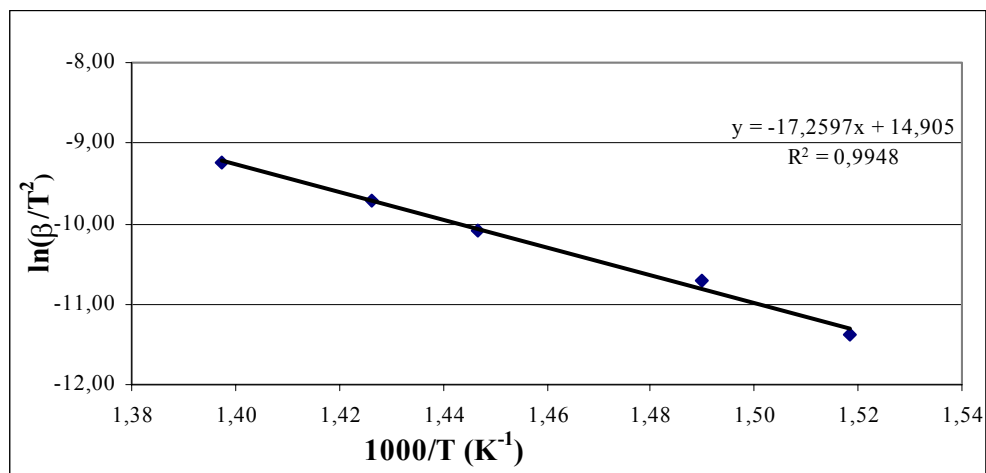


Figura 4.14: Determinação do coeficiente angular, $d\ln(\beta/T^2)/d(1/T)$ para a segunda exoterma (DSC/ALV)

Os coeficientes angulares das retas $[\ln(\beta/T^2)/d(1/T)].1000$ foram usados para o cálculo das E_a dos respectivos picos pela equação 4.6, e os valores obtidos estão na Tabela 4.9, juntamente com os valores do fator pré-exponencial calculado pela eq. 4.5.

$$E_a = -1000R \left[\frac{d \ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right] \quad \text{Eq.4.6}$$

Tabela 4.10: Valores de E_a e Z obtidos pelo método de Kissinger (DSC/ALV)

Parâmetros cnéticos	Primeira exoterma	Segunda exoterma
E_a (kJ/mol)	97±1	143±3
Z (min ⁻¹)	2,60x10 ⁸	5,05x0 ¹⁰

As Tabelas 4.7 e 4.10 mostram os valores de E_a e Z obtidos pela aplicação dos métodos de Ozawa e Kissinger ao mesmo conjunto de dados DSC, onde pode ser observado que os mesmos valores de E_a foram obtidos pelos dois métodos, e os valores de Z são de mesma ordem de grandeza para eventos correspondentes.

Como já foi dito anteriormente, os valores de E_a descritos na literatura^{1,10,28,38} para a decomposição térmica do PA variam entre 37 e 260 kJ/mol. No entanto, os valores obtidos (Tabela 4.7 e 4.10) são compatíveis com os fornecidos por Pai Verneker e colaboradores²⁸ (98 kJ/mol para a primeira exoterma) e Vyazovkin e Wight¹ (130 kJ/mol para a segunda exoterma), ambos, obtidos por métodos não isotérmicos.

A norma ASTM-E698²⁵ recomenda que razões de aquecimento de 1 a 20 °C/min sejam utilizadas para obtenção de parâmetros cinéticos. No entanto, neste trabalho foram usadas razões de aquecimento mais altas para simular a condição real a que o material seria exposto, uma vez que, durante a ignição a razão de aquecimento é muito alta (acima de 200 °C/min). Neste caso é possível que, embora não tenha sido observado auto-aquecimento

nas amostras, a segunda exoterma tenha sido deslocada para temperaturas mais altas, elevando o valor de E_a obtido.

4.2.3 Determinação de E_a pelo método de Ozawa²⁵ (DSC/ANV)

Utilizando-se as curvas DSC/ANV (exemplo na Figura 4.10) foram compilados os valores de temperaturas dos máximos dos picos ($^{\circ}\text{C}$) obtidos nas várias razões de aquecimento (β) (Tabelas 4.11 e 4.12), os quais foram corrigidos quanto ao desvio da temperatura em decorrência da razão de aquecimento ser diferente daquela usada na calibração do DSC ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), como descrito em 4.2.1.

Tabela 4.11: $\log\beta$, T_n , e $1000/T$ para a primeira exoterma (DSC/ANV/Ozawa)

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$\log\beta$	T_n ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_c ($^{\circ}\text{C}$)	T (K)	$1000/T$ (K^{-1})
5	0,699	282	1,50	557	1,795
10	1,000	302	0,00	575	1,738
15	1,176	316	-0,61	588	1,700
20	1,301	297	-1,10	569	1,758
30	1,477	334	-1,77	606	1,651
50	1,699	323	-4,64	592	1,689

Tabela 4.12: $\log\beta$, T_n e $1000/T$ para a segunda exoterma (DSC/ANV/Ozawa)

B($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$\log\beta$	T_n ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_c ($^{\circ}\text{C}$)	T (K)	$1000/T$ (K^{-1})
5	0,699	331	1,50	606	1,650
10	1,000	344	0,00	617	1,620
15	1,176	349	-0,61	622	1,608
20	1,301	358	-1,10	630	1,587
30	1,477	378	-1,77	649	1,541
50	1,699	386	-4,64	654	1,528

As Figuras 4.15 e 4.16 mostram os gráficos $\log \beta \times 1000/T$, construídos a partir dos dados das Tabelas 4.11 e 4.12, e os coeficientes angulares das retas ajustadas aos pontos para determinar a E_a . A dispersão dos pontos observada na Figura 4.15 pode ser justificada pelo formato mal resolvido da primeira exoterma (Figura 4.10), que dificulta a atribuição de temperatura do máximo e diminui a repetitividade. No entanto, se forem desprezados os valores de T_p a 20 e 50 °C/min, o valor do coeficiente angular não se altera significativamente.

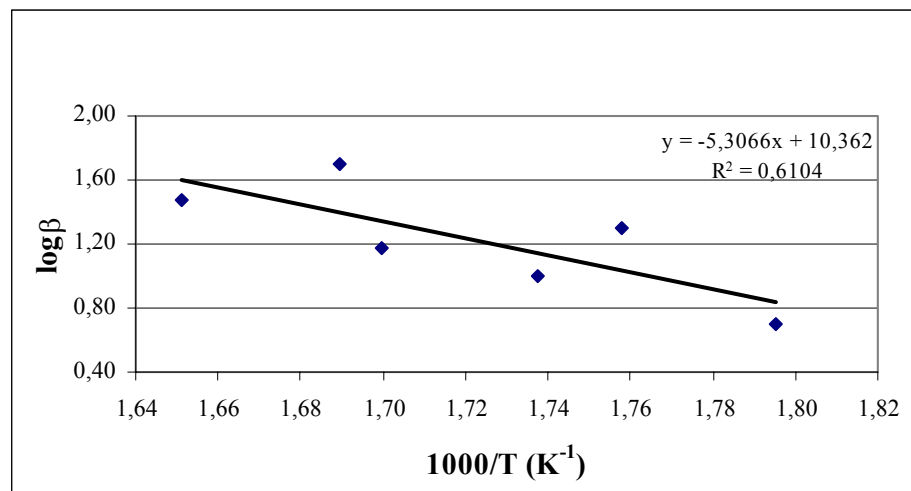


Figura 4.15: Determinação do coeficiente angular para a primeira exoterma – (DSC/ANV/Ozawa).

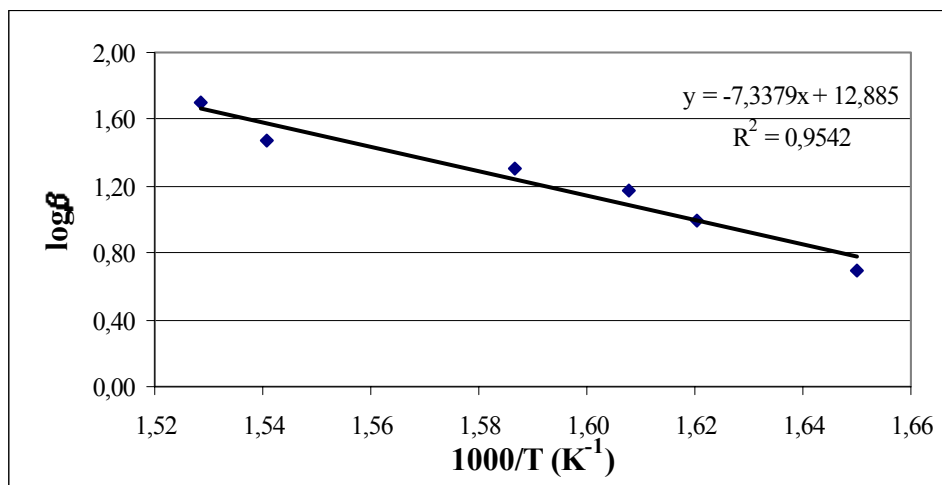


Figura 4.16: Determinação do coeficiente angular para a segunda exoterma (DSC/ANV/Ozawa).

A energia de ativação foi obtida pela Eq.4.2 e corrigida como descrito em 4.2.1, (Eq. 4.3 e 4.4) e os valores obtidos estão nas Tabelas 4.13 e 4.14, juntamente com os valores de Z obtidos pela Eq.4.5.

Tabela 4.13: Valores de E_a corrigidos, Z para a primeira exoterma (DSC/ANV/Ozawa, T=568K)

Parâmetros	Equação 4.2	Primeira Correção	Segunda Correção
x	-	20,424	19,575
D^{25}	-	1,0972	1,1035
E_a (kJ/mol)	97	93	92±1
Z (min ⁻¹)	-	-	1,94x10 ⁸

Tabela 4.14: Valores de E_a corrigidos e Z para a segunda exoterma (DSC/ANV/Ozawa, T=630K)

Parâmetros	Equação 4.2	Primeira correção	Segunda correção
x	-	25,508	24,872
D^{25}	-	1,0785	1,0804
E_a (kJ/mol)	134	130	130±3
Z (min ⁻¹)	-	-	4,78x10 ¹⁰

Os valores de E_a e Z para a primeira e segunda exotermas obtidos pelo método de Ozawa usando a técnica DSC e porta-amostra ANV são mostrados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Resultados de E_a e Z obtidos pelo método Ozawa DSC/ANV

Parâmetros	Primeira Exoterma	Segunda Exoterma
E_a (kJ/mol)	92 ± 1	130 ± 3
Z (min^{-1})	$1,94 \times 10^8$	$4,78 \times 10^{10}$

4.2.4 Determinação de E_a pelo método de Kissinger²⁵ (DSC/ANV) com alívio de pressão.

A avaliação de E_a pelo método de Kissinger em porta-amostra de ANV usa o mesmo modelo matemático do porta-amostra de ALV mostrado em 4.2.2.

Após a correção da temperatura correspondente ao máximo do pico de reação (Tabelas 4.16 e 4.17) foram construídos os gráficos $\ln(\beta/T^2) \times 1000/T$ para o primeiro e segundo picos exotérmicos (Figuras 4.17 e 4.18) e determinados os coeficientes angulares das retas ajustadas por regressão linear. Novamente, o formato da curva DSC pode justificar a dispersão dos pontos da Figura 4.17.

