

**Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Aeronáutica, na Área de Física e Química dos Materiais Aeroespaciais.**

**Jony Andrade**

**DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS PARA  
PROPELENTES BASE SIMPLES E BASE DUPLA**

**Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados**



**Koshun Iha**

**Orientador**

**Prof. Homero Santiago Maciel**

**Pró-Reitor da Pós-Graduação e Pesquisa**

**Campo Montenegro**

**São José dos Campos, SP-Brasil**

**2006**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

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

Andrade, Jony

Determinação dos Parâmetros Cinéticos para Propelentes Base Simples e Base Dupla / Jony Andrade.  
São José dos Campos, 2006.

104f.

Tese de mestrado – Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Física e Química dos Materiais Aeroespaciais.  
Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2006. Orientadores: Prof. Dr. Koshun Iha.

1. Cinética1. 2. Propelente base simples e base dupla2. 3. Parâmetros Cinéticos3. I. Centro Técnico Aeroespacial. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. Divisão de Ensino Fundamental. II.Título

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

ANDRADE, Jony. Determinação dos Parâmetros Cinéticos para Propelentes Base simples e Base Dupla. 2006. 104. Tese de mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Jony Andrade

TÍTULO DO TRABALHO: Determinação dos Parâmetros Cinéticos de para Propelentes Base Simples e Base dupla.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2006

**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 a sua autorização (do autor).**

---

Jony Andrade

Rua Arujá, 22, Vila Lúcia, CEP: 08550-000, Poá-SP

# **DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS PARA PROPELENTES BASE SIMPLES E BASE DUPLA**

**JONY ANDRADE**

Composição da Banca Examinadora:

Elizabeth Yoshie Kawachi, Prof <sup>a</sup> . Dr <sup>a</sup> .	Presidente - ITA
Koshun Iha, Prof. Dr.	Orientador (ITA)
Carlos Moura Neto, Prof. Dr.	(ITA)
Paulo Celso Isolani, Prof. Dr.	(IQ-USP)

**ITA**

## DEDICATÓRIA

À minha esposa, Rosana.

Aos meus filhos, Leonardo e Gustavo.

À minha mãe, Evangelina.

E em memória ao meu Pai, Carlos F. Andrade.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder a luz de todos os dias.

À Leila Cristina Magalhães, pelo futuro ao qual me proporcionou.

Ao meu orientador, Dr. Koshun Iha, pela compreensão e amizade.

À Dra. Glaci Pinheiro, pela confiança, incentivo e orientação.

À toda equipe do Laboratório de Explosivos da ASD e, em especial a Nanci Mieko Nakamura e Enézio Donizete Moreira.

À Divisão de Sistemas de Defesa – ASD e ao Instituto de Aeronáutica e Espaço, pelo suporte para a realização deste trabalho.

À Divisão de Química, pelo apoio na realização dos ensaios

Ao ITA e a todos os professores, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À minha esposa e filhos, pelo apoio e compreensão

Aos meus pais, que sempre estiveram ao meu lado acima de tudo

## RESUMO

Compostos como a nitrocelulose e a nitroglicerina são muito utilizados na obtenção de propelentes, devido ao alto poder energético e da baixa emissão de fumaça. Estes compostos deram origem aos propelentes conhecidos como base simples e base dupla, muito utilizados em sistemas de propulsão mísseis e foguetes. Em decorrência da alta sensibilidade destes compostos a estímulos térmicos, a utilização de agentes estabilizadores é necessário para resguardar suas propriedades químicas e prevenir a decomposição autocatalítica.

Este trabalho visa a determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica, utilizando as técnicas termoanalíticas, e a avaliação da cinética de perda de estabilizante, por técnicas de envelhecimentos e análise cromatográfica.

O modelo cinético do deslocamento de pico mostrou ser rápido e eficiente para a obtenção dos parâmetros de Arrhenius, porém os dados obtidos não permitem a avaliação do tempo de vida útil do propelente. A utilização da cinética de consumo de estabilizante oferece uma boa informação, por que permite prever a decomposição autocatalítica.

Pode-se destacar também que a avaliação do tempo de vida útil de materiais energéticos quando realizada por um conjunto de técnica, tais como Bergman & Junk, de armazenamento, Alemã e as outras utilizadas neste trabalho, oferece uma maior base de dados para assegurar as propriedades químicas destes materiais ao longo de grandes períodos de armazenamento.

## ABSTRACT

Compounds a nitrocellulose and nitroglycerine are widely used to obtain solid propellant due to their high energetic power and relative low smoke emission. these compound gave origin to propellant know as single base and double base which are used in propulsion on weapons, missiles and rockets. Because of the high sensitivity of these compounds to thermal stimulations, stabilizing agents to preserve its chemical properties and to prevent the autocatalytic decomposition are necessary.

This work aims the determination of the kinetic parameters of thermal decomposition, though thermal analytical techniques and also the stabilizer loss kinetic, using isothermal aging techniques and chromatographic analysis.

The kinetic model based on the peak displacement demonstrates to be fast and efficient to obtain the Arrhenius parameters, however the achieved data do not allow the evaluation of the propellants is useful life time. The use of the stabilizer consumption kinetic leads to a good approach, because it makes possible to prevent the auto catalytic decomposition.

It can be detached that the evaluation of the useful life time of the energetic materials, when carried though out a set of techniques, such as the used in this work, Bergman & Junk, storage, German and the previously boarded, offers a bigger database in order to ensure the chemical properties of these material throughout great periods of storage.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>iii</b>
<b>AGRADECIMENTOS .....</b>	<b>iv</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>v</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>vi</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....</b>	<b>xvi</b>
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>1. 1 – Introdução.....</b>	<b>17</b>
<b>1. 2 – Objetivo .....</b>	<b>19</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
<b>2. 1 - Nitrocelulose .....</b>	<b>20</b>
<b>2. 2 – Decomposição Térmica da Nitrocelulose.....</b>	<b>21</b>
<b>2. 3 – Estabilizante para Propelentes à Base de Nitrocelulose .....</b>	<b>22</b>

<b>2. 4 - Reação entre o DPA e a Nitrocelulose .....</b>	<b>24</b>
<b>2. 5 - O Estudo da Cinética de Decomposição Térmica via Análise Térmica .....</b>	<b>25</b>
<b>2. 6 - Método Cinético de Ozawa (ASTM E 698-05) .....</b>	<b>27</b>
<b>2. 7 - Método Cinético de Vyazovkin e Wight.....</b>	<b>29</b>
<b>2. 8 - Estudo da Cinética de Consumo do Estabilizante em Propelentes (STANAG) .....</b>	<b>30</b>
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>33</b>
<b>3. 1 – Equipamentos .....</b>	<b>34</b>
<b>3. 2 – Procedimento de Ensaio para a Prova Bergman &amp; Junk 132°C [38] .....</b>	<b>37</b>
<b>3. 3 – Procedimento de Ensaio para a Prova Alemã 134,5°C [39].....</b>	<b>38</b>
<b>3. 4 – Procedimento de Ensaio para a Prova de Armazenamento 100°C [40] .....</b>	<b>39</b>
<b>3. 5 - Caracterização do Propelente BS REX 1200 por FT-IR.....</b>	<b>40</b>
<b>3. 6 - Caracterização do Propelente BD – 111 por FT-IR.....</b>	<b>40</b>
<b>3. 7 - Determinação dos Parâmetros Cinéticos de Decomposição Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....</b>	<b>41</b>
<b>3. 8 - Determinação dos Parâmetros Cinéticos de Decomposição Térmica por Análise Termogravimétrica (TG) .....</b>	<b>41</b>
<b>3. 9 - Avaliação do Método de Extração e de Quantificação do Estabilizante.....</b>	<b>42</b>
<b>3. 10 - Procedimento de Extração e Quantificação do Estabilizante nos Propelentes.....</b>	<b>43</b>

<b>3. 11 - Procedimento de Envelhecimento Térmico dos Propelentes.....</b>	<b>44</b>
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
<b>4. 1 - Resultados : Provas de Estabilidade.....</b>	<b>45</b>
4.1. 1 - Prova de estabilidade Bergman & Junk 132°C .....	45
4.1. 2 - Prova de estabilidade Alemã 134,5°C .....	47
4.1. 3 - Prova de estabilidade de Armazenamento 100°C.....	48
4.1. 4 - Discussão : Provas de estabilidade química.....	49
<b>4. 2 - Resultados : Caracterização do Propelente BS REX 1200 e BD-111 por FT-IR. ...</b>	<b>51</b>
4.2. 1 - Propelente BS REX 1200 .....	51
4.2. 2 - Propelente BD-111 .....	54
4.2. 3 - Discussão : Caracterização por FT-IR BS REX 1200 e BD-111 .....	59
<b>4. 3 – Resultados : Determinação dos Parâmetros Cinéticos Via Termoanálise. ....</b>	<b>60</b>
4.3. 1 - Determinação dos parâmetros cinéticos do propelente BS REX 1200 por DSC .....	60
4.3. 2 - Determinação dos parâmetros cinéticos do propelente BD-111 por DSC .....	62
4.3. 3 - Determinação dos parâmetros cinéticos do propelente BS REX 1200 por TGA.....	64
4.3. 4 - Determinação dos parâmetros cinéticos do propelente BD-111 por TGA.....	66
4.3. 5 – Discussão : Determinação dos parâmetros cinéticos via termoanálise.....	68
<b>4. 4 – Resultados : Determinação da Cinética de Consumo dos Estabilizantes .....</b>	<b>70</b>
4.4. 1 – Determinação dos tempos de retenção e extração .....	70
4.4. 2 - Determinação das constantes cinéticas de consumo de DPA no propelente BS REX 1200 para uma cinética de ordem 1 e ordem 0 .....	72
4.4. 3 - Cálculo das constantes de velocidade de consumo do 2-nitro-difenilamina no propelente BD-111 para uma cinética de ordem 1 e ordem 0 .....	79

4.4. 4 - Cálculos dos parâmetros Arrhenius para o consumo dos estabilizantes no BS REX 1200 e BD-111 adotando-se cinética de ordem 1.....	88
4.4. 5 – Discussão : Cinética de consumo dos estabilizantes .....	90
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES .....</b>	<b>94</b>
<b>CAPÍTULO 6 - TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>96</b>
<b>CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>97</b>

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Resultados obtidos para os teste Bergman & Junk dos propelentes BS e BD. . .	46
TABELA 2 - Pontuação atribuída para a prova Bergman & Junk. ....	46
TABELA 3 – Resultados para a prova Alemã de estabilidade química.....	47
TABELA 4 - Pontuação relativa a prova Alemã para propelente BS. ....	47
TABELA 5 - Pontuação relativa a prova Alemã para propelente BD.....	48
TABELA 6 - Resultados da prova de armazenamento.....	48
TABELA 7 - Pontuação para os testes de armazenamento. ....	48
TABELA 8 – Critérios de avaliação para a estabilidade química dos propelentes.....	49
TABELA 9 - Pontuação obtida para as amostras de BS e BD nos testes de estabilidade.....	49
TABELA 10 - Regiões de absorção e as respectivos atribuições aos grupos funcionais.....	52
TABELA 11 - Regiões de absorção e as respectivos atribuições aos grupos funcionais.....	53
TABELA 12 - Regiões de absorção e as respectivos atribuições aos grupos funcionais.....	54
TABELA 13 - Regiões de absorção e as respectivos atribuições aos grupos funcionais.....	57
TABELA 14 - Constituição básica das formulações de propelentes.....	59
TABELA 15 – Dados obtidos para as temperaturas de pico do propelente BS REX 1200. ....	61
TABELA 16 - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica do propelente BS REX 1200 via curvas DSC. ....	62
TABELA 17 - Dados obtidos para as temperaturas de pico do propelente BD-111.....	63
TABELA 18 - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica de Propelente BD-111 via curvas DSC.....	64
TABELA 19 – Parâmetros cinéticos obtidos pela termogravimetria. ....	68
TABELA 20 - Constantes de velocidade para diferentes temperaturas dos propelentes BS REX 1200 e BD-111. ....	69

TABELA 21 - Dados obtidos em relação a variação do tempo de extração. ....	72
TABELA 22 - Tabela de Dados BS REX 1200 (60°C) – Ordem 1.....	74
TABELA 23 - Tabela de dados BS REX 1200 (70°C) – Ordem 1 .....	75
TABELA 24 - Tabela de dados BS REX 1200 (80°C) – Ordem 1 .....	76
TABELA 25 – Tabela de dados BS REX 1200 (60°C) – Ordem 0.....	77
TABELA 26 - Tabela de dados BS REX 1200 (70°C) – Ordem 0 .....	78
TABELA 27 - Tabela de dados BS REX 1200 (80°C) – Ordem 0 .....	79
TABELA 28 - Tabela de dados BD-111 (60°C) – Ordem 1 .....	81
TABELA 29 - Tabela de dados BD-111 (70°C) – Ordem 1 .....	82
TABELA 30 - Tabela de dados BD-111 (80°C) – Ordem 1 .....	83
TABELA 31 - Tabela de dados BD-111 (60°C) – Ordem 0 .....	84
TABELA 32 - Tabela de dados BD-111 (70°C) – Ordem 0 .....	85
TABELA 33 - Tabela de dados BD-111 (80°C) – Ordem 0 .....	86
TABELA 34 - Dados obtidos na análise cinética do propelente BS REX 1200.....	87
TABELA 35 - Dados obtidos na análise cinética do propelente BD-111.....	87
TABELA 36 - Dados relativos ao gráfico de Arrhenius para o propelente BS REX 1200.....	88
TABELA 37 - Dados relativos ao gráfico de Arrhenius para o propelente BD.....	89
TABELA 38 - Parâmetros Cinéticos para o consumo estabilizante no Propelente BD.....	90
TABELA 39 – Dados obtidos experimentalmente para a cinética de consumo da difenilamina em propelentes BS [60]. ....	91
TABELA 40 – Tempos calculados para 50% de consumo dos estabilizantes nos propelentes BS REX 1200 e BD-111.....	93

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Estrutura química da nitrocelulose [13].....	21
FIGURA 2 - Mecanismo de decomposição da nitrocelulose para os carbonos 2 e 3 [14].....	21
FIGURA 3 - Mecanismo de decomposição da nitrocelulose para o carbono 6 [16].....	22
FIGURA 4 - Estruturas químicas dos estabilizantes difenilamina [21,22]. ....	23
FIGURA 5 - Mecanismo de reação do DPA em propelente BS [24].....	24
FIGURA 6 - Mecanismo de reação para a degradação do DPA em propelente BS [27].....	24
FIGURA 7 - Propelentes BS REX 1200 (A) e BD-111 (B).....	33
FIGURA 8 - Bloco de aquecimento com controle automático de temperatura.....	34
FIGURA 9 - Espectrofotômetro de infravermelho Spectrum 2000 (A) e Spectrum One (B)..	35
FIGURA 10 - Aparelho DSC-7 (A) da Perkin Elmer e TGA 1200 (B) da Mettler Toledo. ....	35
FIGURA 11 – Aparelho de cromatografia líquida de alta eficiência da Waters Associates....	36
FIGURA 12 - Amostras dos propelentes para prova Bergman & Junk. ....	37
FIGURA 13 - Montagem para análise dos propelentes na prova Bergman & Junk. ....	38
FIGURA 14 - Amostras dos propelentes para prova Alemã de estabilidade.....	39
FIGURA 15 – Espectro nº 01 do BS obtido pela técnica da pastilha de KBr.....	51
FIGURA 16 - Espectro de absorção da nitrocelulose obtido por Merhari et. al. [49].....	52
FIGURA 17 – Espectro nº 02 obtido para o BS pela técnica do filme líquido. ....	53
FIGURA 18 - Espectro de absorção da difenilamina [50]. ....	54
FIGURA 19 – Espectro nº 03 do propelente BD obtido pela técnica da pastilha com KBr. ....	55
FIGURA 20 – Espectro nº 04 do propelente BD obtido pela técnica da pastilha KBr. ....	56
FIGURA 21 – Espectro da absorção do salicilato [51]. ....	56
FIGURA 22 – Espectro nº 05 obtido para o BD-111 pela técnica do filme líquido. ....	57
FIGURA 23 - Espectro de absorção da nitroglicerina [52]. ....	58
FIGURA 24 - Curvas DSC do propelente BS nas razões de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0°C/min.....	61

FIGURA 25 - Gráfico de Ozawa para o propelente BS REX 1200. ....	62
FIGURA 26 - Curva DSC do propelente BD nas razões de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0°C/min.....	63
FIGURA 27 - Gráficos de Ozawa para análise cinética do propelente BD. ....	64
FIGURA 28 – Curvas TG do BS REX 1200 nas razões de 2,0, 2,5 e 3,0°C/min. ....	65
FIGURA 29 – Gráfico da variação da $E_a$ x % de decomposição para o BS REX 1200.....	65
FIGURA 30 - Curva TG obtida para o propelente BS REX 1200 a 3,0°C/min. ....	66
FIGURA 31 – Curvas TG do BD-111 nas razões de aquecimento de 2,0, 2,5 e 3,0°C/min. ...	66
FIGURA 32 – Gráfico da variação da energia de ativação (BD-111) em função do % da porcentagem de decomposição.....	67
FIGURA 33 - Curva TG obtida para o propelente BD-111 a 3,0°C/min. ....	67
FIGURA 34 - Determinação do tempo de retenção da difenilamina. ....	71
FIGURA 35 - Determinação do tempo de retenção do 2-N-difenilamina. ....	71
FIGURA 36 - Picos obtidos para a curva analítica dos padrões de difenilamina. ....	73
FIGURA 37 – Curva analítica obtida para a difenilamina. ....	73
FIGURA 38 - Gráfico do propelente BS envelhecido a 60°C durante 4, 7, 14, 28 e 36 dias... 74	74
FIGURA 39 - Gráfico do propelente BS envelhecido a 70°C durante 7, 14, 19, 28 e 36 dias 75	75
FIGURA 40 - Gráfico do propelente BS envelhecido a 80°C durante 4, 7, 14, 19 e 28 dias... 76	76
FIGURA 41 - Gráfico do propelente BS envelhecido a 60°C, durante 4, 7, 14, 28 e 36 dias.. 77	77
FIGURA 42 - Gráfico do propelente BS envelhecido a 70°C durante 7, 14, 19, 28 e 36 dias. 78	78
FIGURA 43 - Gráfico do propelente BS envelhecido a 60°C durante 4, 7, 14, 19 e 28 dias... 79	79
FIGURA 44 - Picos obtidos para os padrões de 2-N-DPA. ....	80
FIGURA 45 – Curva analítica do 2-nitro-difenilamina.....	80
FIGURA 46 – Gráfico do propelente BD envelhecido a 60°C durante 4, 7, 14, 19 e 21 dias. 81	81
FIGURA 47 - Gráfico do propelente BS envelhecido a 70°C durante 7, 9, 14, 21 e 36 dias... 82	82
FIGURA 48 - Gráfico do propelente BD envelhecido a 80°C durante 4, 7, 9, 14 e 19 dias. ... 83	83

FIGURA 49 - Gráfico do propelente BD envelhecido a 60°C durante 4, 9, 14, 19 e 21 dias. .	84
FIGURA 50 - Gráfico do propelente BD envelhecido a 70°C durante 7, 9, 14, 19 e 36 dias. .	85
FIGURA 51 - Gráfico do propelente BD envelhecido a 80°C durante 4, 7, 9, 14 e 19 dias. ...	86
FIGURA 52 - Gráfico de Arrhenius para as constantes Cinéticas a 60, 70 e 80°C.....	89
FIGURA 53 - Gráfico de Arrhenius do propelente BD nas temperaturas de 60, 70 e 80°C. ....	89

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

#	Símbolo de Mesh (número de malhas) TYLER
$\alpha$	Fração de Conversão
$\beta$	Razão de Aquecimento
$T_m$	Temperatura de Pico
$T_p$	Temperatura de Pico
$\nu$	Estiramento
$\delta$	Deformação angular
<b>BS</b>	Base Simples
<b>BD</b>	Base Dupla
<b>OTAN</b>	Organização do Tratado do Atlântico Norte
<b>DPA</b>	Difenilamina
<b>Ea</b>	Energia de Ativação
<b>IMBEL</b>	Indústria de Material Bélico do Brasil
<b>FT-IR</b>	Infravermelho por Transformada de Fourier
<b>CLAE</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
<b>HPLC</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.
<b>DSC</b>	Calorimetria Exploratória Diferencial
<b>TGA</b>	Termogravimetria
<b>VIR</b>	Viragem
<b>VAP</b>	Vaporização
<b>EXP</b>	Explosão

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1 – Introdução

Os primeiros sistemas de propulsão de uso militar tiveram como base o composto conhecido como pólvora negra, constituída basicamente de carvão, enxofre e nitrato de potássio. Ao longo dos anos, com a necessidade da obtenção de novas formulações com melhores propriedades energéticas, o desenvolvimento de novas substâncias tornou-se alvo de intensos estudos [1]. Entre os compostos desenvolvidos, a nitrocelulose e a nitroglicerina podem ser enquadradas como as mais importantes descobertas entre os materiais de alto potencial energético, devido à grande aplicabilidade em sistemas de propulsão, em substituição à pólvora negra. Entre as vantagens apresentadas, em relação à pólvora, destacam-se as baixas emissões de gases prejudiciais aos equipamentos e a baixa formação de fumaça durante a combustão [2].