Tabela 4.16: Valores utilizados para método de Kissinger para a primeira exoterma (DSC/ANV)

β ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	$\ln(\beta/T^2)$	T (K)	$1000/T$ (K^{-1})
5	-11,036	557	1,795
10	-10,408	575	1,738
15	-10,047	588	1,700
20	-9,692	569	1,758
30	-9,412	606	1,651
50	-8,855	592	1,689

Tabela 4. 17: Valores utilizados para método de Kissinger a para segunda exoterma(DSC/ANV)

B	$\ln(\beta/T^2)$	T (K)	$1000/T(K^{-1})$
5	-11,204	606	1,650
10	-10,548	617	1,621
15	-10,158	622	1,608
20	-9,896	630	1,587
30	-9,550	649	1,541
50	-9,055	654	1,528

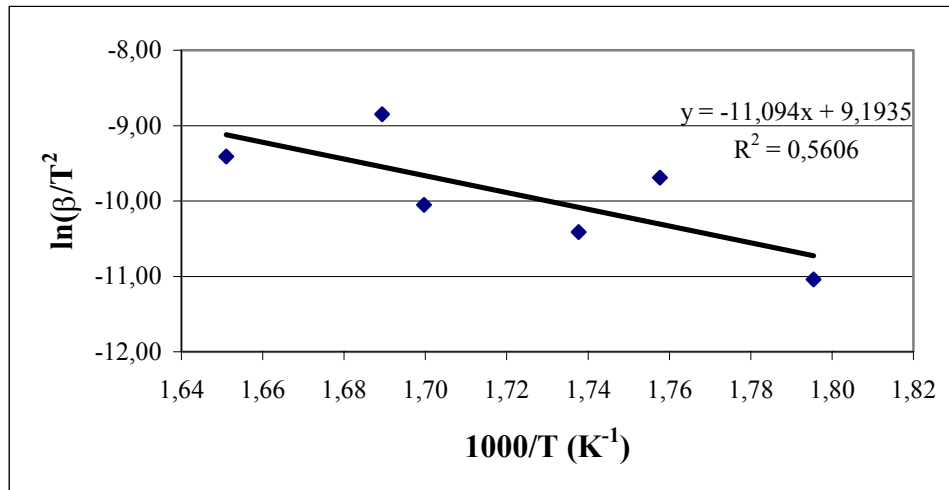


Figura 4.17: Determinação do coeficiente angular, $d\ln(\beta/T^2)/d(1/T)$ para a primeira exoterma (DSC/ANV)

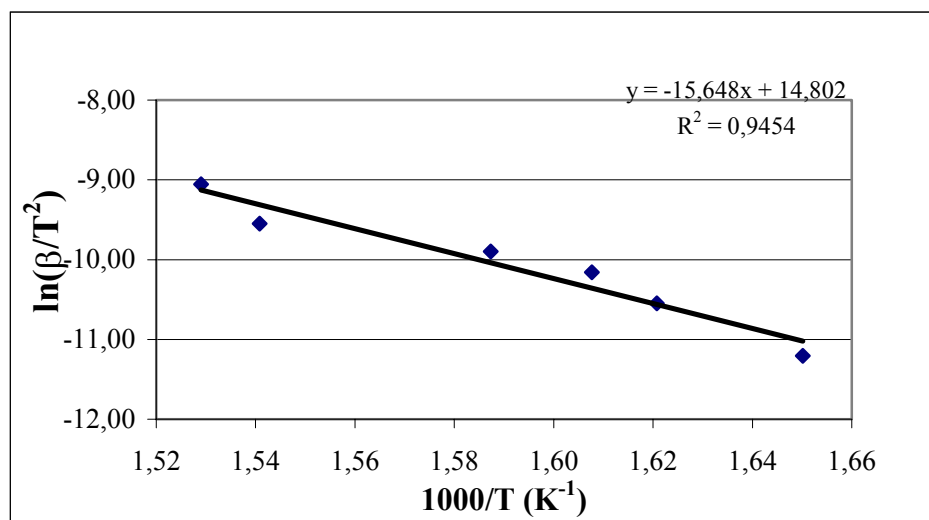


Figura 4.18: Determinação do coeficiente angular, $d\ln(\beta/T^2)/d(1/T)$ para a segunda exoterma (DSC/ANV)

Os valores de E_a e Z foram calculados para a primeira e segunda exotermas pelas Eq 4.6 e 4.5, respectivamente, e os valores obtidos estão na tabela 4.18.

Tabela 4.18: Valores de E_a e Z obtidos pelo método de Kissinger DSC/ANV

Parâmetros	Primeira Exoterma	Segunda Exoterma
E_a (J/mol)	92 ± 1	130 ± 3
Z (min^{-1})	$1,95 \times 10^8$	$4,57 \times 10^{10}$

Novamente, os dois métodos de cálculo fornecem valores semelhantes de E_a e Z , como pode ser visto pelas Tabelas 4.15 e 4.18. Os valores de Z (ANV) são da mesma ordem de grandeza dos obtidos com porta-amostra de alumínio não anodizado (ALV), porém, os valores de E_a são menores, principalmente na decomposição a alta temperatura. Isso fortalece a hipótese de que o aumento da área pela porosidade existente no porta-amostra ANV devido à presença do óxido de alumínio estaria promovendo a retenção dos gases formados na reação térmica do PA. A força de adsorção entre o sólido e o gás inibiria vibrações atômicas dos gases reagentes facilitando a reação e conseqüentemente reduziria E_a para o porta-amostra ANV. Segundo Santacesaria⁴⁹ a presença de óxidos metálicos tem maior efeito em altas temperaturas, confirmando os resultados obtidos.

4.2.5 Determinação de E_a pelo método de Ozawa (DTG/ALV)

A partir da Figura 4.8 (DTG) foram compilados nas Tabelas 4.19 e 4.20, os valores de temperaturas do máximo dos picos, obtidos em várias razões de aquecimento (β): 5; 10; 20; 30 e 50 °C/min.

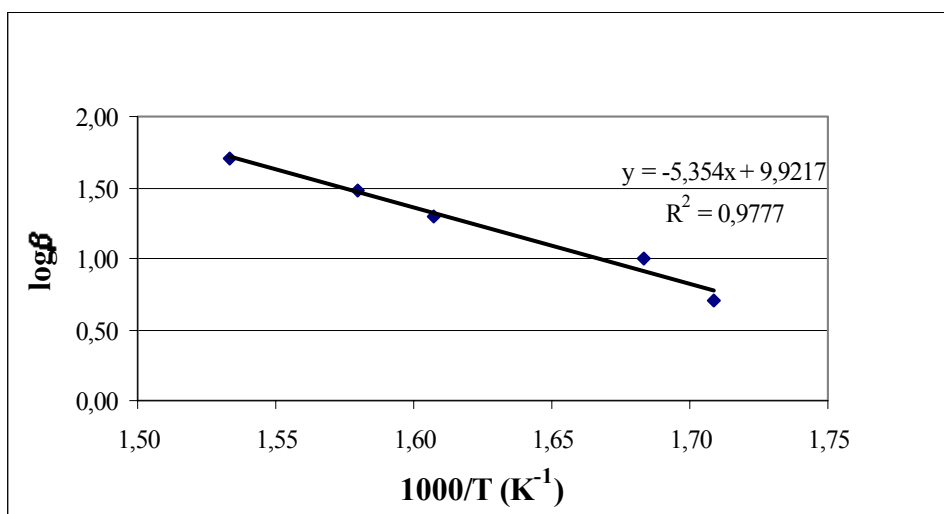
Tabela 4.19: $\log\beta$, T_n e $1000/T$ para o primeiro pico (DTG/ALV/ Ozawa)

β (°C/min)	$\log(\beta)$	T_n (°C)	T (K)	$1000/T$ (K ⁻¹)
5	0,699	312±2	585	1,709
10	1,000	321±2	594	1,683
20	1,301	349±3	622	1,607
30	1,477	360±1	633	1,579
50	1,699	379±3	652	1,533

Tabela 4.20: $\log\beta$, T_n e $1000/T$ para o segundo pico (DTG/ALV/Ozawa)

β (°C/min)	$\log(\beta)$	T_n (°C)	T (K)	$1000/T$ (K ⁻¹)
5	0,699	410±2	683	1,464
10	1,000	423±3	696	1,437
20	1,301	437±1	711	1,407
30	1,477	442±2	716	1,397
50	1,699	471±2	745	1,343

A partir dos dados das Tabelas 4.19 e 4.20 foram construídos os gráficos $\log\beta$ x $1000/T$ mostrados nas Figuras 4.19 e 4.20 e determinados os coeficientes angulares das retas ajustadas por regressão linear.

**Figura 4.19: Determinação do coeficiente angular [$d\log\beta/d(1/T)$] para o primeiro pico (DTG/ALV)**

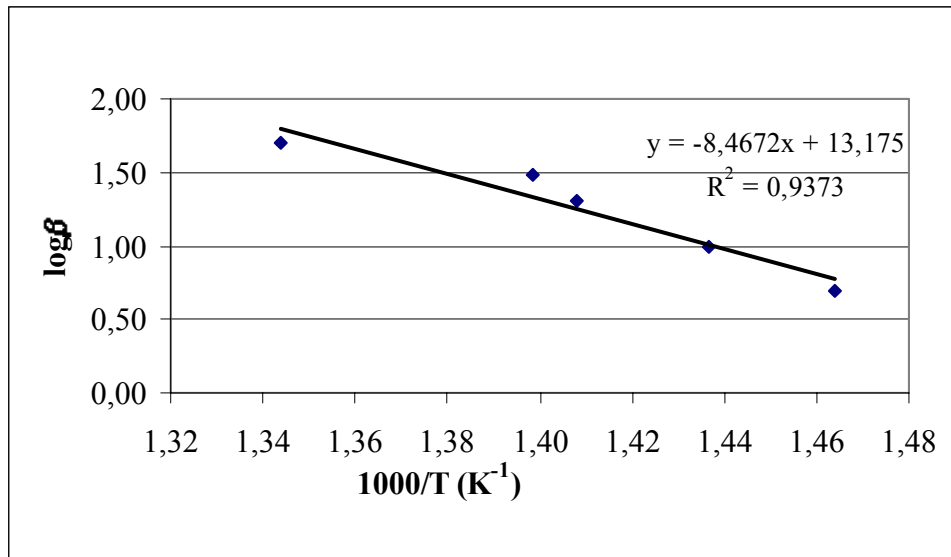


Figura 4. 20: Determinação do coeficiente angular $[d\log\beta/d(1/T)]$. para o segundo pico (DTG/ALV)

Os coeficientes angulares das retas $[d\log\beta/d(1/T)].1000$ foram usados para o cálculo das E_a dos respectivos picos, como descritos em 4.2.1 (Eq.4.2 a 4.4) e os valores de E_a corrigidos para as duas iterações estão nas Tabelas 4.21 e 4.22 e assim como os valores de Z calculados pela Eq.4.5.

Tabela 4.21: Valores de E_a corrigidos e Z para o primeiro pico (DTG/ALV/Ozawa T=622 K).

Parâmetros	Equação 4.2	Primeira Correção	Segunda Correção
x	-	18,913	17,994
D^{25}	-	1,1053	1,1111
E_a (kJ/mol)	98	93	93±1
Z (min ⁻¹)	-	-	3,42x10 ⁷

Tabela 4.22: Valores de E_a corrigidos e Z para o segundo pico (DTG/ALV/Ozawa T=710 K).

Parâmetros	Equação 4.2	Primeira Correção	Segunda Correção
X	-	25,9	25,3
D^{25}	-	1,076	1,079
E_a (kJ/mol)	153	149	149±3
Z (min ⁻¹)	-	-	6,51x10 ¹⁰

Os valores de E_a e Z para o primeiro e segundo picos calculados pelo método de Ozawa usando a técnica DTG e porta-amostra ALV são mostrados na Tabela 4.23.

Tabela 4.23: Valores de E_a e Z obtidos pelo método de Ozawa (DTG/ALV).

Parâmetros	Primeiro Pico	Segundo Pico
E_a (kJ/mol)	93±1	149±3
Z (min ⁻¹)	3,42x10 ⁷	6,51x10 ¹⁰

Os valores de E_a , embora próximos aos obtidos a partir dos dados DSC/ALV (Tabela 4.7) apresentaram tendência inversa nos respectivos eventos.

Observa-se nas Figuras 4.7 e 4.8, que as curvas nas razões de aquecimento de 20 e 30 °C/min apresentam-se parcialmente sobrepostos, ao contrário do observado nas curvas DSC (Figura 4.9). Para avaliar o efeito destas curvas sobre os valores de E_a obtidos, os cálculos foram refeitos, desprezando-se ora uma ora outra. O valor de E_a para o primeiro pico não sofreu alteração significativa, como esperado a partir da Figura 4.19, pois os dois pontos não afetam a inclinação da curva. No entanto, o valor de E_a para o segundo pico diminuiu para 145 kJ/mol quando a curva 30 °C/min é desprezada e o valor de Z foi igual a 3,30x10¹⁰.

Os ruídos apresentados nas curvas originais DTG foram filtrados, o que pode ter afetado o valor de T_p causando a diminuição do valor de E_a . No entanto, quando considerada a variação experimental na temperatura máxima do pico, os desvios observados no valor de E_a são da mesma ordem dos obtidos por DSC.

4.2.6 Determinação de E_a pelo método de Kissinger (DTG/ALV)

Os dados da Figura 4.8, (DTG/ALV) obtidos em várias razões de aquecimento foram, também, usados para a determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger, como descrito no item 2.7.1 e a Tabela 4.24 mostra os valores utilizados.

Tabela 4.24: Valores utilizados pelo método de Kissinger para o primeiro e o segundo picos (DTG/ALV)

$\beta(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	Primeiro Pico			Segundo Pico		
	$\ln(\beta/T^2)$	T (K)	$1000/T(\text{K}^{-1})$	$\ln(\beta/T^2)$	T (K)	$1000/T(\text{K}^{-1})$
5	-11,136	585	1,709	-11,444	683	1,464
10	-10,472	594	1,683	-10,787	696	1,437
20	-9,870	622	1,607	-10,136	711	1,407
30	-9,500	633	1,579	-9,745	716	1,397
50	-9,049	652	1,533	-9,314	745	1,343

A partir dos dados da Tabela 4.24 foram construídos os gráficos $\ln\beta/T^2 \times 1000/T$ (Figuras 4.21 e 4.22) e determinados os coeficientes angulares das retas ajustadas por regressão linear para os dois picos.