O emprego da nitrocelulose em sistemas de propulsão deu origem ao propelente conhecido como base simples (BS) [3], que é empregado em projéteis para canhões, armas de pequeno porte e como iniciador para sistemas de propulsão de mísseis. A partir da utilização da nitrocelulose em conjunto com a nitroglicerina, obteve-se uma nova categoria de propelente, denominado de base dupla (BD), que propiciou a utilização da nitrocelulose como fonte principal de energia em sistemas de propulsão de mísseis [4].

Em decorrência do grande potencial energético e da grande sensibilidade a estímulos térmicos, foram observados problemas quanto à armazenagem da nitrocelulose ao longo dos anos, o que tornou necessário um maior estudo de suas propriedades [5]. Estudos relativos à compreensão do processo de decomposição térmica deste material vieram oferecer dados importantes para a manutenção das propriedades físicas e químicas quando durante o

armazenamento. Estes trabalhos contribuíram no desenvolvimento de compostos estabilizadores que permitiram a submissão da nitrocelulose, e conseqüentemente dos produtos obtidos a partir dela, a longos períodos de estocagem, inibindo a velocidade do processo de decomposição [6].

Visando a obtenção de procedimentos mais criteriosos na caracterização das propriedades físico-químicas de materiais altamente energéticos, como explosivos e propelentes, a *Organização do Tratado do Atlântico Norte – OTAN*, estabeleceu uma série de procedimentos a serem empregados no estudo do tempo de vida útil e na caracterização da cinética de decomposição térmica para os propelentes BS e BD, que no caso em questão, estão regulamentados pelas normas STANAG 4582 [7] e 4117 [8], respectivamente. Estas normas têm como base, de um modo geral, a avaliação do tempo de vida útil de um propelente em função da variação da concentração do estabilizante mediante seu consumo durante a decomposição térmica do propelente quando submetido a longos períodos de armazenamento [9].

Entretanto, tendo em vista os procedimentos experimentais estabelecido pelas respectivas normas, observa-se que estes são dispendiosos e demorados. Em contrapartida, pode-se destacar que as técnicas termoanalíticas vêm demonstrando ao longo dos anos uma grande aplicabilidade no estudo da cinética de decomposição térmica de compostos altamente energéticos, e oferecem vantagens quanto à rapidez, precisão e segurança [10]. Estas técnicas permitem a obtenção dos parâmetros de Arrhenius, que em conjunto com as técnicas espectroscópicas, oferecem condições apropriadas para a obtenção de dados relativos a cinética de decomposição térmica [11].

## **1.2 – Objetivo**

Este trabalho tem por objetivos avaliar a estabilidade química de propelentes de base simples e de base dupla, com base no consumo de estabilizante em função da variação de tempo e temperatura, e avaliar a cinética da decomposição térmica destes propelentes por meio das técnicas termoanalíticas, a fim de poder estabelecer o tempo de armazenamento em condições de segurança.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Nitrocelulose

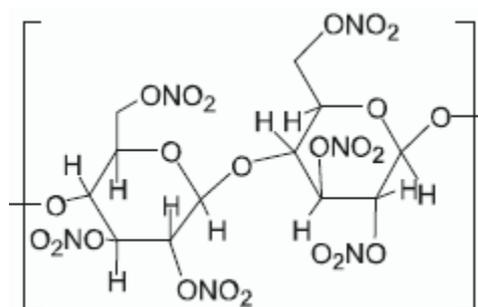
O principal constituinte dos propelentes BS e BD é a nitrocelulose ou mais precisamente, nitrato de celulose, que está presente nas formulações de BS entre aproximadamente 85 a 96% e, para as formulações de BD, por volta de 60%. Durante muitos anos a nitrocelulose foi estudada, para melhor compreensão quanto aos mecanismos das reações ocorridas no processo de nitração da celulose, e buscando-se um processo seguro para sua produção em escala industrial [12].

Originalmente, o processo de nitração da celulose é muito simples, porém, em meio às condições adotadas para a sua produção, podem ser obtidos compostos como a hidrocélulose e a oxicélulose, que proporcionam uma nitrocelulose mais instável. A sua produção pode ser realizada para obtenção de diferentes percentuais de nitração, produzindo a nitrocelulose mononitrato (6,76% de nitrogênio), dinitrato (11,12% de nitrogênio) ou a trinitrato (14,14% de nitrogênio) [12].

De um modo em geral, as propriedades deste composto estão diretamente relacionadas à de um éster, com variações em virtude da presença de grupos hidroxilas residuais, da estrutura da fibra ou de sua microestrutura cristalina. Entre as propriedades mais determinantes destaca-se a sua insolubilidade em solventes polares, como a água, e, portanto, a sua solubilidade em solventes apolares, originando soluções altamente viscosas. O seu alto poder energético quando em combustão, que varia de acordo com o grau de nitração, está entre 9500 a 10500 J/g [12].

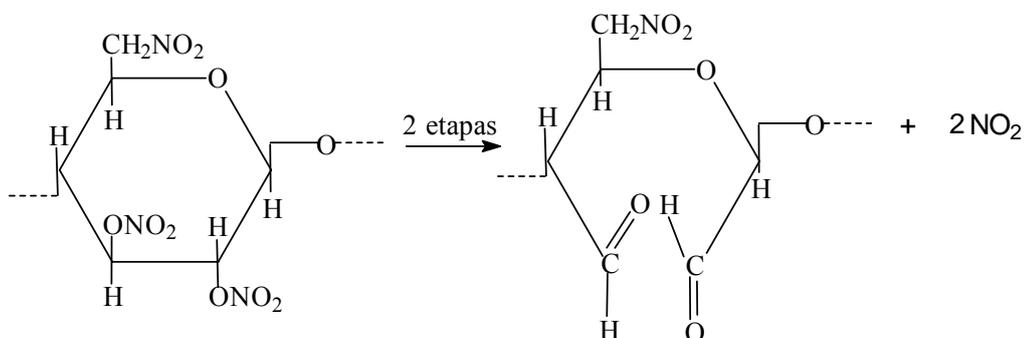
## 2.2 – Decomposição Térmica da Nitrocelulose

Em decorrência da grande aplicabilidade da nitrocelulose (Figura 1), para obtenção dos mais variados produtos, o processo e os mecanismos envolvidos durante a sua decomposição têm sido extensivamente estudados. Inicialmente, a principal causa responsável pela decomposição da nitrocelulose é atribuído à instabilidade dos grupos éster presente no polímero [13,14].



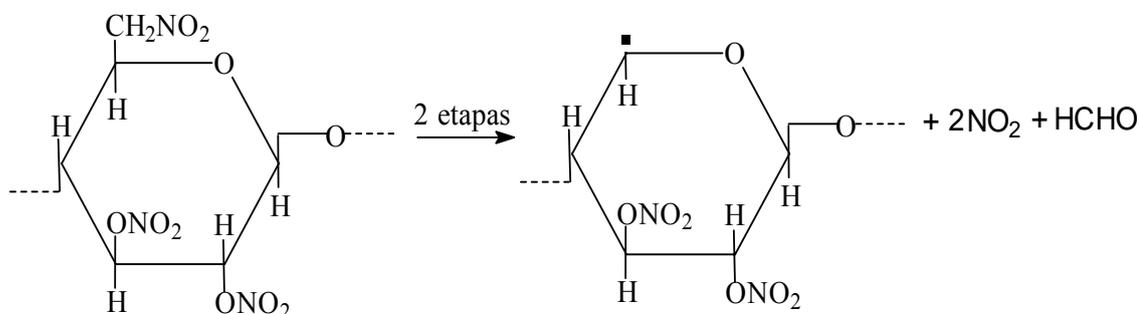
**FIGURA 1** – Estrutura química da nitrocelulose [13].

A dissociação destes grupos é assumida como sendo principalmente por meio da ruptura das ligações O-NO<sub>2</sub>, com a formação de grupos NO<sub>2</sub> e, posteriormente, radicais NO [15]. Observa-se, ainda, que aldeídos e acetonas também são obtidos como produto de degradação, formados a partir da cisão dos grupos O-NO<sub>2</sub> [16,17], com a seqüência de decomposição da nitrocelulose seguindo preferencialmente para os átomos dos carbonos 2 e 3 (Figura 2) [14].



**FIGURA 2** - Mecanismo de decomposição da nitrocelulose para os carbonos 2 e 3 [14].

Em condições apropriadas, como temperatura e umidade, a decomposição da nitrocelulose pode ocorrer no carbono 6, formando, assim, formaldeído (Figura 3), podendo ocorrer ainda simultaneamente ao mecanismo de decomposição apresentado na figura 1.



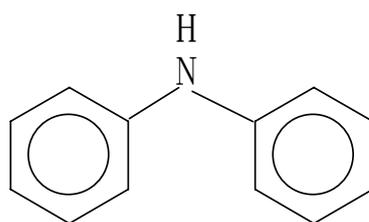
**FIGURA 3** - Mecanismo de decomposição da nitrocelulose para o carbono 6 [16].