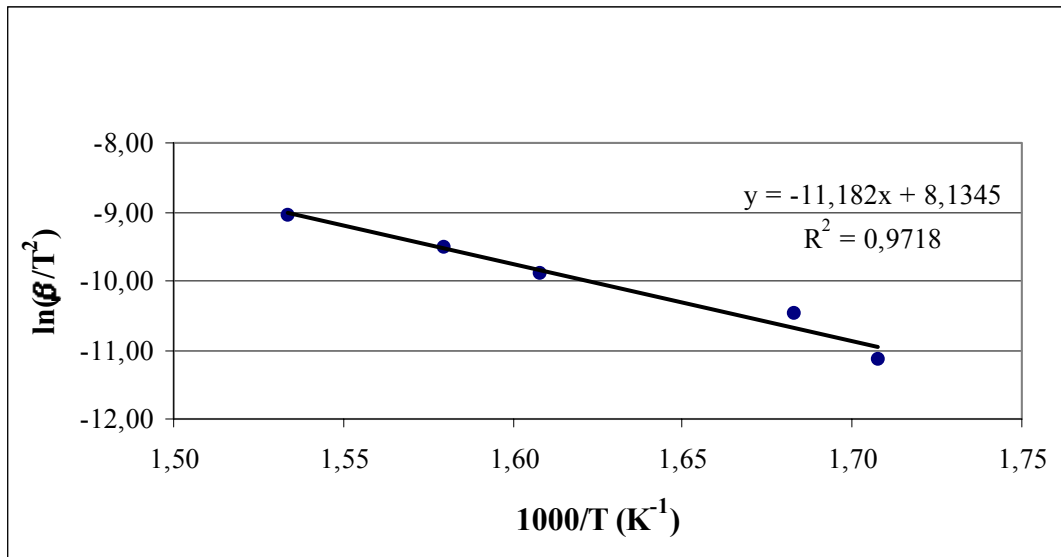


Figura 4.21: Determinação do coeficiente angular $[d\ln(\beta/T^2)/d(1/T)]$ para o primeiro pico (DTG/ALV)

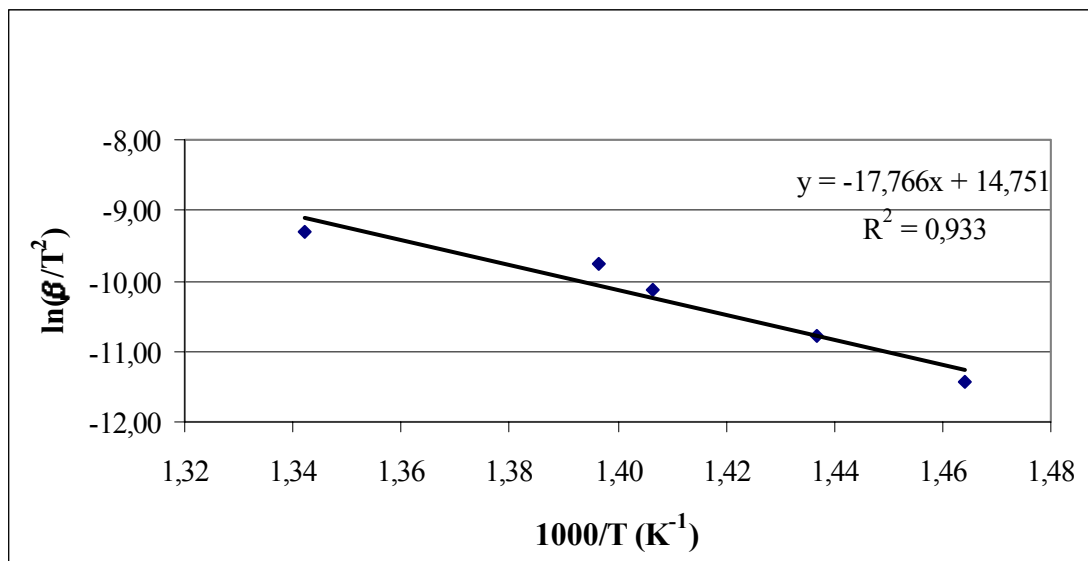


Figura 4.22: Determinação do coeficiente angular $[d\ln(\beta/T^2)/d(1/T)]$ para o segundo pico (DTG/ALV/Kissinger)

Os coeficientes angulares das retas $[d\ln(\beta/T^2)/d(1/T)].1000$ foram usados para o cálculo das E_a dos respectivos picos pela Eq.4.6, e os valores obtidos estão na Tabela 4.25, juntamente com os valores do fator pré-exponencial calculado pela Eq. 4.5.

Tabela 4.25: Resultados de E_a e Z obtidos pelo método Kissinger/DTG/ALV

Parâmetros cinéticos	Primeiro Pico	Segundo Pico
E_a (kJ/mol)	93 ± 1	149 ± 3
Z (min^{-1})	$3,21 \times 10^7$	$8,05 \times 10^{10}$

Novamente, os valores obtidos são iguais aos calculados pelo método de Ozawa. Da mesma forma, o valor de E_a diminui para 145 kJ/mol se a curva a 30°C/min for desprezada.

4.2.7 Avaliação dos resultados calculados pelos métodos Ozawa e Kissinger.

Os valores determinados pelo método de deslocamento da temperatura do máximo do pico de reação usando as equações de Ozawa e Kissinger representam valores médios de todo o processo de decomposição térmica em cada pico.

A coordenação do seminário ICTAC³⁸ forneceu arquivos para vários pesquisadores com dados de PA para cálculo de E_a e depois compilou os resultados recebidos, utilizando vários métodos de cálculos. Os resultados obtidos com métodos de Ozawa e Kissinger forneceram $E_a = (116 \pm 10)$ kJ/mol, não sendo definido qual o pico utilizado. Considerando ser este valor uma média válida para todo processo da decomposição, os valores médios calculados neste trabalho usando os mesmos métodos foram $E_a = 120$ kJ/mol para o DSC/ALV e 118 kJ/mol para o DTG/ALV que estão compatíveis com aqueles resultados. Deve ser ressaltado que nesta dissertação, foi utilizado PA trimodal, enquanto que no projeto ICTAC³⁸ não foi citada a granulometria utilizada. Os valores de Z obtidos são da mesma ordem de grandeza dos encontrados na literatura³⁸.

4.3 Determinação de E_a pelos métodos isoconversionais usando dados obtidos por DSC e TG

4.3.1 Método isoconversional não isotérmico - DSC/ALV

A partir das curvas DSC/ALV em várias razões de aquecimento (exemplo na Figura 4.9), foram obtidos os valores do grau de conversão (α_i) correspondentes às temperaturas T_i como expresso pela Eq. 4.7

$$\alpha_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_t}$$

Eq. 4.7

onde, ΔH_i = calor liberado até a temperatura T_i

ΔH_t = calor total da decomposição térmica

No cálculo do valor de ΔH_t foi considerada a área total dos dois picos de decomposição. A Figura 4.23 ilustra as curvas do grau de conversão α_i em função de T_i calculadas para as várias razões de aquecimento às quais foi aplicado o método isoconversional não-isotérmico, descrito em 2.7.3.2

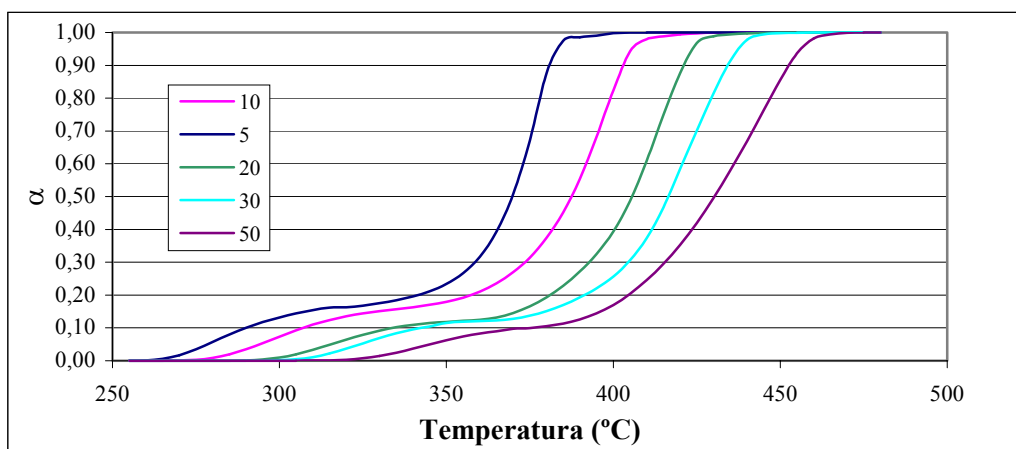


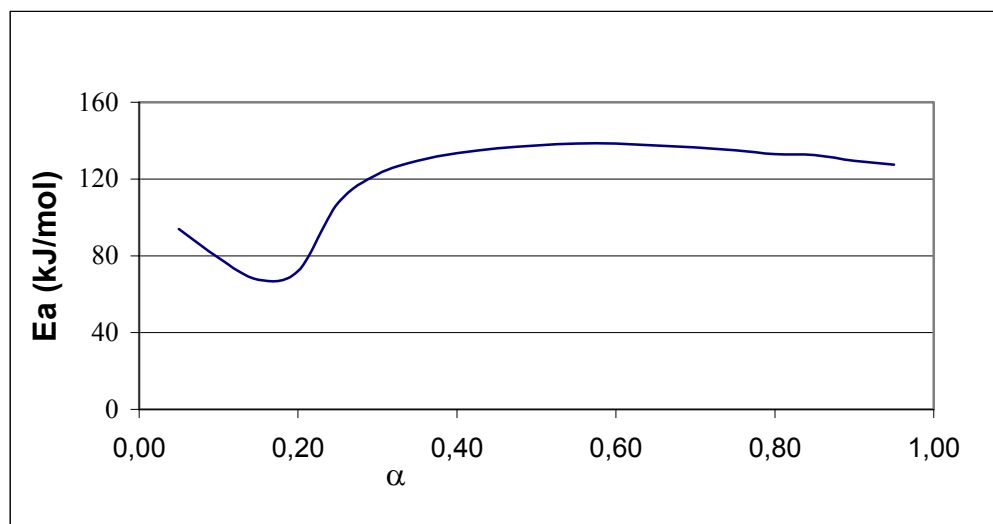
Figura 4.23: α x T (°C) para as várias razões de aquecimento (DSC/ALV)

Os valores de T_i foram corrigidos como mostrados pela Eq. 4.1 utilizando ΔT_c da Tabela 4.3 e convertidos para K. Em seguida foram obtidos os valores dos coeficientes angulares das retas $\log \beta \times 1000/T$ para cada valor de α_i . Os fatores de correlação foram maiores que 0,94, mesmo na região de transição ($0,1 < \alpha < 0,3$). Usando a Eq. 4.2 foram obtidos os valores de E_a em função do grau de conversão e os valores médios das duplicatas são mostrados na Tabela 4.26, sendo que o desvio médio global foi igual a ± 6 kJ/mol. A estimativa do intervalo de confiança para as energias de ativação determinadas por medições termoanalíticas realizada por Vyazovkin e Wight⁵² mostrou que o erro relativo médio era $\pm 17\%$ quando eram utilizadas cinco razões de aquecimento. Apesar da carência de dados, o erro médio obtido sugere uma boa repetitividade. A Figura 4.24 permite visualizar o perfil de E_a durante a decomposição do PA. Podem ser observados duas regiões principais no perfil de E_a , as quais correspondem às duas exotermas, cujos valores de E_a são próximos aos obtidos pelos métodos Ozawa e Kissinger.

Tabela 4.26: Valores médios de E_a em função da conversão α (DSC/ALV)

α	E_a^* (kJ/mol)	α	E_a^* (kJ/mol)
0,05	94	0,55	139
0,10	79	0,60	139
0,15	68	0,65	138
0,20	72	0,70	137
0,25	108	0,75	135
0,30	123	0,80	133
0,35	130	0,85	133
0,40	134	0,90	130
0,45	136	0,95	128
0,50	138	-	-

(*) Desvio médio = 6 kJ/mol

Figura 4.24: E_a em função da conversão α para a decomposição do PA (DSC/ALV)

4.3.2 Método isoconversional não-isotérmico (DSC/ANV)

A partir das curvas DSC/ANV obtidas em várias razões de aquecimento (exemplo na Figura 4.10), foram calculados os valores do grau de conversão (α) correspondentes às temperaturas T_i , como expresso pela Eq.4.7, referenciado em 4.3.1. A Figura 4.25 ilustra as curvas de conversão obtidas.