As reações esquematizadas anteriormente estão entre as várias rotas que podem ser seguidas durante o processo de decomposição da nitrocelulose, sendo que as condições referentes à temperatura, umidade, entre outras, são fatores predominantes para a ocorrência de um destes mecanismos [18]. Mais precisamente, o processo de decomposição térmica da nitrocelulose é promovido por mecanismos altamente complexos, que se sobrepõem em decorrência da reação entre os vários produtos gasosos formados durante a sua decomposição, e também entre estes compostos e a própria nitrocelulose. Entre estes mecanismos pode-se destacar a importante participação dos grupos  $\text{NO}_2$ , em virtude da sua grande reatividade, capaz de catalisar uma série de reações exotérmicas. Este composto é responsável pelo fenômeno conhecido como degradação autocatalítica, que acelera a degradação da nitrocelulose e pode promover, em casos extremos, a sua auto-ignição [19,20].

### 2.3 – Estabilizante para Propelentes à Base de Nitrocelulose

Como mencionado anteriormente, a decomposição autocatalítica é um dos principais fatores responsáveis pela rápida degradação ocorrida na nitrocelulose e, conseqüentemente,

nos propelentes que têm este composto como constituinte principal. Entre os danos prejudiciais ocasionados ao propelente por este processo de degradação, destacam-se a diminuição do potencial energético e a instabilidade de queima. A inibição da decomposição autocatalítica é realizada por meio da adição de compostos antioxidantes [21,22] e entre os mais adotados está a difenilamina (Figura 4).



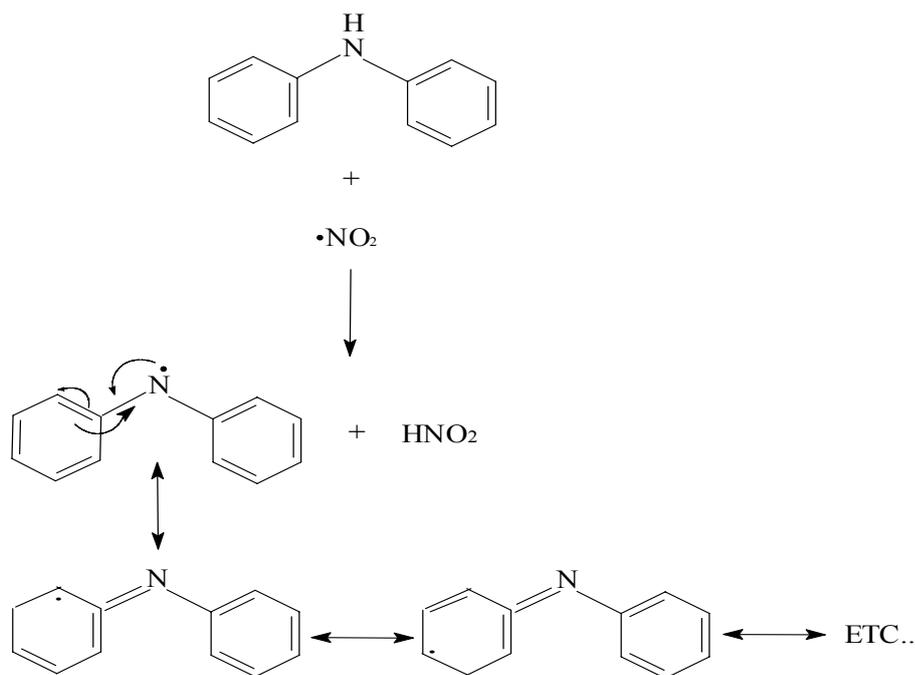
Difenilamina

**FIGURA 4** - Estrutura química do estabilizante difenilamina [21,22].

Pode-se destacar que a difenilamina é o estabilizante mais adotado para propelentes à base de nitrocelulose, onde o princípio básico de sua ação deve-se ao fato do átomo de hidrogênio ser facilmente substituído. Esta alta reatividade confere à difenilamina (DPA) a capacidade de reagir rapidamente com compostos nitrosos, resultando assim no composto N-nitroso-DPA, além da formação de outras nitrodifenilaminas pela reação com os grupos  $\text{NO}_x$  que são liberados pela cadeia da nitrocelulose [23]. Observa-se, ainda, que a conformação piramidal do átomo de nitrogênio na molécula do DPA, em conjunto com o ângulo de torção dos grupos fenil, relativo à ligação Carbono-Nitrogênio-Carbono, possibilita uma livre rotação. Esta característica presente na molécula do DPA, conciliada à baixa barreira para a inversão do átomo de nitrogênio, possibilita, a esta molécula, a formação de diversos subprodutos, com diferentes conformações [24,25].

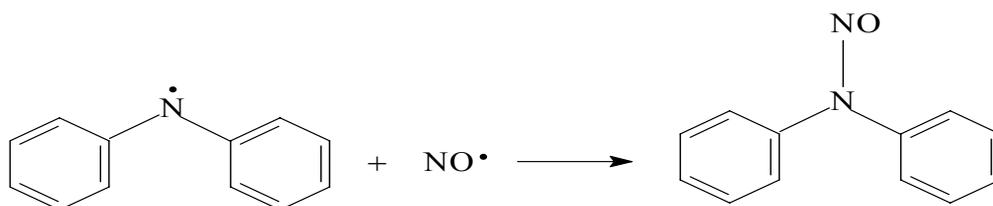
## 2. 4 - Reação entre o DPA e a Nitrocelulose

Os mecanismos de reação entre o DPA e os produtos de degradação da nitrocelulose, são relatados na literatura como um sistema complexo [26,27]. Um dos mecanismos propostos para a formação deste composto é apresentado na figura 5.



**FIGURA 5** - Mecanismo de reação do DPA em propelente BS [24].

Este mecanismo é favorecido pelo elétron desemparelhado presente no átomo de nitrogênio, que, em conjunto com os elétrons da cadeia aromática, entram em ressonância e estabilizam o sistema aromático. A espécie N-radical é obtida então a partir da reação da estrutura em ressonância com o radical NO (Figura 6).



**FIGURA 6** - Mecanismo de reação para a degradação do DPA em propelente BS [27].

O mecanismo apresentado anteriormente está entre os vários possíveis. Entretanto, as principais rotas de reação do DPA com os produtos de decomposição térmica da nitrocelulose, ainda são bastante estudadas, pois a sua compreensão pode oferecer dados para a obtenção de estabilizantes com melhores desempenhos, e podem assim, prolongar a vida útil dos propelentes, promovendo maior segurança durante o armazenamento.

## 2.5 - O Estudo da Cinética de Decomposição Térmica via Análise Térmica

Os modelos cinéticos desenvolvidos para o estudo da cinética de decomposição térmica de materiais altamente energéticos têm como princípio a consideração que a taxa de conversão da amostra,  $\frac{d\alpha}{dt}$ , em um processo de decomposição à temperatura constante (isotérmico), pode ser expresso pela equação 1:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha), \quad (1)$$

Onde:

$d\alpha$  = variação da quantidade de amostra;

$dt$  = variação do tempo;

$k$  = constante cinética; e

$f(\alpha)$  = função cinética de decomposição térmica.

A partir desta equação é realizada a correlação com a equação de Arrhenius para a obtenção dos parâmetros cinéticos, conforme apresentado nas equações 2 e 3:

$$k = Ae^{-E_a/RT}, \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E_a/RT} f(\alpha) . \quad (3)$$

Em que:

$A$  = fator pré-exponencial;

$E_a$  = energia de ativação;

$R$  = constante Universal dos gases ; e

$T$  = temperatura na escala absoluta.

A equação 3 pode ser expressa na forma integral como:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^T A e^{-E_a/RT} dt . \quad (4)$$

Tomando-se a integral de  $\frac{d\alpha}{f(\alpha)}$  como  $g(\alpha)$ , tem-se:

$$g(\alpha) = \int_{T_0}^T A e^{-E_a/RT} dt . \quad (5)$$

Para processos onde a temperatura não é constante (não-isotérmico), e com variação temporal,  $\beta = \frac{dT}{dt}$ , tem-se:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E_a/RT} dT . \quad (6)$$

Estas equações são fundamentais para os vários modelos desenvolvidos e utilizados no estudo da cinética de decomposição de sólidos. Entre os métodos existentes podem-se destacar: método de Kissinger [28], método de Kishore [29], método de Flynn e Wall [30], método dinâmico de Freeman e Carrol [31], método de Friedman [32], método de Rogers e Morris [33], método de Vyazovkin e Wight [34] e método de Ozawa [35].

## 2. 6 - Método Cinético de Ozawa (ASTM E 698-05)

Um dos métodos mais adotados no estudo da cinética de decomposição térmica de materiais altamente energéticos é o método de Ozawa [35]. Este método é base para a norma ASTM E-698 [36], e também conhecido como método do deslocamento do pico. Ozawa desenvolveu, primeiramente, o método para estudo cinético utilizando-se dados termogravimétricos em condições não isotérmicas, e considerou que as propriedades medidas devem ser independentes da temperatura e do tempo experimental, e dependentes somente da quantidade da amostra. A partir desta consideração e da equação 6, tem-se que:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d \alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = g(\alpha) \quad (7)$$

Desenvolvendo a integral, tem-se:

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} \left[ -\frac{e^x}{x} + \int_{-\infty}^x e^x dx \right] = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \text{ em que } x = \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Aplicando-se o logaritmo e utilizando a aproximação de Doyle (Ozawa):

$$\log [p(x)] = -2,315 - 0,457 x ; \quad (9)$$

obtém-se:

$$\log [g(x)] = \log \frac{AE_a}{\beta R} - \log \beta - 2,315 - 0,457 \frac{E_a}{RT} . \quad (10)$$

Rearranjando-se a equação 10, obtém-se:

$$\log \beta = -0,457 \frac{E_a}{RT} - 2,315 + \log \left( \frac{A E_a}{R} \right) - \log [g(\alpha)]. \quad (11)$$

Assim, em conversões constantes, e para diferentes razões de aquecimento, pode-se traçar o gráfico de  $\log \beta$  vs  $1/T$ , em que a inclinação da reta é igual  $-0,457E_a/R$ . Este procedimento 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 [35] considera que as propriedades medidas devem ser independentes da temperatura e da escala de tempo experimental e dependente somente da massa da amostra. Posteriormente, demonstrou que o método inicial aplicado às curvas integrais é aplicável ao pico da curva derivativa tal como DSC considerado que no pico a fração de decomposição independe da razão de aquecimento. Desta forma, se a reação observada é consistente com a equação 3, o gráfico de Ozawa exibe uma relação linear entre o  $\log \beta$  vs  $1/T_m$  ( $T_m$  é a temperatura máxima de pico) cuja inclinação corresponde à energia de ativação, ou seja:

$$E_a = -2,19R \left[ \frac{d \log \beta}{d(1/T_m)} \right]. \quad (12)$$

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

$$A = \frac{1}{RT^2} \beta E e^{E_a/RT}. \quad (13)$$

Este método é conhecido como método do deslocamento de pico e é base para a norma ASTM E 698 [36].