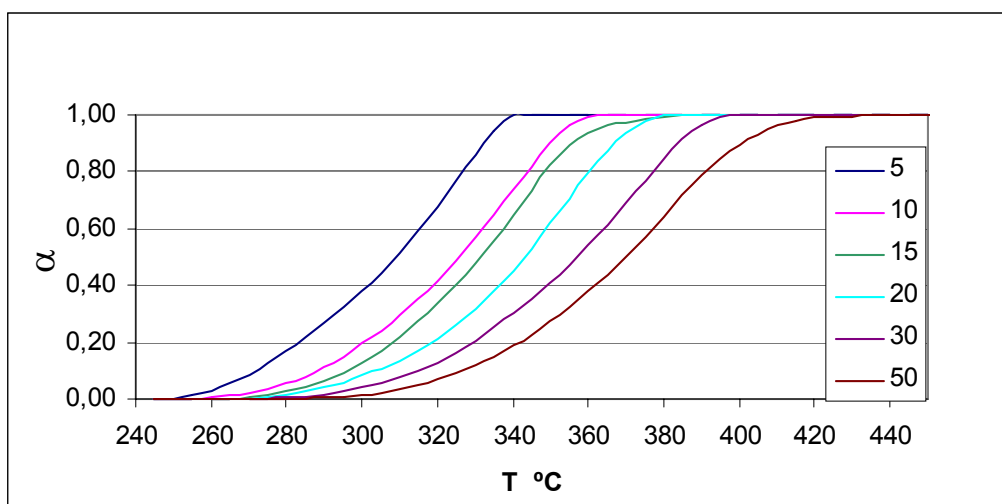


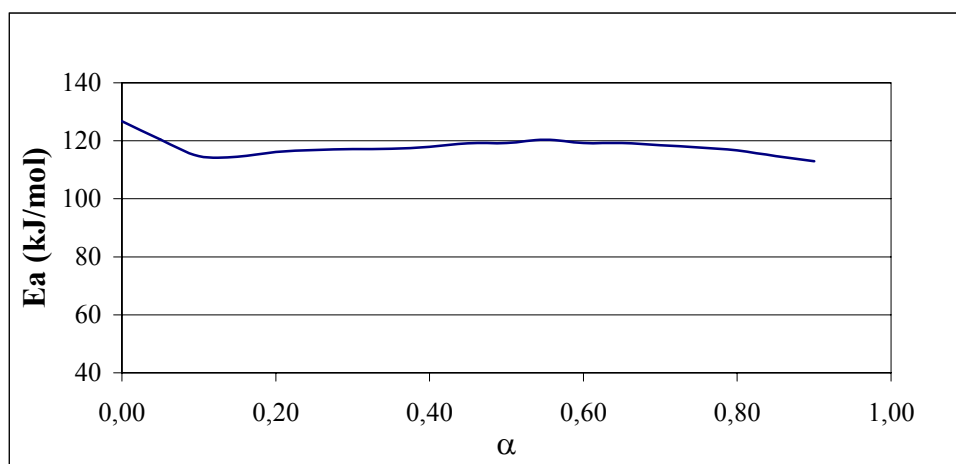
Figura 4. 25: Curvas de α x T para várias razões de aquecimento (DSC/ANV)

Os valores médios de T_i foram corrigidos pela Eq. 4.1 utilizando ΔT_c mostrados na Tabela 4.11 e transformados para K, e os valores de E_a médios foram obtidos como descrito em 4.3.1 e estão na Tabela 4.27 e Figura 4.26. Neste caso, o desvio médio foi igual a ± 7 kJ/mol.

O perfil de E_a obtido sugere que em conversões mais baixas o mecanismo de DT do PA deve ser um pouco diferente do que em conversões mais altas, como esperado a partir das curvas DSC (Figura 4.10) que exibiam um ombro na região de temperatura mais baixa, mesmo que este não tenha se refletido claramente nas curvas α (Figura 4.25). No entanto, os valores E_a das duas regiões são bastante próximos entre si e à média entre os valores de E_a obtidos pelo método Ozawa de deslocamento de pico (111 ± 3) kJ/mol.

Tabela 4.27: Valores de E_a em função de α (DSC/ANV)

α	E_a (kJ/mol)	α	E_a (kJ/mol)
0,05	127	0,50	119
0,10	120	0,55	119
0,15	115	0,60	120
0,20	115	0,65	119
0,25	116	0,70	119
0,30	117	0,75	118
0,35	117	0,80	118
0,40	117	0,85	117
0,45	118	0,90	115

Desvio médio = ± 7 (kJ/mol)**Figura 4.26: E_a em função da conversão α (DSC/ANV)**

A Figura 4.27 compara os perfis de E_a x α para os porta-amostras ALV e ANV, onde fica claro que processos diferentes estão atuantes, embora deva ser ressaltado novamente que a entalpia permaneceu praticamente constante (Tabelas 4.1 e 4.2).

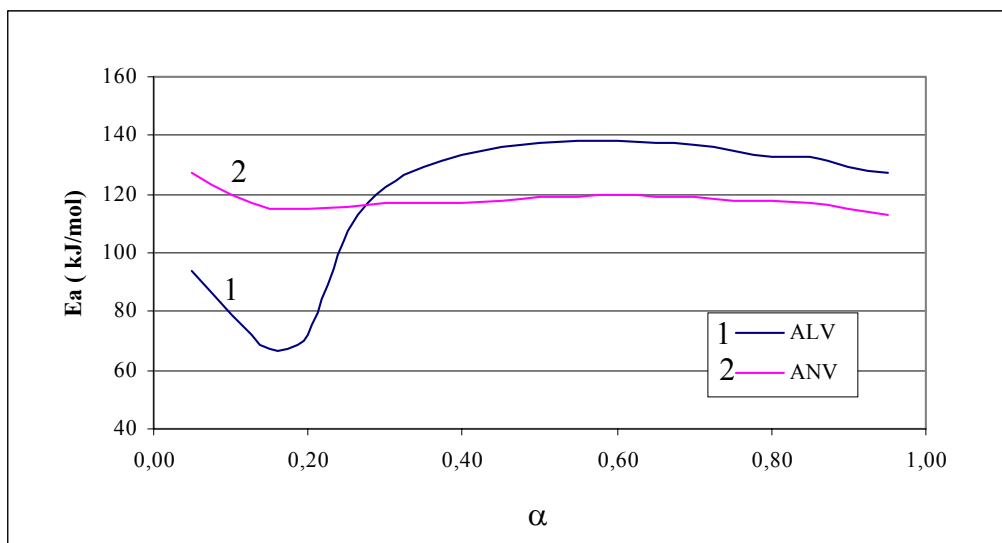


Figura 4.27: Comparação dos valores de E_a x α para a decomposição térmica do PA com os porta-amostras de ALV e ANV

4.3.3 Método Isoconversional não Isotérmico (TG/ALV)

A partir das curvas TG/ALV em várias razões de aquecimento (exemplo na Figura 4.7), foram obtidos os valores do grau de conversão (α_i) da decomposição térmica do PA correspondentes às temperaturas T_i como expresso pela Eq. 4.8 e mostrados na Figura 4.28

$$\alpha_i = \frac{(100 - m_i)}{100}$$

Eq. 4.8

onde

α_i = fração decomposta na temperatura T_i (= grau de conversão)

m_i = massa não decomposta mostrada na curva TG na temperatura T_i

A Tabela 4.28 mostra os valores médios de E_a obtidos como descrito em 4.3.1, sendo que o desvio médio das duplicatas foi igual a ± 5 kJ/mol e a Figura 4.29 mostra o perfil de E_a em função de α . São observados duas regiões distintas, como esperado a partir das curvas TG.

Este perfil é bastante semelhante ao obtido a partir dos dados DSC (Figura 4.24), sendo que os valores de E_a (TG) até $\alpha = 0,6$ (Tabela 4.27) são, em geral, um pouco mais baixos que os E_a (DSC), e mais altos em $\alpha > 0,6$, confirmando o obtido pelo método de deslocamento de pico (Tabelas 4.7 e 4.15)

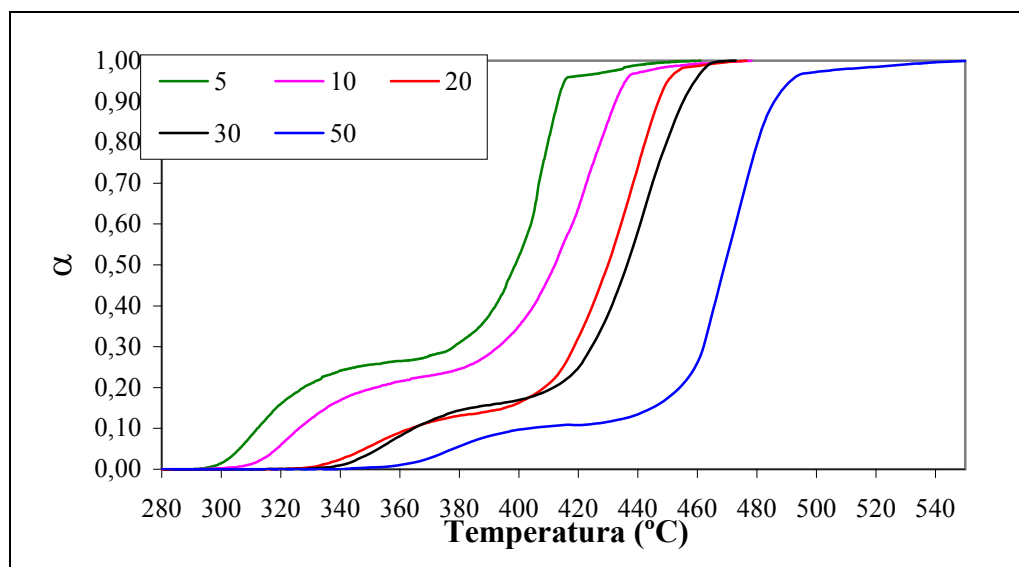


Figura 4.28: Curvas de α x temperatura em várias razões de aquecimento (TG/ALV) para a DT do PA.

Tabela 4.28: Valores médios de E_a em função da conversão α (TG/ALV)

α	E_a^* (kJ/mol)	α	E_a^* (kJ/mol)
0,05	93	0,55	136
0,10	81	0,60	139
0,15	62	0,65	140
0,20	63	0,70	140
0,25	84	0,75	140
0,30	110	0,80	139
0,35	119	0,85	139
0,40	125	0,90	137
0,45	131	0,95	134
0,50	135	-	-

* = Desvio médio = ± 5 (kJ/mol)

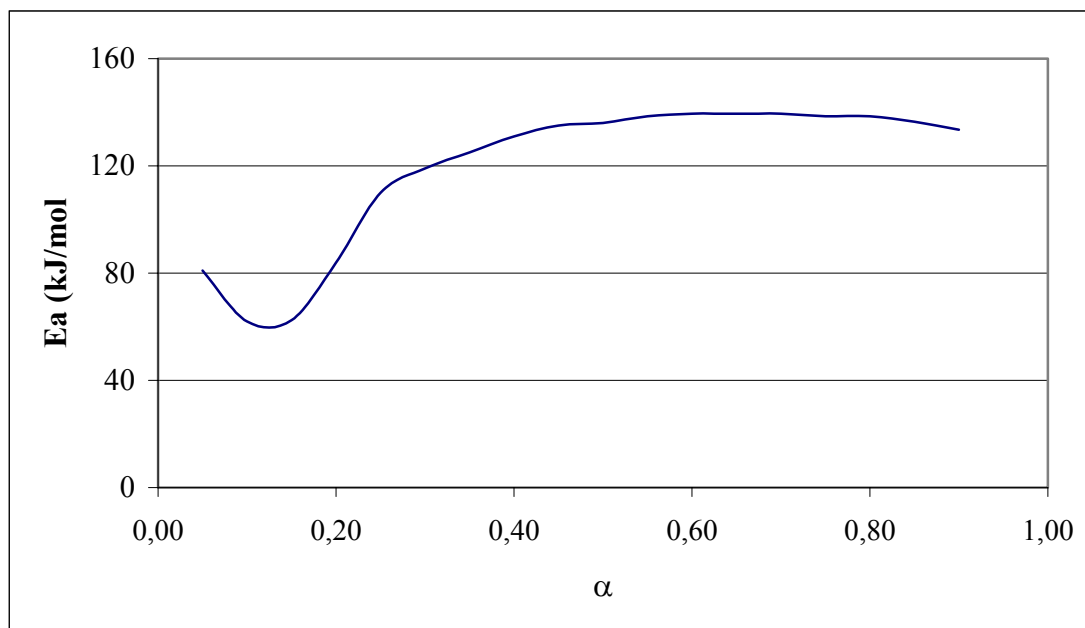


Figura 4.29: Valores de E_a em função do grau de conversão α do PA (TG/ALV)

4.3.4 Método isoconversional isotérmico (TG/ALV)

4.3.4.1 Comparação entre curvas isotérmicas na faixa de 265°C a 430°C

A análise termogravimétrica isotérmica permite seguir uma reação pela perda de massa da amostra sob um longo período numa temperatura especificada.