## 2. 7 - Método Cinético de Vyazovkin e Wight

O modelo cinético de Vyazovkin e Wight [34,37] tem como princípio que a energia de ativação para a decomposição de um sólido varia com a fração de decomposição. Os autores assumem inicialmente que o modelo de reação, definido na equação 1 como  $f(\alpha)$ , não é dependente da temperatura (T) ou da razão de aquecimento ( $\beta$ ). Tem-se então que, para condições isotérmicas, pode-se combinar a equação 14:

$$g_j(\alpha) = k_j(T)t, \quad (14)$$

em que  $g(\alpha)$  é a integral de  $f(\alpha)$  e o subscrito “j” enfatiza um modelo de reação em particular, com a equação 15:

$$\ln k_j(T_i) = \ln A_j - \frac{E_{aj}}{RT_i}, \quad (15)$$

que representa a equação de Arrhenius na sua forma logarítmica. Obtém-se, então,

$$-\ln t_{\alpha,i} = \ln \left[ \frac{A_\alpha}{g(\alpha)} \right] - \frac{E_{a\alpha}}{RT_i}. \quad (16)$$

Portanto, a energia de ativação para uma determinada fração de conversão ( $E_\alpha$ ) pode ser avaliada a partir do coeficiente angular obtido a partir do gráfico  $-\ln t_{\alpha,i}$  em função de  $1/T_i$ .

Em condições experimentais não-isotérmicas, Vyazovkin e Wight [34] desenvolveram um método isoconversional não linear para evitar imprecisões associadas com aproximações referentes à integral da temperatura. Desde que  $g(\alpha)$  é independente da razão de aquecimento,

para experimentos conduzidos em diferentes razões de aquecimento, a razão da integral da temperatura  $I(E, T_\alpha)$  para uma taxa de aquecimento  $\beta$  é uma constante.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_\alpha} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt = \frac{A}{\beta} I(E_a, T_\alpha). \quad (16)$$

Para um conjunto de n experimentos, tem-se que a energia de ativação pode ser determinada para qualquer fração de decomposição ( $\alpha$ ), determinando-se o valor de  $E_a$  para a qual a função,

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_{a\alpha}, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_{a\alpha}, T_{\alpha,i}) \beta_i}. \quad (17)$$

seja mínima. O procedimento de minimização é repetido a cada valor de  $\alpha$  para encontrar-se a dependência da energia de ativação com a fração de conversão. Este método de cálculo da energia de ativação é conhecido como modelo livre isoconversional [34, 37].

## 2. 8 - Estudo da Cinética de Consumo do Estabilizante em Propelentes (STANAG)

O método empregado pela STANAG 4527 E 4117 [7,8], para a cinética de consumo de estabilizante nos propelentes à base de nitrocelulose, parte do princípio de uma reação química com a forma de:



A velocidade de reação é dada pela seguinte equação:

$$V = k [A]^n [B]^m, \quad (17)$$

Em que, [A] e [B] referem-se às concentrações dos reagentes, n ou m é a ordem de reação em relação ao reagente e k a constante cinética da reação. A obtenção do modelo de reação parte do princípio que a cinética de consumo do estabilizante pode assumir uma cinética de ordem zero ou de primeira ordem.

Para uma reação de primeira ordem, a equação da reação assume a forma:

$$\frac{-d[A]}{dt} = k[A]. \quad (18)$$

Assumindo-se que “ $a_0$ ” é a concentração inicial de “A” e “x” é quantidade convertida, após um determinado tempo “t”, tem-se:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{-d(a_0 - x)}{dt} = k(a_0 - x), \quad (19)$$

onde k é a constante para uma dada temperatura.

Assumindo-se para a equação 18 que “x” é zero para um “t” igual a zero, integrando-se e rearranjando, tem-se:

$$\ln(a_0 - x) = -kt + \ln a_0 \quad (20)$$

Se a reação obedecer a uma cinética de reação de ordem 1 a partir do gráfico logaritmo da concentração final x tempo, obtém-se uma reta. A partir do seu coeficiente angular calcula-se a constante de velocidade para o consumo do estabilizante ocorrido pela decomposição isotérmica da nitrocelulose.

Se a reação de consumo do estabilizante assumir uma cinética de ordem zero, a equação de consumo assume a forma:

$$\frac{-d[A]}{dt} = ka. \quad (21)$$

Novamente, se “a<sub>0</sub>” é a concentração inicial de “A” e “x” a quantidade convertida após um determinado tempo “t”, para uma reação de ordem zero, obtém-se:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{-d(a-x)}{dt} = k \quad (22)$$

Integrando, e rearranjando a partir da situação x = 0 para t = 0, a equação 22 torna-se:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{x}{a}. \quad (23)$$

Esta última equação permite, então, que a partir do gráfico obtido entre a quantidade de estabilizante consumido dividido pela concentração inicial em função do tempo, se a reação assumir uma cinética de ordem zero, obtém-se uma reta.

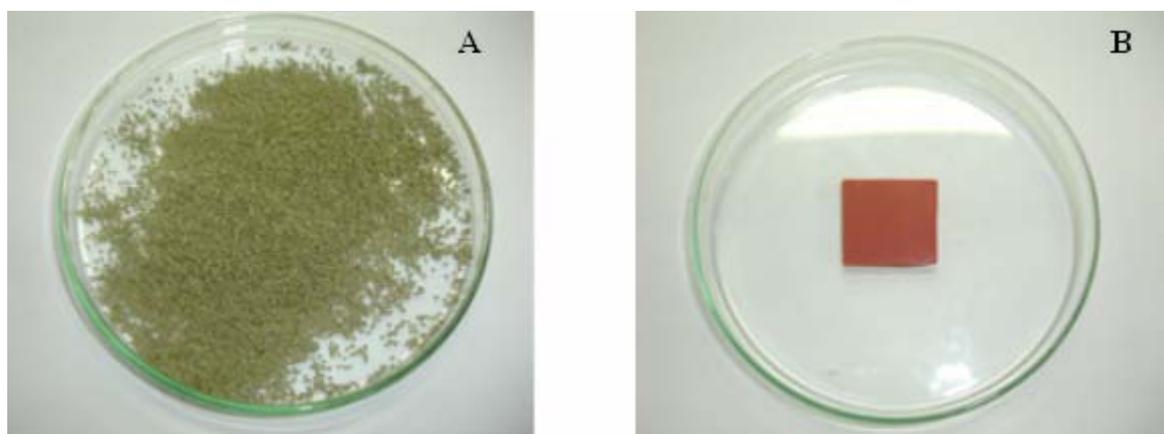
Finalmente, a partir da equação de Arrhenius; tem-se

$$k = A e^{-E_a / RT}. \quad (24)$$

Pelo gráfico de ln k em função do inverso da temperatura 1/T, obtém-se a energia de ativação (E<sub>a</sub>) para o processo de decomposição. Este parâmetro permite, o cálculo das constantes cinéticas para várias regiões de temperaturas, podendo-se, obter uma projeção da variação da concentração do estabilizante em função da temperatura e do tempo de armazenamento.

### CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados para o desenvolvimento experimental deste trabalho, além dos procedimentos adotados para a sua execução. Como esclarecimentos iniciais, os propelentes estudados no presente trabalho foram produzidos em escala industrial pela Indústria de Material Bélico do Brasil (IMBEL), e denominados como BS REX 1200 e BD-111 (Figura 7).



**FIGURA 7** - Propelentes BS REX 1200 (A) e BD-111 (B)

O desenvolvimento experimental empregado nos respectivos propelentes foi realizado seguindo a seqüência de etapas discriminadas:

- avaliação das estabilidades químicas das amostras, por meio dos seguintes testes: Bergman & Junk, Alemã e Armazenamento;
- caracterização dos propelentes por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR);
- determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica por meio da Calorimetria Diferencial de Varredura e Análise Termogravimétrica;
- determinação da cinética de consumo dos estabilizantes, por meio da técnica de envelhecimento térmico e análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

### 3.1 – Equipamentos

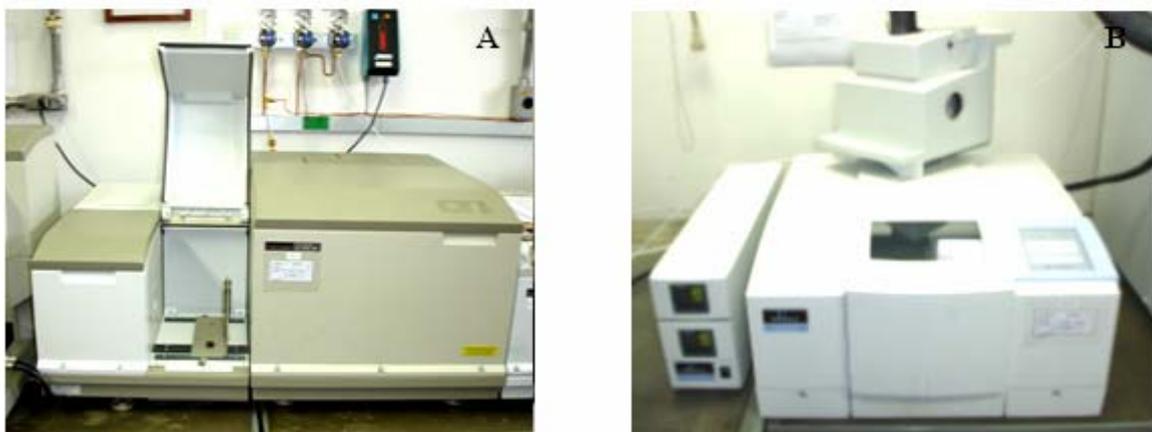
Para o desenvolvimento experimental das provas de estabilidade química Bergman & Junk, Alemã e Armazenamento e para o desenvolvimento do processo de envelhecimento isotérmico para determinação da variação da concentração de estabilizante, foram empregados blocos de aquecimento com controle automático de temperatura (Figura 8).