A Figura 4.30 mostra que quando a temperatura da isoterma é inferior a 300 °C, com porta-amostra ALV (curvas 1 e 2), somente a primeira etapa de perda de massa é observada e a massa não decomposta permanece constante com o tempo concordando com o relatado na literatura^{5,10}

No caso do porta-amostra ALV aberto, a perda de massa, inicialmente, coincidente com as anteriores, é mais intensa e não se estabiliza com o tempo, provavelmente devido à contribuição da sublimação. Efeito semelhante foi obtido por Vyazovkin¹ sendo que a

decomposição era total mesmo em temperaturas entre 265 e 280 °C. O efeito aceleratório observado com o porta-amostra de Pt (Figura 4.1, curva 1) é confirmado na Figura 4.30 (curva 5) onde a perda de massa é mais acentuada, mesmo em temperatura mais baixa que com ALV. Esta inversão de temperatura pode ser explicada pelo efeito catalítico da Pt²⁷.

Nas isotermas superiores a 300 °C, em porta-amostras ALV com alívio de pressão, são observadas as duas etapas de perda de massa e a decomposição é total (curvas 6 e 8), enquanto que com o porta-amostra aberto (curvas 7 e 9) a perda de massa é contínua, como já mostrado na Figura 4.1 (curva 7).

Em face dos resultados obtidos, os dados isotérmicos foram separados em dois grupos (265 – 310) e (310 – 365) °C para aplicação do método isoconversional para o cálculo da E_a .

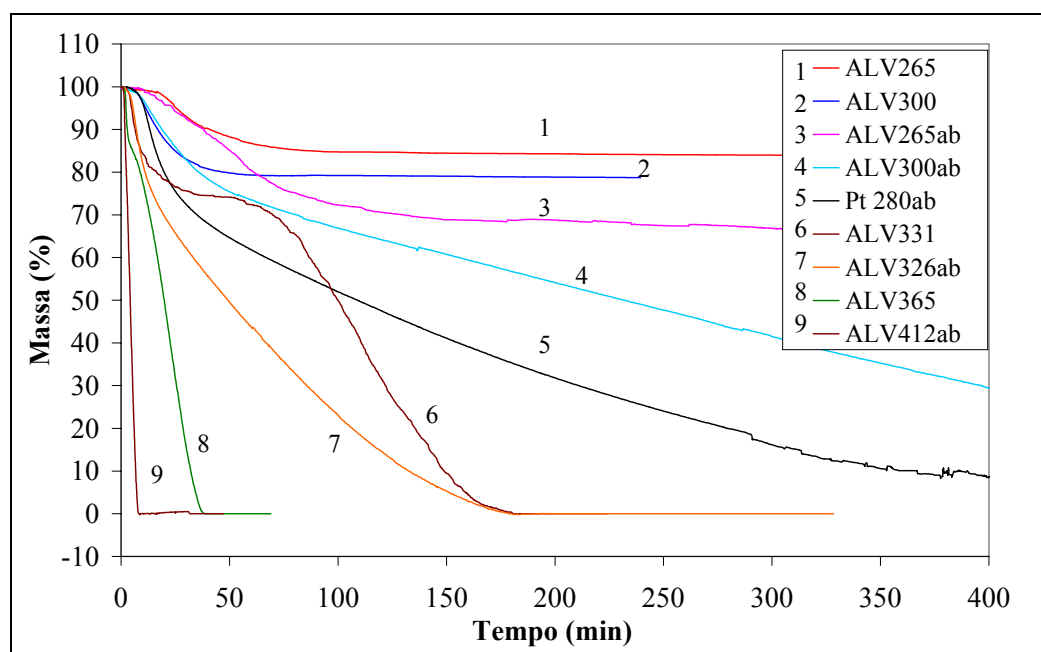


Figura 4.30: Comparação entre curvas TG isotérmicas em porta-amostras abertos e com alívio de pressão

4.3.4.2 Determinação de E_a pelo método isoconversional usando dados obtidos por TG isotérmica (265 – 310) °C

A Figura 4.31 mostra as curvas obtidas pela análise TG/ALV isotérmica, porta-amostra com alívio de pressão. Devido à dificuldade experimental em fixar exatamente a temperatura, não foram obtidas duplicatas em todos os casos. Foram, então, utilizados os valores reais de temperatura observados.

A decomposição a baixa temperatura ocorreu numa única etapa aproximadamente até 70 min, praticamente, estabilizando em seguida, embora, acima de 300 °C o comportamento da decomposição tenha sido aleatório, ora com resíduo constante, ora com perda mínima mas, contínua.

A partir dos dados de massa x tempo obtidos da Figura 4.31, foi calculado o grau de conversão α_i pela Eq. 4.8. A Tabela 4.29, na qual a decomposição α_{\square} foi fixada em intervalos de 0,005 até 0,145 em função do tempo para as sete isotermas é representada na Figura 4.32.

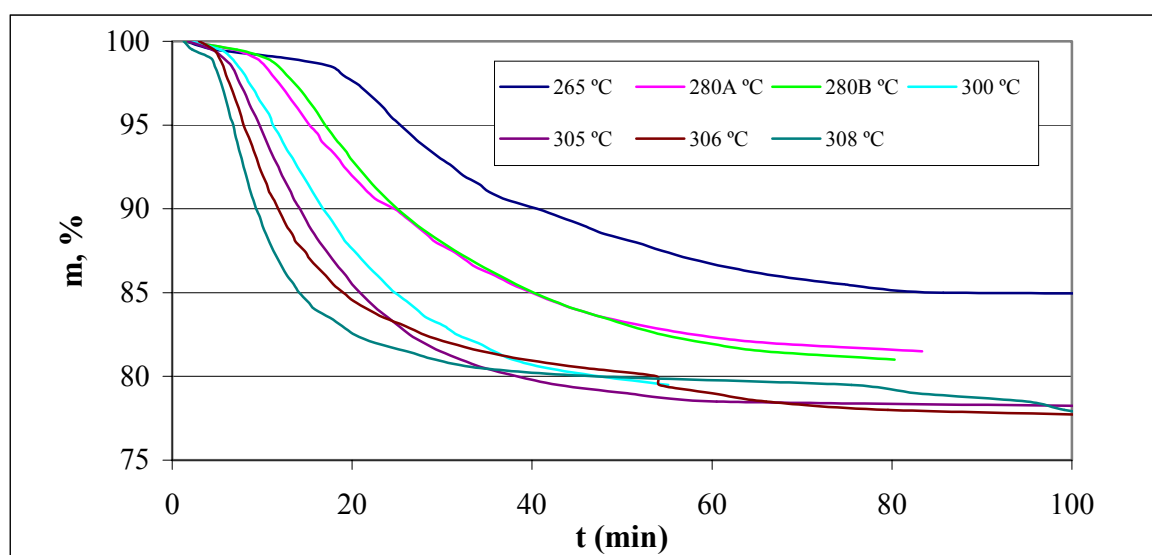


Figura 4.31: Curvas m x t nas temperaturas entre 265 e 308 °C

Tabela 4.29: α x t (min) para as isotermas 265, 280A, 280B, 300, 305, 306 e 308 °C

α	265 t (min)	280A t (min)	280B t (min)	300 t (min)	305 t (min)	306 t (min)	308 t (min)
0,005	4,8	6,8	7,2	5,3	4,4	4,6	2,2
0,010	12,5	9,2	10,4	6,6	5,7	5,2	4,3
0,015	17,6	10,3	11,8	7,3	6,6	5,7	4,7
0,020	19,0	11,1	12,7	8,1	7,1	6,0	5,1
0,025	20,5	11,9	13,6	8,6	7,5	6,4	5,4
0,030	21,6	12,6	14,4	9,2	8,0	6,7	5,7
0,035	22,6	13,2	15,1	9,7	8,4	7,0	6,0
0,040	23,6	13,9	15,8	10,3	8,8	7,4	6,2
0,045	24,3	14,6	16,4	10,9	9,3	7,7	6,4
0,050	25,4	15,2	17,0	11,2	9,7	7,9	6,8
0,055	26,4	16,1	17,7	11,8	10,1	8,3	7,0
0,060	27,4	16,6	18,4	12,3	10,5	8,7	7,2
0,065	28,6	17,6	19,2	12,8	10,9	9,0	7,4
0,070	29,8	18,4	19,8	13,4	11,3	9,4	7,7
0,075	31,2	19,1	20,6	13,9	11,8	9,7	7,9
0,080	32,4	19,9	21,4	14,5	12,2	10,1	8,2
0,085	34,1	20,9	22,2	15,1	12,7	10,5	8,5
0,090	35,3	21,7	23,1	15,6	13,2	10,8	8,7
0,095	37,4	22,8	24,0	16,2	13,6	11,3	9,0
0,100	40,6	24,7	25,0	16,8	14,2	11,8	9,3
0,105	43,1	25,9	26,1	17,5	14,7	12,2	9,7
0,110	45,8	27,1	27,3	18,1	15,2	12,7	10,0
0,115	48,1	28,2	28,6	18,7	15,8	13,3	10,4
0,120	51,6	29,3	30,0	19,3	16,4	13,8	10,8
0,125	54,4	31,1	31,4	20,2	17,1	14,7	11,2
0,130	57,7	32,4	33,0	21,0	17,8	15,3	11,7
0,135	61,8	33,8	34,6	21,9	18,5	16,1	12,2
0,140	67,0	35,9	36,4	22,8	19,3	17,1	12,8
0,145	74,7	37,7	38,2	23,8	20,0	17,9	13,5

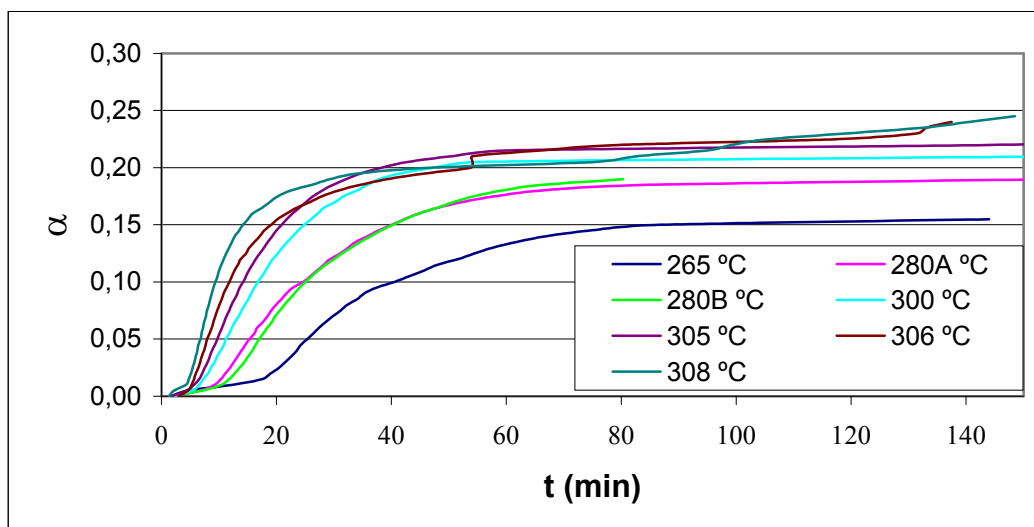


Figura 4.32: Curvas de α x t (min) para as isotermas de 265 e 308 °C

Os dados da Tabela 4.29 foram utilizados, como descrito em 2.7.3.1, para obtenção dos coeficientes angulares das retas $\ln t_{\alpha,i} \times 1/T_{\alpha,i}$, de forma que os valores de E_a para vários α_i foram calculados pela Eq. 4.9 e estão na Tabela 4.30 e Figura 4.33

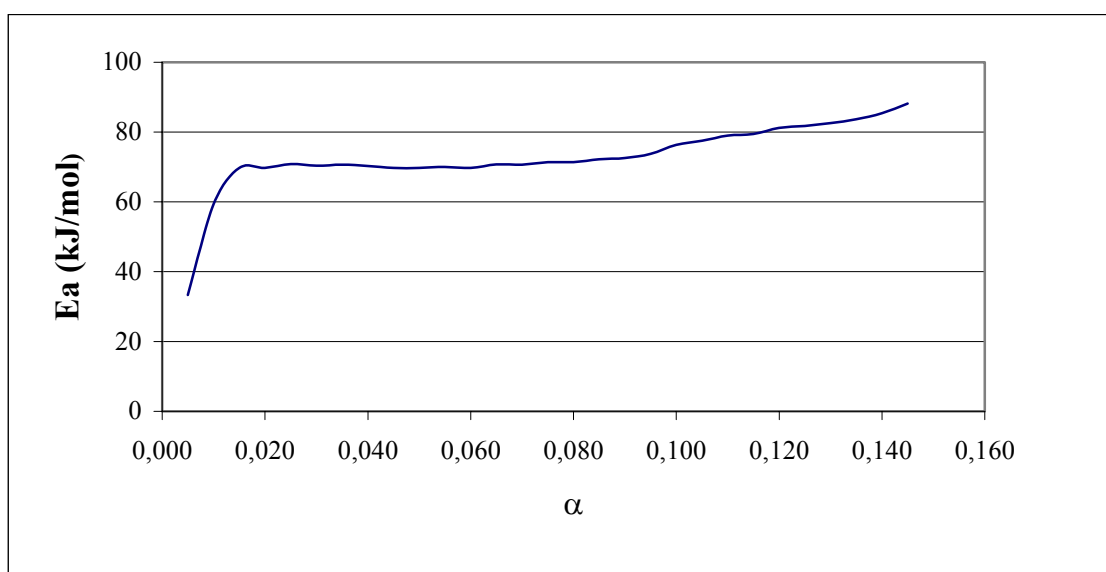
$$E_{\alpha,i} = 1000R \left[d \ln t_{\alpha,i} / d \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{Eq.4.9}$$

O cálculo de E_a foi realizado somente até $\alpha = 0,145$, pois nem todas as isotermas atingiram conversões mais altas.