**FIGURA 8** - Bloco de aquecimento com controle automático de temperatura.

(Cortesia do laboratório de explosivos da ASD/IAE)

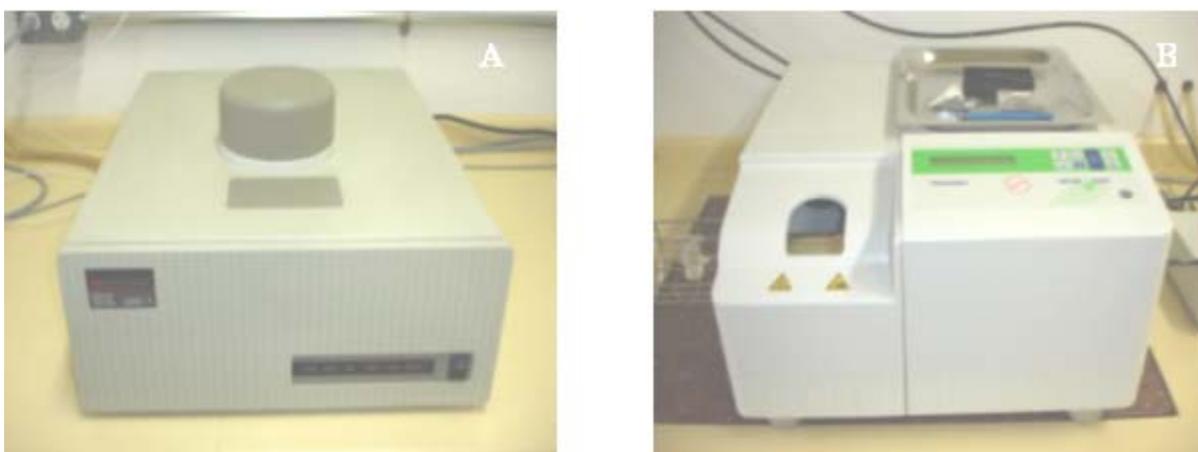
Na caracterização das formulações de propelentes realizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), foram utilizados os Espectrofotômetros Spectrum 2000 e Spectrum One, ambos da Perkin Elmer (Figura 9).



**FIGURA 9** - Espectrofotômetro de infravermelho Spectrum 2000 (A) e Spectrum One (B).

(Cortesia do laboratório do departamento de química do IAE)

A determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica via análise térmica foram realizadas por meio da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA), utilizando-se o DSC-7 da Perkin Elmer e o TGA 1200 da Mettler Toledo (Figura 10).



**FIGURA 10** - Aparelho DSC-7 (A) da Perkin Elmer e TGA 1200 (B) da Mettler Toledo.

(Cortesia do laboratório de explosivos da ASD/IAE)

A quantificação da concentração de estabilizante nos propelentes foi realizada utilizando-se um cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE-HPLC), da Waters Associates (Figura 11).



**FIGURA 11** – Aparelho de cromatografia líquida de alta eficiência da Waters Associates.

(Cortesia do laboratório de explosivos da ASD/IAE)

O cromatógrafo apresentado na figura 11 apresenta a seguinte configuração:

- sistema de alimentação de solvente com bomba de pistão (6000 A) com válvula de pressão de 100 a 6000 psig;
- injetor de amostra universal (U6K);
- coluna de fase reversa  $\mu$  Bondapack C<sub>18</sub>;
- detector de absorvância ultra-violeta (UV-480 Lambda Max) de comprimento de onda variável com a sensibilidade de 0,001 a 2,0 AUFS;
- registrador/integrador Data Module 730; e
- fase móvel de uma mistura binária constituída de acetonitrila: água (50:50).

Foram utilizados, ainda, materiais comuns de laboratório, como vidrarias, frascos de vidros para armazenamento das amostras de propelentes envelhecidas termicamente, agitadores mecânicos, estiletos para adequação das dimensões da amostra de propelente BD.

Os reagentes químicos utilizados neste trabalho foram: diclorometano p.a., acetonitrila de alto grau de pureza da J. T. Baker e difenilamina p.a..

### 3.2 – Procedimento de Ensaio para a Prova Bergman & Junk 132°C [38]

Para a realização destes ensaios o propelente de base dupla foi cortado inicialmente em pequenos pedaços e em seguida triturado em um moinho, de modo que a granulometria obtida se enquadrasse na faixa de 0,2 a 0,8 mm. A separação da amostra na dimensão mencionada foi obtida utilizando peneiras granulométricas na especificação de 20 e 60 Mesh. O propelente de base simples teve a sua estabilidade avaliada sem a necessidade de qualquer adequação física.

Este ensaio consistiu da tomada inicial de  $5,0 \pm 0,1$  g dos propelentes, que foram colocados em tubos de vidro conectados a coletores de gases contendo 40 mL de solução de iodeto de potássio a 4,5% em massa (Figura 12).



**FIGURA 12** - Amostras dos propelentes para prova Bergman & Junk.

O conjunto obtido foi, então, levado para o bloco de aquecimento previamente estabilizado a 132°C (Figura 13) e deixado sobre aquecimento por 5 horas.



**FIGURA 13** - Montagem para análise dos propelentes na prova Bergman & Junk.

Decorridos o tempo de aquecimento, o conjunto foi removido do bloco e resfriado naturalmente. A etapa seguinte consistiu da transferência adequada da solução contida no coletor de gás para um balão volumétrico de 250mL, sendo em seguida completado o seu volume com água destilada com posterior homogeneização. Por final, foi tomada por meio de uma pipeta volumétrica uma alíquota de 50mL, que foi transferida para um Erlenmeyer de 250mL e, em seguida, titulada contra uma solução de tiosulfato de sódio 0,01N, na presença de amido como indicador [38]. Foi realizada análise em triplicata.

### **3.3 – Procedimento de Ensaio para a Prova Alemã 134,5°C [39]**

A realização deste ensaio consistiu inicialmente no acondicionamento de  $5,0 \pm 0,1$  g das respectivas amostras em tubos de vidro e, em seguida, a introdução de uma fita de papel indicador (violeta) posicionado aproximadamente a 2,5 cm acima da amostra (Figura 14).



**FIGURA 14** - Amostras dos propelentes para prova Alemã de estabilidade.

O conjunto obtido foi levado para aquecimento no bloco termostático previamente estabilizado a 134,5°C, como apresentado anteriormente para a prova Bergman & Junk. A avaliação inicial na referida prova deve-se à determinação do tempo necessário para que ocorra mudança na coloração do papel indicador de violeta para rosa, em decorrência da liberação de gases, denominado, de tempo de viragem (VIR).

Após o término desta primeira etapa, o aquecimento foi mantido para uma segunda avaliação, alcançada quando for possível a observação visual dos vapores gasosos desprendidos em virtude do aquecimento, denominados de tempo de vaporização (VAP). A etapa final de avaliação deve-se à observação do início do processo de decomposição da amostra, caracterizada pela liberação acentuada de vapores gasosos e sua explosão. O tempo total para este comportamento é denominado de tempo de explosão (EXP) [39].

### **3. 4 – Procedimento de Ensaio para a Prova de Armazenamento 100°C [40]**

Este ensaio consistiu inicialmente da tomada de 10 g das respectivas amostras de propelentes em tubos de vidro (Figura 15) que foram em seguida levados para aquecimento à temperatura de 100°C nos respectivos blocos termostáticos. Decorridas 24 horas de

aquecimento, as amostras foram avaliadas visualmente quanto ao desprendimento de gases, sendo que o ponto final do referido teste de estabilidade é obtido em relação ao tempo (dias) necessário para o surgimento destes vapores (máximo de 3 dias) [40]. Foi realizada análise em triplicata.

### **3. 5 - Caracterização do Propelente BS REX 1200 por FT-IR**

A análise inicial foi realizada na amostra sem tratamento prévio utilizando-se a técnica da pastilha de KBr [41], obtida misturando-se 1 mg do respectivo propelente com 40 mg de brometo de potássio, que em seguida foi triturada em um almofariz até a obtenção de uma massa uniforme. O produto final foi colocado em porta-amostra de metal, e levado a uma prensa hidráulica para a obtenção da pastilha. A pastilha obtida foi analisada no Spectrum 2000 com varredura na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Em outra análise, uma porção de amostra foi tratada com 40 mL de éter etílico à uma temperatura de 34,5°C, onde se obteve um líquido levemente amarelado e um precipitado. O líquido obtido foi espalhado sobre a superfície de um cristal de KBr e analisado no infravermelho. Este procedimento é conhecido como técnica do filme líquido [41].

### **3. 6 - Caracterização do Propelente BD – 111 por FT-IR**

A amostra de propelente BD foi analisada inicialmente empregando-se os mesmos procedimentos adotados para o propelente BS REX 1200, para obtenção do espectro pela técnica da pastilha de KBr.

A segunda parte consistiu da dissolução de uma porção não definida da amostra em éter a 34,5°C, onde foi obtido um precipitado. Este precipitado foi tratado com água quente para a separação de todo o solvente orgânico. A solução obtida a partir do precipitado

dissolvido em água foi levada para evaporação, que forneceu um resíduo em pouca quantidade que foi analisado pela técnica da pastilha com KBr sem concentração definida .

Finalmente, a parte solúvel obtida pela dissolução da amostra de BD em éter quente, fornecendo um líquido de cor laranja, foi analisada pela técnica do filme líquido [41].

### **3. 7 - Determinação dos Parâmetros Cinéticos de Decomposição Térmica por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

As determinações dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica das amostras dos propelentes BS e BD foram realizadas nas razões de aquecimento de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0°C.min<sup>-1</sup>. Para cada razão de aquecimento foram efetuadas as respectivas calibrações utilizando-se como referências índio e alumínio. Foi empregada atmosfera de gás nitrogênio, sob uma vazão de 25 mL.min<sup>-1</sup>. A massa de amostra adotada foi de aproximadamente 1 mg acondicionadas em porta-amostra de alumínio com um furo na tampa . Foram obtidas curvas térmicas em triplicata. Os cálculos dos parâmetros cinéticos foram realizados utilizando-se o método do deslocamento de pico de Ozawa [35, 36].

### **3. 8 - Determinação dos Parâmetros Cinéticos de Decomposição Térmica por Análise Termogravimétrica (TG)**

Antes da obtenção das curvas térmicas foi procedida a calibração do respectivo aparelho quanto à temperatura, utilizando índio e alumínio como referências. A determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica do propelente BS e BD via termogravimetria, foi realizada utilizando-se taxas de aquecimento de 2,0, 2,5 e 3,0°C.min<sup>-1</sup>, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 40 mL.min<sup>-1</sup>. As massas adotadas para os ensaios

com o propelente base simples foi de aproximadamente 1 mg e para o propelente base dupla por volta de 2 mg. Os parâmetros cinéticos foram calculados utilizando-se o método do modelo livre de Vyazovkin [34].

### **3. 9 - Avaliação do Método de Extração e de Quantificação do Estabilizante**

O método empregado neste trabalho para a extração do estabilizante da amostra de propelente teve como base o utilizado por Fillipovic e Jelisavac [21]. Inicialmente, foram realizados dois experimentos para uma avaliação do método de extração e do método de quantificação do estabilizante extraído.

Primeiramente, foram determinados os tempos de retenções dos estabilizantes difenilamina e 2-nitro-difenilamina na solução obtida pelo procedimento de extração dos propelentes BS e BD, respectivamente. Para isto foram realizadas as extrações dos estabilizantes, conforme descrito em 3.10, nos propelentes sem envelhecer. As soluções obtidas foram, então, analisadas nas condições descritas para análise por cromatografia líquida. Os picos obtidos nos cromatogramas foram comparados com os obtidos para uma solução padrão de difenilamina e 2-nitro-difenilamina, analisadas nas mesmas condições. Os picos foram sobrepostos para avaliação do tempo de retenção de cada estabilizante.

A segunda avaliação teve como enfoque a determinação do tempo necessário para que todo o estabilizante presente no propelente fosse extraído pelo solvente. Este tópico foi avaliado variando-se o tempo de contato entre o solvente e o propelente, onde, foram adotados os tempos de 48 e 144 horas de extração. As soluções obtidas foram preparadas como apresentado no item 3.10, com a posterior quantificação da concentração de estabilizante.

### 3. 10 - Procedimento de Extração e Quantificação do Estabilizante nos Propelentes

O procedimento de extração consistiu da tomada de  $1,0000 \pm 0,0001$  g de amostra, com sua posterior transferência para um frasco de vidro com tampa e boca esmerilhada, contendo precisamente 50 mL de diclorometano. O frasco foi tampado e colocado sob agitação constante durante 3 horas seguidas. Ao término da agitação inicial a amostra foi deixada em repouso por um período de aproximadamente 45 horas, sendo que, ao longo do tempo foram realizadas agitações periódicas para a renovação da superfície de contato entre o propelente e o solvente.

Decorrido o tempo, foi tomada precisamente uma alíquota de 5mL da solução final, que foi transferida para um béquer de 25mL. O solvente foi evaporado em um banho-maria a uma temperatura não superior a 40°C. O resíduo obtido no béquer foi dissolvido com uma solução constituída de acetonitrila e água na proporção de 1:1 em volume. A etapa seguinte consistiu da transferência do material presente no béquer para um balão volumétrico de 25 mL. Por final, o balão foi avolumado com solução de acetonitrila e água, seguida de homogeneização [21]. A amostra foi analisada por cromatografia líquida utilizando-se uma coluna C18, utilizando-se uma fase móvel também de acetonitrila e água (1:1) em volume, em um fluxo de 2 mL/min. A quantificação dos estabilizantes foi realizada em triplicata.

Para a quantificação da concentração de estabilizante foi obtida uma curva analítica por um sistema de padrão externo, a partir de seis soluções padrões dos respectivos estabilizantes. As concentrações adotadas para as soluções dos padrões foram calculadas assumindo-se que a concentração de estabilizante no propelente BS fosse de 1% em massa e do BD por volta de 2% em massa. O intervalo entre o padrão de maior e o de menor concentrações foi calculado de modo que a concentração determinada para o estabilizante no propelente ficasse no meio deste intervalo. Sendo assim, as concentrações dos padrões de difenilamina estiveram no intervalo de 4 a 60mg/L e de 2-nitro-difenilamina de 8 a 180mg/L.

Por final, foram adotados apenas cinco padrões para a obtenção da curva analítica, onde foram escolhidos aqueles que apresentaram um melhor coeficiente de correlação ( $R^2$ ) [21].

### **3. 11 - Procedimento de Envelhecimento Térmico dos Propelentes**

Para a realização do processo de envelhecimento das amostras, inicialmente o propelente BD foi cortado com o auxílio de uma lâmina no formato de pequenos cubos com a dimensão de aproximadamente  $1/8 \text{ cm}^3$  [8,9]. O propelente BS foi envelhecido sem qualquer adequação física. O processo de envelhecimento do propelente foi realizado mediante a introdução de 20g dos propelentes em tubos de vidros, que foram em seguida colocados nos blocos de aquecimento, previamente estabilizados nas temperaturas de 60, 70 e 80°C [7-9].

Ao decorrer do tempo de envelhecimento, foram, coletadas amostras dos respectivos propelentes, que foram armazenadas em frascos de vidro. Estes frascos foram fechados e colocados em dessecador para a posterior quantificação da concentração do estabilizante remanescente. A cada data de coleta para análise, as amostras foram agitadas com o objetivo da obtenção de um processo de envelhecimento homogêneo. Ao término do tempo de envelhecimento as amostras obtidas para cada temperatura foram analisadas individualmente por cromatografia líquida para a quantificação do estabilizante remanescente [7-9].

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta todos os resultados obtidos neste trabalho, e que estão subdivididos em seções, apresentados na seguinte seqüência:

- provas de estabilidade Bergman & Junk, Alemã e Armazenamento;
- caracterização dos propelentes pela técnica de Espectroscopia por Infravermelho (FT-IR);
- determinação dos parâmetros cinéticos via análise térmica; e
- determinação dos parâmetros cinéticos de consumo dos estabilizantes envelhecidos isotermicamente.

É apresentada, também, uma discussão dos dados coletados, sendo abordados os tópicos relativos à interpretação dos dados.

### 4.1 - Resultados : Provas de Estabilidade

#### 4.1.1 - Prova de estabilidade Bergman & Junk 132°C

A avaliação da estabilidade química das amostras de propelentes BS e BD é obtida mediante a determinação quantitativa de gases NO<sub>x</sub> liberados durante o aquecimento e absorvidos pela solução de iodeto de potássio, que pode ser calculado pela seguinte fórmula:

$$V = f \cdot v_g \cdot 0,224, \quad (25)$$

em que:

$V$  = volume (mL) de NO liberado por miligrama de amostra;

$f$  = fator de correção da concentração da solução de tiosulfato de sódio; e

$v_g$  = volume gasto (mL) de Solução de tiosulfato de sódio.

Os respectivos valores calculados para o volume de gás NO<sub>x</sub> das amostras de propelentes BS e BD são apresentados na tabela 1.

**TABELA 1** - Resultados obtidos para os teste Bergman & Junk dos propelentes BS e BD.

<b>BS REX 1200</b>		<b>BD-111</b>	
Análise Nº	V. NO <sub>x</sub> /mg de amostra	Análise Nº	V. NO <sub>x</sub> /mg de amostra
01	1,29	01	0,224
02	1,51	02	0,146
03	1,30	03	0,246
<b>Média</b>	1,37 ± 0,12	<b>Média</b>	0,205 ± 0,05

A partir do volume determinado de gás NO<sub>x</sub> liberado por miligrama de amostra de propelente (V), é atribuída uma pontuação, conforme apresentado na tabela 2. Como pode ser observado, quanto menor o volume gás determinado no referido teste, maior a pontuação atribuída ao propelente. Portanto, foram atribuídas notas máximas, resultando em um valor de 4 pontos para cada propelente [42].

**TABELA 2** - Pontuação atribuída para a prova Bergman & Junk.

<b>BASE DUPLA</b>					
Valores de V	V ≤ 1,4	1,4 < V ≤ 1,7	1,7 < V ≤ 2,0	2,0 < V ≤ 2,3	2,3 < V
Pontos	4	3	2	1	0
<b>BASE SIMPLES C/ OU S/ COBERTURA</b>					
Valores de V	V ≤ 2,2	2,2 < V ≤ 2,5	2,5 < V ≤ 2,7	2,7 < V ≤ 2,9	2,9 < V
Pontos	4	3	2	1	0

#### 4.1. 2 - Prova de estabilidade Alemã 134,5°C

Os tempos (minutos) determinados neste teste de avaliação de estabilidade química estão apresentados na tabela 3.

**TABELA 3** – Resultados para a prova Alemã de estabilidade química.

<b>BS REX 1200</b>			<b>BD-111</b>		
<b>VIR</b>	<b>VAP</b>	<b>EXP</b>	<b>VIR</b>	<b>VAP</b>	<b>EXP</b>
70 min	95 min	>300 min	70 min	90 min	>300 min
70 min	95 min	>300 min	70 min	90 min	>300 min
70 min	95 min	>300 min	70 min	90 min	>300 min

Determinados os respectivos tempos para as observações descritas anteriormente para este teste, a avaliação final é realizada mediante a atribuição de pontos para cada observação, conforme apresentado nas tabelas 4 e 5 e então somadas. Como na prova Bergman & Junk, no respectivo teste as pontuações obtidas para os propelentes avaliados também foram as maiores, sendo, portanto, para o BS e BD igual a 6 pontos [43].

**TABELA 4** - Pontuação relativa à prova Alemã para propelente BS.

<b>Resultado da Prova</b>			
Base Simples	VIR $\geq$ 60min	60min > VIR $\geq$ 40min	VIR < 40min
	VAP $\geq$ 70min	70min > VAP $\geq$ 45min	VAP < 45min
	EXP $\geq$ 300min	300min > EXP $\geq$ 240min	EXP < 240min
Pontos	2	1	0

**TABELA 5** - Pontuação relativa à prova Alemã para propelente BD.

<b>Resultado da Prova</b>			
Base Dupla	VIR $\geq$ 40min	40min > VIR $\geq$ 30min	VIR < 30min
	VAP $\geq$ 50min	40min > VAP $\geq$ 40min	VAP < 40min
	EXP $\geq$ 300min	300min > EXP $\geq$ 240min	EXP < 240min
Pontos	2	1	0

#### 4.1.3 - Prova de estabilidade de Armazenamento 100°C

Como relatado anteriormente, a avaliação do respectivo teste é obtida mediante a determinação do tempo necessário para o início da decomposição da amostra diante do armazenamento em um ambiente de temperatura de 100°C, durante um máximo de três dias. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 6.