Os valores de E_a obtidos isotermicamente estão na faixa dos obtidos na primeira região pelo método isoconversional não-isotérmico (Tabelas 4.26 e 4.28) e, embora, com tendência contrária os valores médios nos dois casos são muito próximos (75 ± 7 e 80 ± 16 kJ/mol), respectivamente. O valor de E_a em $\alpha = 0,005$ foi desprezado pois R^2 foi menor que 0,4. Estes valores são compatíveis com os encontrados por Burnham³⁸ e por Opferman³⁸, nesta faixa de conversão, utilizando outros métodos de análise.

Tabela 4.30: Os valores de $\alpha \times E_a$

α	E_a (kJ/mol)	α	E_a (kJ/mol)
0,005	33,0	0,080	71,0
0,010	59,5	0,085	72,2
0,015	69,7	0,090	72,6
0,020	69,7	0,095	73,7
0,025	70,8	0,100	76,3
0,030	70,4	0,105	77,5
0,035	70,6	0,110	79
0,040	70,3	0,115	79,4
0,045	69,7	0,120	81,2
0,050	69,8	0,125	81,7
0,055	70,0	0,130	82,6
0,060	69,7	0,135	83,7
0,065	70,7	0,140	85,4
0,070	70,7	0,145	88,2
0,075	71,3	-	-

Figura 4.33: Curva da distribuição de E_a em função de α

4.3.4.3 Determinação de E_a pelo método isoconversional usando dados obtidos por TG isotérmica (310 – 370) °C

A Figura 4.34 mostra as isotermas obtidas para a decomposição térmica do PA entre 316 e 365 °C em porta-amostra ALV com alívio de pressão. Em todos a perda de massa ocorre em duas etapas, após um período de indução, e é total. Uma vez que a temperatura das isotermas é superior a 300°C, a primeira etapa ocorre de forma bem rápida, embora, ainda proporcional à temperatura da isoterma. O efeito sobre a segunda etapa foi bem mais significativo.

A Figura 4.35 e a Tabela 4.31 mostram os valores de $\alpha_i \times t_i$ obtidos para cada isoterma (Eq. 4.8). Novamente, foram utilizadas todas as curvas obtidas, ao invés da média das duplicatas. Estes dados foram utilizados para o cálculo da E_a como em 4.4.2 e os valores obtidos estão na Tabela 4.32 e Figura 4.36.

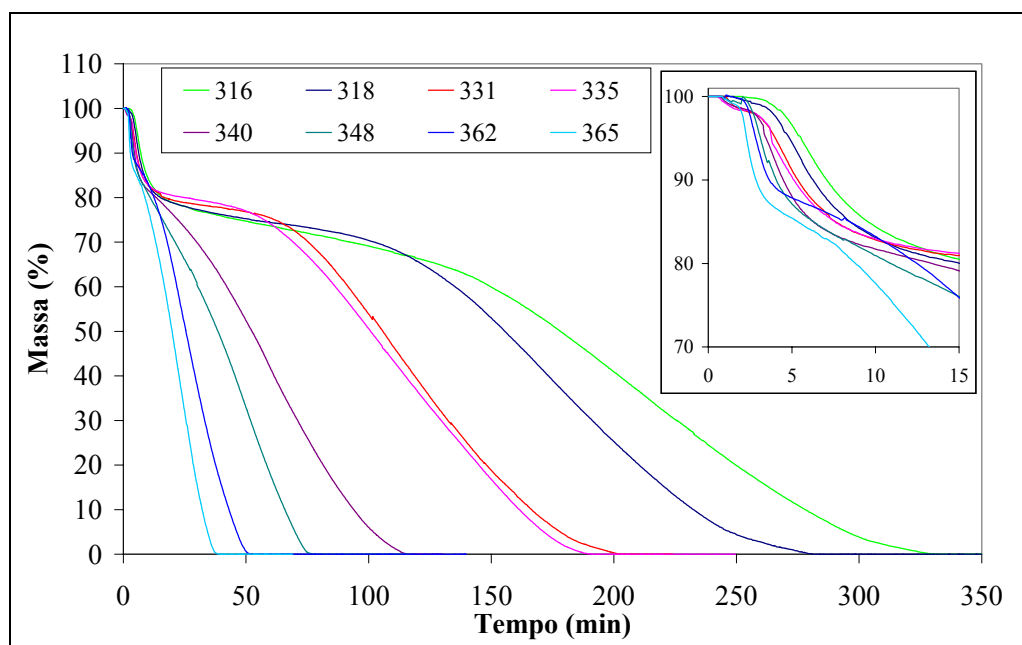


Figura 4.34: Perda de massa do PA sob condição isotérmica na faixa de 316 °C a 365 °C

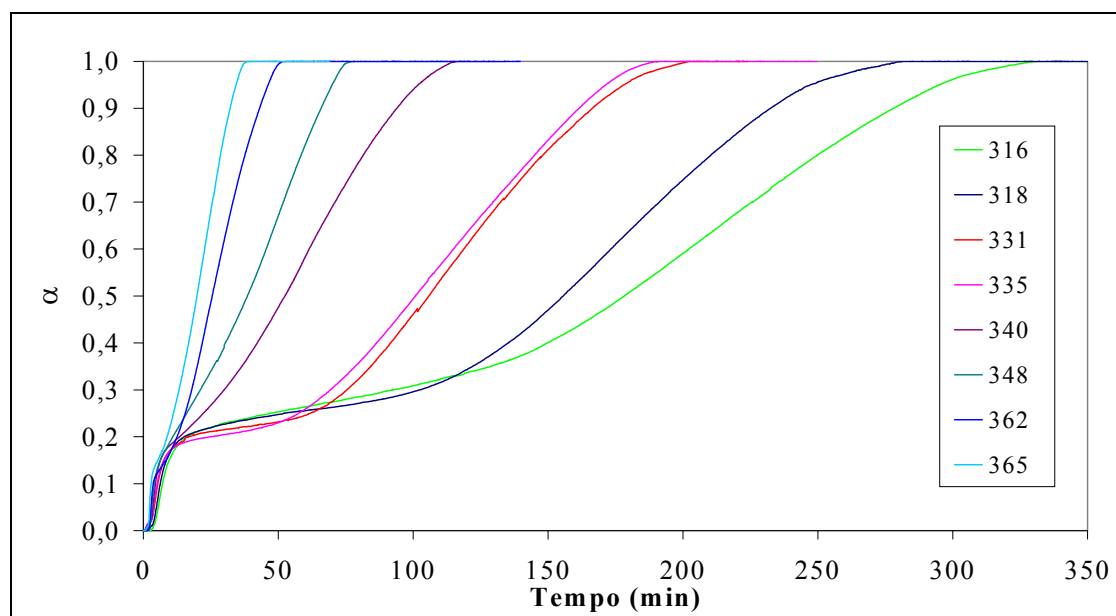


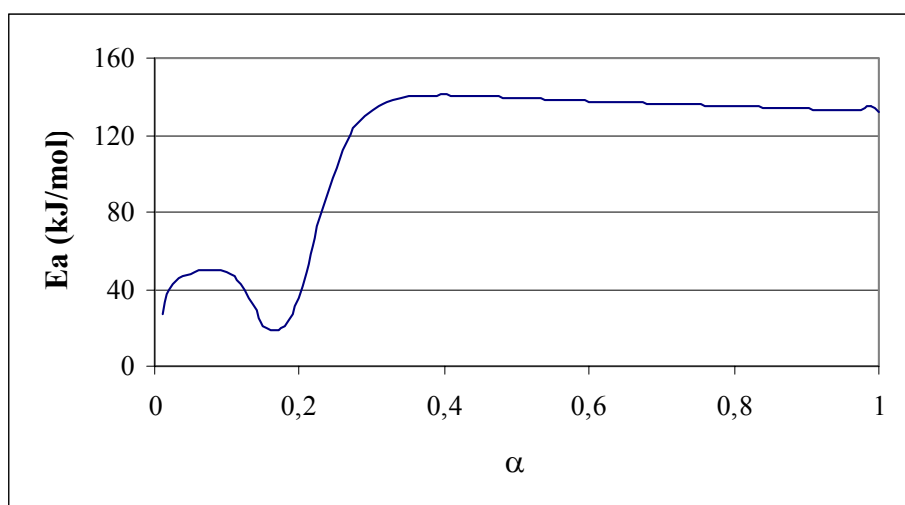
Figura 4.35: Curvas α x t para as isotermas entre 316 e 365 °C

Tabela 4.31: Valores do grau de conversão isotérmica do PA na faixa de 316 °C - 365 °C.

α	316 t (min)	318 t (min)	335 t (min)	331 t (min)	340 t (min)	348 t (min)	362 t (min)	365 t (min)
0	0,01	0,03	0,04	0,04	0,03	0,01	0,03	0,03
0,05	5,55	4,87	4,04	3,79	3,34	3,16	2,83	2,33
0,10	7,10	6,28	5,39	5,14	4,53	4,11	3,68	3,68
0,15	9,60	8,53	7,69	7,64	6,33	6,26	8,48	5,43
0,20	16,25	15,23	16,74	25,24	13,43	11,06	12,48	8,83
0,25	47,90	52,38	61,94	57,99	22,33	16,16	15,53	11,13
0,30	92,50	102,28	75,54	69,39	30,13	21,21	17,93	13,23
0,35	129,40	122,18	84,23	78,79	36,48	26,11	19,93	15,03
0,40	150,10	135,38	91,69	86,59	42,33	30,36	21,88	16,78
0,45	165,30	146,28	98,64	93,94	47,38	34,66	23,63	18,33
0,50	178,20	155,58	105,89	100,99	52,53	38,56	25,53	19,88
0,55	190,50	164,93	112,29	107,89	57,23	42,21	27,43	21,38
0,60	202,20	173,43	118,84	114,99	61,48	45,61	29,33	22,73
0,65	213,80	182,28	125,44	122,34	66,13	48,81	31,18	24,13
0,70	226,10	191,33	132,59	129,64	71,08	52,01	33,18	25,58
0,75	237,80	200,78	140,09	137,39	76,23	55,16	35,28	27,13
0,80	250,10	210,53	148,19	145,04	81,63	58,61	37,68	28,63
0,85	263,50	221,08	156,99	153,04	87,43	62,06	40,28	30,28
0,90	278,40	232,83	166,74	161,64	94,16	65,96	43,08	32,18
0,95	295,20	247,63	178,29	171,69	101,93	70,01	46,23	34,38
1,00	335,00	281,43	201,99	191,09	116,68	78,26	52,88	39,63

Tabela 4.32: Valores de E_a em função de α

α	E_a (kJ/mol)	α	E_a (kJ/mol)
0,05	48	0,55	138
0,10	49	0,60	138
0,15	21	0,65	137
0,20	36	0,70	136
0,25	102	0,75	136
0,30	133	0,80	135
0,35	140	0,85	134
0,40	141	0,90	134
0,45	140	0,95	133
0,50	139	1,00	132

Figura 4.36: Curva de E_a em função de α

Os valores de E_a acima de $\alpha_i = 0,3$ são semelhantes aos obtidos para a segunda etapa pelos métodos anteriores (Tabelas 4.26 e 4.28). Os valores abaixo de $\alpha_i = 0,3$ são muito mais baixos que os obtidos pelos outros métodos. É interessante observar que os fatores de correlação obtidos nesta faixa são inferiores a 0,45. Isto talvez possa ser justificado pelo fato da temperatura da isoterma ser superior à temperatura em que esta etapa se completa, o que não é uma condição adequada ao estudo cinético, pois a decomposição é muito rápida e k

pode não mais seguir o modelo de Arrhenius. As amostras atingiram a temperatura em $\pm 1,5$ min, o que resulta numa razão de aquecimento superior a $170\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, o que também pode afetar o comportamento cinético observado.

4.4 Avaliação dos resultados obtidos

A Figura 4.37 reúne todas as curvas E_a obtidas para a DT do PA, juntamente com os valores de E_a obtidos pelos métodos de deslocamento do máximo do pico (Ozawa), os quais foram posicionados nos valores de α médios correspondentes aos máximos dos respectivos picos. Estes valores sempre foram mais altos que os obtidos pelos métodos isoconversionais.

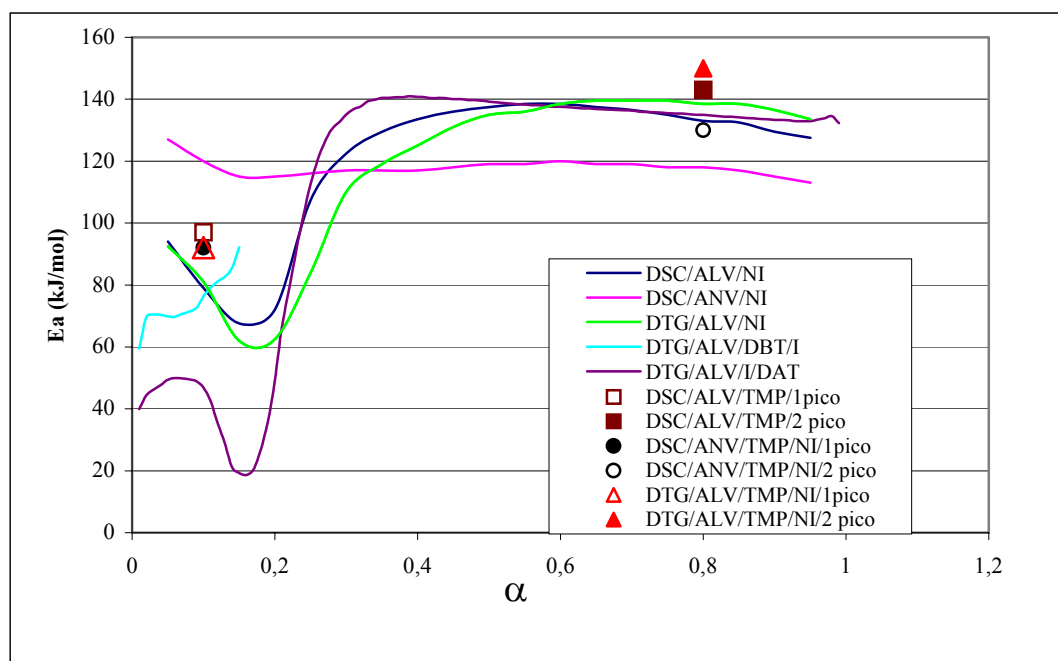


Figura 4.37: Comparação entre as E_a obtidas pelos métodos da temperatura do máximo do pico (TMP) e isoconversional em condições não isotérmicas e isotérmicas.

O ponto de mínimo observado nas curvas E_a x α não-isotérmicas correspondem à região de transição entre as regiões DBT e DAT observadas nas curvas DSC e TG.

Os valores de E_a para $\alpha > 0,3$, são muitos próximos entre si, sendo que a variação com α é pequena, sugerindo um processo mais uniforme.

A aplicação dos métodos Ozawa e Kissinger supõe que as curvas sejam superponíveis, o que ocorreu somente na região de $\alpha > 0,3$. Na região $\alpha < 0,3$, para um mesmo α , processos diferentes podem estar atuando conforme a razão de aquecimento. Por exemplo, (Figura 4.23), $\alpha = 0,15$, a $5^\circ\text{C}/\text{min}$, está na região da DBT e a $50^\circ\text{C}/\text{min}$ já está na região da DAT, enquanto que, nas demais razões de aquecimento, há contribuição das duas. Isto pode resultar num valor mais baixo para E_a nesta região, que não esteja necessariamente ligado a alteração de mecanismo de reação.

Por outro lado, com os dados isoconversionais isotérmicos ($265-308^\circ\text{C}$), Figura 4.32, somente a DBT foi considerada e mostra tendência inversa. O perfil de E_a sugere que a reação conforme avança, torna-se mais difícil (E_a aumenta) o que pode ser devido à ocorrência da adsorção dos gases produzidos na superfície do PA^{1,19}.

Na condição não-isotérmica o perfil mostra que a reação torna-se mais fácil (E_a diminui) conforme avança. Neste caso, a temperatura também está aumentando, o que dificultaria a adsorção dos gases, permitindo o avanço da reação.

Após terminar a primeira etapa, a E_a aumenta bruscamente até ser atingida a energia necessária para vencer a barreira energética da DAT.

Vyazovkin e Wight¹ atribuíram a diferença entre as E_a obtidas para a segunda etapa nas condições isotérmica e não-isotérmica à presença da sublimação. A Figura 4.37 mostra que valores de E_a praticamente iguais foram obtidos nas duas condições, sugerindo que as condições utilizadas foram eficientes em suprimir a sublimação.

5 CONCLUSÃO

A decomposição térmica do perclorato de amônio trimodal nacional foi avaliada por meio das técnicas DSC e TG, em condições não-isotérmicas e isotérmicas, com diferentes porta-amostras.

Auto-aquecimento das amostras não foi observado, independente da massa (1,3-5,0 mg) ou razão de aquecimento (5-50 °C/min) utilizadas. Nesta dissertação foram usadas razões de aquecimento mais altas para simular a condição real a que o material seria exposto durante a ignição.

A utilização de porta-amostras fechados, mas com alívio de pressão (tampa perfurada), minimizou a ocorrência de sublimação evidenciado pela prevalência de processos exotérmicos.

As técnicas DSC e TG forneceram resultados similares de E_a e Z para a decomposição do PA trimodal nacional.

Os métodos de Ozawa e de Kissinger do deslocamento da temperatura do máximo do pico de reação para os dados obtidos da decomposição térmica do PA são equivalentes quando aplicados ao mesmo conjunto de dados. Os resultados de E_a foram obtidos a partir dos valores médios de temperaturas. Se forem considerados os desvios médios experimentais observados, a variação máxima obtida em E_a é de ± 1 % para a primeira exoterma e ± 2 % para a segunda exoterma, independente da técnica ou porta-amostra utilizado.

Foram obtidos, para a primeira e segunda regiões de decomposição, respectivamente, os seguintes valores de E_a : (97 \pm 1) e (143 \pm 3) kJ/mol (DSC/ALV), (93 \pm 1) e (149 \pm 3) kJ/mol (TG/ALV), (92 \pm 1) e (130 \pm 3) kJ/mol (DSC/ANV), enquanto que a magnitude do valor de Z permaneceu na ordem de 10^8 min^{-1} e 10^{10} min^{-1} , independente do porta-amostra.

Estes valores são compatíveis com os fornecidos por Pai Verneker e colaboradores^{14,28} (98 kJ/mol para a primeira exoterma) e Vyazovkin e Wight¹ (130 kJ/mol para a segunda exoterma).

A obtenção de valores de E_a mais baixos com a utilização de porta-amostra de alumínio anodizado (ANV) fortaleceu a hipótese de que o aumento da área pela porosidade existente no porta-amostra anodizado devido à presença do óxido de alumínio estaria promovendo a retenção dos gases formados na reação térmica do PA, facilitando a reação, concordando com o observado por Santacesaria⁴⁹.

Considerando ser a média entre os valores de E_a válida para o processo da decomposição como um todo, os valores obtidos nesta dissertação (120 kJ/mol, DSC/ALV e 118 kJ/mol, DTG/ALV) são coerentes com os resultados obtidos no projeto ICTAC, (116±10) kJ/mol, sendo os valores de Z obtidos da mesma ordem de grandeza³⁸. Isto mostra que a utilização de PA trimodal não alterou o comportamento do PA.

A aplicação do método isoconversional permitiu a obtenção da variação de E_a com o avanço da reação.

O desvio médio global obtido em condições não-isotérmicas variou entre ±5 e ±7 kJ/mol (<8%), menor que o esperado a partir da estimativa realizada por Vyazovkin e Wight⁵²(±17%) com cinco razões de aquecimento, o que sugere uma boa repetitividade.

No caso do porta-amostras ALV, podem ser observados duas regiões principais no perfil de E_a , coincidentes com os dois picos observados nas curvas DSC e TG/DTG, sendo que o ponto de mínimo corresponde à região de transição entre as regiões DBT e DAT. Os valores de E_a são próximos aos obtidos pelos métodos Ozawa e Kissinger, sendo que os valores de E_a (TG) são, em geral, um pouco mais baixos que os E_a (DSC), até $\alpha = 0,6$, e mais altos em $\alpha > 0,6$.

No caso do porta-amostra anodizado, resultou num processo com E_a praticamente, constante e em geral, mais baixa do que com o porta-amostra não anodizado, com valor médio de (111±3) kJ/mol. O perfil de E_a obtido sugere que em conversões mais baixas o mecanismo de DT do PA deva ser um pouco diferente do que em conversões mais altas.

Em condições isotérmicas com temperatura inferior a 300 °C, somente a primeira etapa de perda de massa foi observada e a massa não decomposta permaneceu constante com o tempo concordando com o relatado na literatura^{5,10} No caso de porta-amostra ALV aberto, a perda de massa foi mais intensa e não se estabilizou com o tempo, provavelmente devido à contribuição da sublimação. O efeito aceleratório observado com o porta-amostra de Pt foi confirmado, pois a perda de massa foi mais acentuada do que com ALV, mesmo em temperatura mais baixa.

Os valores de E_a obtidos isotermicamente, em temperaturas abaixo de 300 °C (ALV), estão na faixa dos obtidos na primeira região pelo método isoconversional não-isotérmico e, embora, com tendência contrária, os valores médios nos dois casos são muito próximos entre si (75 ± 7 e 80 ± 16 kJ/mol, respectivamente) e compatíveis com os dados da literatura³⁸ [(72 ± 21) kJ mol e para o isotérmico e ($79,4 \pm 0,4$) kJ/mol) para não-isotérmico].

Nas isotermas superiores a 300 °C, com o porta-amostra ALV aberto, a perda de massa é contínua, enquanto que em porta-amostras com alívio de pressão, são observadas as duas etapas de perda de massa e a decomposição é total, confirmando a supressão da sublimação. Os valores de E_a acima de $\alpha_i = 0,3$ são semelhantes aos obtidos para a segunda etapa pelos métodos anteriores, enquanto que os valores abaixo de $\alpha_i = 0,3$ são muito mais baixos que os obtidos pelos outros métodos, o que pode ser justificado pela alta velocidade da decomposição nesta faixa.

Quando são comparados os vários métodos e técnicas, pode ser observado que os valores de E_a obtidos com ALV com alívio de pressão, em condições de $\alpha > 0,3$, são muitos próximos entre si, sendo que a variação com α é pequena, sugerindo um processo mais uniforme, pouco afetado pelas variações de obtenção e tratamento dos dados experimentais.

Na região $\alpha < 0,3$, para um mesmo α , processos diferentes podem estar atuando conforme a razão de aquecimento, o que pode resultar num valor mais baixo para E_a nesta região, que não esteja necessariamente ligado a alteração de mecanismo de reação.

O perfil de E_a em $\alpha < 0,3$, condição isotérmica, sugere que conforme avança, a reação de decomposição do perclorato de amônio torna-se mais difícil (E_a aumenta) o que pode ser devido à ocorrência da adsorção dos gases produzidos^{1,19}.

Na condição não-isotérmica, o perfil de E_a em $\alpha < 0,3$, mostra que conforme avança, a reação torna-se mais fácil (E_a diminui). Neste caso, a temperatura também está aumentando, o que dificultaria a adsorção dos gases, permitindo o avanço da reação.

Após terminar a primeira etapa, a E_a aumenta bruscamente até ser atingida a energia necessária para vencer a barreira energética da DAT ($\alpha > 0,3$).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar estudos da decomposição térmica do PA em pressões acima da pressão atmosférica para avaliar a dependência de E_a com a pressão.
- Avaliar o efeito de outras granulometrias sobre a decomposição térmica do PA.
- Estudar a decomposição de propelente a base de PA em baixas razões de aquecimento
- Estudar o envelhecimento do propelente por DSC e TG.
- Estudar o PA poroso (após a primeira etapa de decomposição)
- Desenvolver metodologias (por cromatografia a gás, ou técnicas espectrométricas) para determinar a composição dos gases provenientes da decomposição do PA.

7 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

IX ENCITA, “Efeito do tipo de porta-amostra, massa e da razão de aquecimento sobre a decomposição de perclorato de amônio por DSC e TG”; Iha, K.; Lourenço, V.L.; Azevedo, M.F.P.; Pires, D.C.; ITA – São José dos Campos; Outubro 2003.

IV Congresso Brasileiro e 2º Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria; “Estudo Cinético de Perclorato de Amônio Nacional por DSC e TG”; Pires, D.C.; Iha, K.; Lourenço, V.L.; Azevedo, M.F.P.; David, L.H.; 11 a 14 abril 2004 – Poços de Caldas – MG.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Kinetics of thermal decomposition of cubic ammonium perchlorate. **Chemistry of Materials**, Washington, v. II, n. 11, p. 3386-3393, 1999.
2. SCHUMACHER, J. C. **Perchlorates their properties, manufacture and uses**. New York: Reinhold Publishing, 1960.
3. BRANCO, R. C. F. **Estudo sistemático da combustão de sistemas à base de perclorato de amônio, pressão atmosférica**. 1985. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1985.
4. WENOGRAD, J.; SHINNAR, R. Combustion of ammonium perchlorate: some negative conclusions. **AIAA Journal**, New York, v.6, n.5, p.964-966, 1968.
5. JACOBS, P.W. M.; WHITEHEAD, H. M. Decomposition and combustion of ammonium perchlorate. **Chemistry and Industry Review**, Canadá, v.69, p. 551-590, 1969.
6. AGOSTINI, M. S. **Relatório de Estágio**, São José dos Campos: IAE/AQI, 1983. (Relatório Interno nº 043-EDQ/83).
7. WEAST, R.C. (ed.) **Hanbook of chemistry and physics**. 50 ed. Cleveland: The Chemical Rubber, 1969.
8. CHAIKEN, R. F.; ANDERSEN, W. H. The role of binder in composite propellant combustion. In: NATIONAL MEETING OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 136, 1959. **Meeting...** New Jersey: ACS, 1959.
9. BIRCUMSHAW, L. L.; NEWMAN, B. H. The thermal decomposition of ammonium perchlorate. 1. Introduction, experimental, analysis of gaseous products and thermal decomposition experiments; **Proceedings of the Royal Society**, London, v.A227, p. 115-132, 1954.

10. RAJIC, M.; SUCESKA, M. Study of thermal decomposition kinetics of Low-temperature reaction of ammonium perchlorate by isothermal TG. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 63, p. 375-386, 2001.
11. GALWEY, A. K.; JACOBS, P. W. M. High-temperature thermal decomposition of ammonium perchlorate. In: **Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate**. London: Imperial College, 1958. p.837-844.
12. QUAGLIANO, J. V. **Inorganic Chemistry**. 2ed. New Jersey: Englewood Cliffs, 1958.
13. JACOBS, P. W. M.; RUSSEL-JONES, A. Sublimation of ammonium perchlorate. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 72, n.1, p.202-207, 1968.
14. PAI VERNEKER, V. R. et al. Some observation on sublimação and decomposition of ammonium perchlorate. **Propellants, Explosives**, Weinheim, v.6, p. 158-160, 1981.
15. NORTHAM, G. B.; PELLETT, G.; L.; COFER, W. R. Effects of low-temperature ammonium perchlorate decomposition on the ballistic properties of a CTPB propellant. **AIAA Journal**, New York, v.10, n. 8, p.1068-1072, 1972.
16. MAYCOCK, J. N. e PAI VERNEKER, V. R.; Role of point defects in the thermal decomposition of ammonium perchlorate. **Proceedings of the Royal Society of London**, London, v. A 307, p. 303-315, 1968.
17. SHERMAN, F.; KUSELMAN, I. Stoichiometry and chemical metrology: Karl Fischer reaction. **Accreditation and Quality Assurance**, New York, v. 4, p. 230-234, 1999.
18. DAVIES, J. V.; JACOBS, P. W. M.; RUSSEL-JONES, A. Thermal decomposition of ammonium perchlorate. In: **Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate**. London: Imperial College, 1967. p. 1737-1748.
19. PAI VERNEKER, V. R.; KISHORE, K. Combustion and thermal decomposition characteristics of composite solid propellants. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v.17, p. 73-83, 1976.

20. DEVI, T. G.; KANNAN, M. P.; HEMA, B. Thermal decomposition of cubic ammonium perchlorate: The effect of barium doping. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v.285, p. 269-176, 1996.
21. IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 26, n. 121, p.17-24, jan., 1980.
22. SAMMONS, G. D. Application of differential scanning calorimetry to the study of solid propellant decomposition. In: ICRPG COMBUSTION CONFERENCE, 3, 1966, Flórida. **Conference...** Flórida: CPIA, 1966. p. 75-83. (CPIA Publication n. 138).
23. GORDON, S.; CAMPBELL, C. Differential thermal analysis of inorganic compounds: Nitrates and perchlorates of the alkali and alkaline earth groups and their subgroups. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 27, n. 7, p. 1102-1109, jul., 1955.
24. STONE, R. L. Differential thermal analysis by the dynamic gas technique. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 32, n.12, p. 1582-1588, nov., 1960.
25. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 698**: Standard test method for arrhenius kinetic constant for thermally unstable materials. Philadelphia, 1999.
26. SANTACESARIA, E.; GIUFFRÈ, L.; FUSI, G. Decomposizione termica del perclorato di ammonio. **La Rivista dei Combustili**, Italie, v. XXV, fasc. 9, p. 376-386, 1971.
27. MORISAKI, S. E KOMAMIYA, K. Differential thermal analysis and thermogravimetry of ammonium perchlorate at pressures up to 51 atm. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v.12, p. 239-251, 1975.
28. KISHORE, K. et al. Differential scanning calorimetric studies on ammonium perchlorate. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v.13, p.277-292, 1975.

29. SANTACESARIA, E.; CARRÀ, S. Kinetics of ammonium perchlorate decomposition. **Reaction Kinetics and Catalysis Letter**, Basel, v. 5, n. 3, p. 317-324, 1976.
30. PAI VERNEKER, V. R. E RAJALEKSHMI, V. K. Thermal decomposition studies on ammonium perchlorate: polybutadiene composite propellant. **Combustion Science and Technology**, New York, v. 17, p. 99 – 104, 1977.
31. LEU, AN-LU; YEH, TSAO-FA. Thermal characteristics of residual ammonium perchlorate and the roles of same in the burning of solid propellant. In: INTERNACIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 22, 1991, Karlsruhe. **Conference...** Karlsruhe: ICT, 1991, p. 51-1-51-12.
32. DIMARANAN, L. F.; LEE, I. ; HUDSON, F. E. Thermal response and parametric analysis of aluminized AP/HTPB based propellants with varying composition In: INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT, 27, 1996, Karlsruhe. **Conference...** Karlsruhe: ICT, 1996. p. 11-1-11-14.
33. RAJENDRAN, A. G.; KARTHA, C. B.; BABU, V. V. Influence of specific surface area of aluminium powder on the reactivity of aluminium/ammonium perchlorate composition. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, Weinheim, v. 22, p. 226-232, 1997.
34. AL-HARTHI, A.; WILLIAMS, A. Effect of fuel binder and oxidiser particle diameter on the combustion of ammonium perchlorate based propellants. **Fuel**, London, v. 77, n. 13, p. 1451-1468, 1998.
35. ROCCO, J.A.F.F. et al. Estudo termoanalítico de um propelente sólido tipo “composite” com baixa emissão de fumaça. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 3, 2002, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: ABRATEC, 2002.

36. OZAWA, T. Thermal analysis: review and prospect. **Thermochemica ACTA**, Amsterdam, v. 355, p. 35-42, 2000.
37. PINHEIRO, G. F. M. **Decomposição térmica de explosivos**. 178 f. 2003. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.
38. BROWN, M. E. et all. Computational aspects of kinet analysis. Part A: The ICTAC kinetics project-data, methods and results. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 355, p. 125-143, 2000.
39. VYAZOVKIN, S. Computacional aspects of kinetic analysis. Part C: The ICTAC-kinetics project-the light at the end of the tunnel. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 355, p. 155-163, 2000.
40. ROCCO, J. A. F.F. et all. Determinação da energia de ativação da decomposição térmica de um propelente sólido de tipo “composite” por DSC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 3, 2002, Poços de Caldas. **Anais...** Poços de Caldas: ABRATEC, 2002.
41. OZAWA, T. A new method of analyzing TG data. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, nov.,1965.
42. KISSINGER, H.E. Variation of peak temperature with heating rate in chifferential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Washington, v. 57, n. 4, p. 217-221, 1956.
43. KISSINGER, H.E. Reaction kinetic in diffrential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 29, n. 11,1957.
44. OZAWA, T. Kinetic Analysis of derivative curves in thermal analysis of derivative mal analysis. **Journal of Thermal Analysis**, London, v. 2, p. 301-324, 1970.

45. FLYNN, J. H. Early papers by Takeo Ozawa and their continuing relevance. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 282/283, p. 35-42, 1996.
46. DEPARTMENTS OF THE ARMY, THE NAVY, AND THE AIR FORCE. Military Specification. **MIL-A-192B**: Ammonium perchlorate, technical. US, 1990.
47. ROMÃO, B.M.V. **Determinação de umidade pelo titulador Karl Fischer**. São José dos Campos: IAE/AQI, 2003. (Procedimento Interno: CAQ/ME/AP/20-04).
48. MENACHEM, C.; GOLODNISKY, D.; PELED, E. Effect of mild oxidation of natural graphite (NG7) on anode electrolyte thermal reactions. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 5, p. 81-87, 2001.
49. SANTACESARIA, E.; MORINI, A.; CARRÀ, S. Thermal decomposition of ammonium perchlorate in the presence of cuprous and cupric oxides. **Chimica e L'Industria**, Milano, v. 57, n. 8, p. 515-519, ago., 1975.
50. WENDLANDT, W. W.M. **Thermal methods of analysis**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1974 (A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications, v. 19).
51. VYAZARKIN, S.; WIGHT, C.A. **Model free kinetics analysis of thermal decomposition of ammonium perchlorate**. TA user com-mettler-toled GmbH analytical – TA usercom 7.1998. Disponível em: <http://www.user.chollian.net/~jpk3/fascienc/applist2/moframpe.htm/>> Acesso em: 03/11/2004.
52. VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C.A. Estimating realistic confidence intervals for the activation energy determined from thermanalytical measurements. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 72, p. 3171-3175, 2000.

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TM	2. DATA 30 de novembro de 2004	3. DOCUMENTO N° CTA/ITA-IEF/TM-015/2004	4. N° DE PÁGINAS 145
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Estudo cinético do perclorato de amônio por calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria			
6. AUTOR(ES): Darci Côrtes Pires			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ensino Fundamental – ITA/IEF			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Decomposição térmica do perclorato de amônio; Cinética do estado sólido; Calorimetria exploratória diferencial; Termogravimetria; Análise térmica; Método do deslocamento da temperatura do máximo do pico; Método isoconversional			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Percloratos de amônio; Decomposição térmica; Cinética das reações; Física do estado sólido; Medidas de calor; Termogravimetria; Análise térmica; Química			
10. APRESENTAÇÃO:		X Nacional	
Internacional			
ITA, São José dos Campos, 2004, 145 páginas			
11. RESUMO Foi realizado o estudo cinético da decomposição do perclorato de amônio nacional em composição trimodal. Foram utilizadas as técnicas DSC e TG, em condições isotérmicas e não-isotérmicas e aplicados os métodos de deslocamento da temperatura do máximo do pico (Ozawa e Kissinger) e o método isoconversional. Após a seleção do tamanho de amostra, do tipo de porta-amostra e razão de aquecimento, foram obtidos dados da reação de decomposição térmica do estado sólido do PA por DSC e TG para avaliação da energia de ativação. Para uma maior precisão dos resultados foram usadas massas pequenas na faixa de 1,3 mg, para evitar auto-aquecimento das reações muito exotérmica e problema com transferência de calor junto à amostra. Foi possível minimizar a sublimação ao usar porta-amostra fechado com alívio de pressão. Os ensaios mostraram que a decomposição do PA ocorrem em duas etapas. Em porta-amostra de Al a separação dos dois picos foi a mais nítida, mostrando ser o melhor porta-amostra para estudar a decomposição térmica do PA. Quando o ensaio foi realizado em porta-amostra de Al anodizado estes dois picos ficaram sobrepostos transformando o processo, praticamente, em etapa única. Usando o método de deslocamento da temperatura do máximo do pico, os resultados médios calculados para os dois picos em cada porta-amostra e as duas técnicas (DSC/ALV, DSC/ANV e DTG/ALV) foram 120±3, 111±3 e 121±3 kJ/mol os quais estão compatíveis com os resultados da literatura. A análise cinética usando método isoconversional de dados provenientes das técnicas DSC e TG em porta-amostra (ALV) forneceu resultados similares, indicando que estas técnicas, para este cálculo específico respondem a uma mesma distribuição de E _a em função do grau de avanço da reação, sugerindo seguirem o mesmo mecanismo, sendo equivalentes. A E _a obtida foi próxima à obtida pelo método de deslocamento do pico, com a vantagem de fornecer o perfil de distribuição de E _a ao longo da reação.			
12. GRAU DE SIGILO: (X) OSTENSIVO () RESERVADO () CONFIDENCIAL () SECRETO			