**TABELA 6** - Resultados da prova de armazenamento.

<b>BS REX 1200</b>	<b>BD-111</b>
t > 3	t > 3
t > 3	t > 3
t > 3	t > 3

Como para as avaliações anteriores, no respectivo estudo também é atribuída uma pontuação para o tempo (dias) necessário para liberação de gases, conforme apresentado na tabela 7, onde foram obtidas pontuações máximas para os propelentes amostras [44].

**TABELA 7** - Pontuação para os testes de armazenamento.

Base Dupla	t $\geq$ 3	3 > t $\geq$ 2	2 > t $\geq$ 1	t < 1
Base Simples	t $\geq$ 3	3 > t $\geq$ 2	2 > t $\geq$ 1	t < 1
Pontos	3	2	1	0

#### 4.1. 4 - Discussão : Provas de estabilidade química

A avaliação final quanto à estabilidade das amostras de propelente BS REX 1200 e BD - 111 são obtidas mediante a soma das pontuações determinadas nas provas de estabilidades abordadas anteriormente, as pontuações obtidas para cada prova são somadas e o resultado final avaliado, conforme os critérios apresentados na tabela 8.

**TABELA 8** – Critérios de avaliação para a estabilidade química dos propelentes.

<b>Estabilidade Química</b>	<b>Total de Pontos das 3 Provas</b>
Boa	$n \geq 8$
Regular	$8 > n \geq 4$
Ruim	$n < 4$

As pontuações atribuídas para cada teste realizado no respectivo trabalho e os valores finais obtidos com as somatórias dos pontos individuais, são apresentadas na tabela 9.

**TABELA 9** - Pontuação obtida para as amostras de BS e BD nos testes de estabilidade.

<b>Propelente</b>	<b>Bergman-Junk</b>	<b>Teste Prova Alemã</b>	<b>Armazenamento</b>	<b>Total</b>
BS REX 1200	4	6	3	13
BD - 111	4	6	3	13

As avaliações das condições químicas das amostras de propelentes, realizadas por meio das provas Bergman & Junk, Armazenamento e Alemã indicaram que as amostras se encontram dentro de condições de estabilidade químicas consideradas aceitáveis por estes métodos convencionais, e que são estabelecidas pela norma interna do Laboratório de Explosivos da ASD, do IAE /CTA, fundamentados na Norma Militar Brasileira [45].

Cabe salientar que, apesar destas técnicas terem procedimentos diferentes de avaliação, os princípios denotam serem os mesmos, ou seja, observam o comportamento da amostra mediante aquecimento no modo isotérmico. Observa-se, em princípio, que a prova Bergman & Junk oferece parâmetros de avaliação em relação ao volume de gases  $\text{NO}_x$  liberado em meio aquecimento, pois, pode ser uma boa base de informações sobre a cinética de liberação dos gases  $\text{NO}_x$ , e fornece informações adicionais sobre a velocidade de consumo do estabilizante.

Este princípio foi utilizado por Sadasivan e Bhaumik [46] que demonstraram que a cinética de liberação dos gases  $\text{NO}_x$  mediante envelhecimento isotérmico, para duas amostras de propelentes BD, obedecem a uma reação de primeira ordem, quando estudados entre as temperaturas de 120 a 150°C. Como a cinética de consumo de estabilizante está relacionada a reação com os gases  $\text{NO}_x$ , possivelmente os dados obtidos a partir do método utilizado por Sadasivan e Bhaumik [46] poderiam ser um bom indicativo para uma projeção do volume de gases liberados em um ambiente de armazenamento, possibilitando a avaliação quanto à decomposição autocatalítica em função do consumo do estabilizante. Observa-se que nesse trabalho os autores encontraram a energia de ativação para o processo com um valor de 130 e 149 kJ/mol, que estão próximos aos obtidos no estudo da cinética de consumo do estabilizante do BS REX 1200 e BD-111. Esta similaridade pode estar relacionada ao fato que a cinética dos dois processos está ligada principalmente à velocidade de quebra dos grupos  $\text{NO}_x$  da cadeia de nitrocelulose [46].

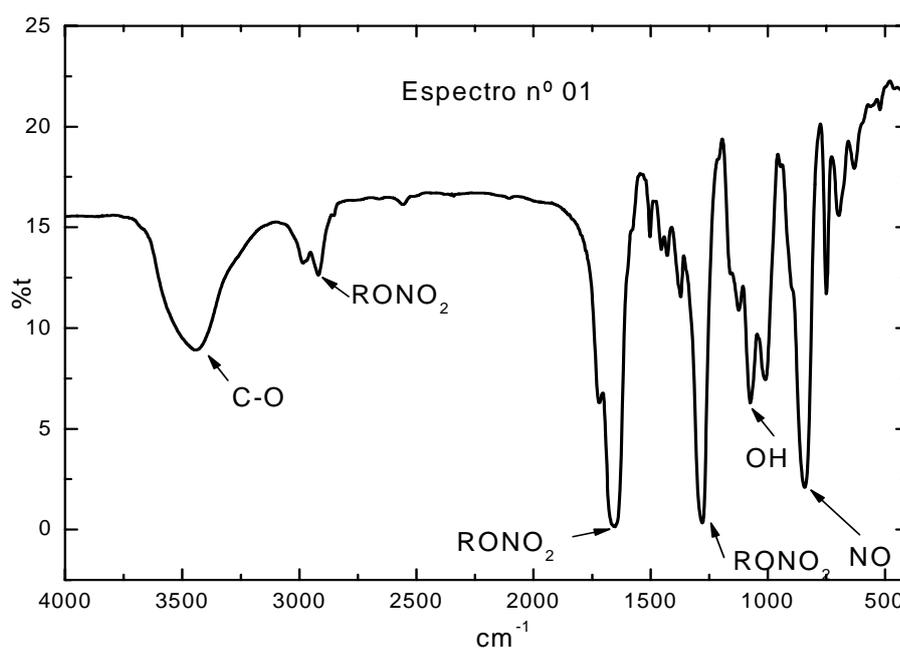
Em outro aspecto, Stankovick et al. [47] apresentaram um trabalho onde a estabilidade química de amostras de propelentes BD foram avaliadas, tendo como enfoque a verificação mediante envelhecimento no modo isotérmico, onde foram empregadas as técnicas Bergman & Junk e Armazenamento (100°C). As avaliações das estabilidades dos propelentes envelhecidos também foram, realizadas por curvas DSC e comparados às obtidas para a

amostra sem envelhecer. Como pode ser observado no trabalho de Stankovick et al. [47] a utilização de diferentes técnicas no estudo de materiais energéticos demonstra fornecer uma maior base de informações, e pode assegurar com maior segurança quanto a previsões da estabilidade destes materiais.

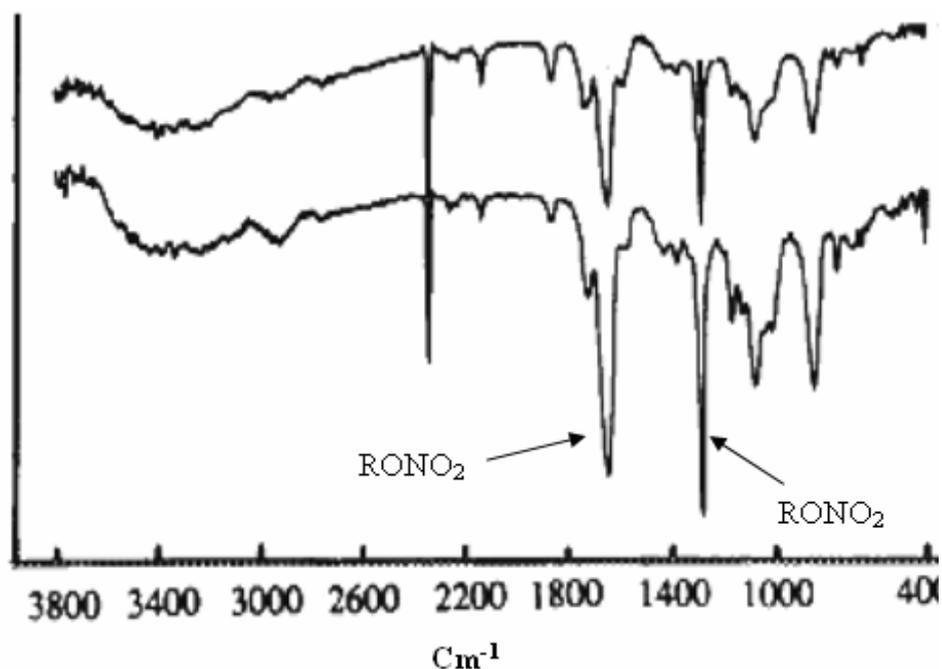
## 4.2 - Resultados : Caracterização do Propelente BS REX 1200 e BD-111 por FT-IR.

### 4.2.1 - Propelente BS REX 1200

No espectro nº 01 (Figura 15), são apresentadas as regiões de absorção obtidas para a amostra de propelente BS utilizando-se a técnica da pastilha de KBr. Observa-se, em relação as suas respectivas posições, formas e intensidades, associadas ao histórico da amostra, a presença de um composto do tipo nitrato orgânico [48]. As atribuições relativas aos grupos funcionais e suas respectivas regiões de absorção são apresentadas na tabela 10. O principal grupo de absorção obtido refere-se aos grupos NO, que são predominantes na estrutura de compostos como a nitrocelulose, estando em acordo com Merhari et al., figura 16 [49].



**FIGURA 15** – Espectro nº 01 do BS obtido pela técnica da pastilha de KBr.



**FIGURA 16** - Espectro de absorção da nitrocelulose obtido por Merhari et. al. [49].

**TABELA 10** - Regiões de absorção e as respectivos atribuições aos grupos funcionais.

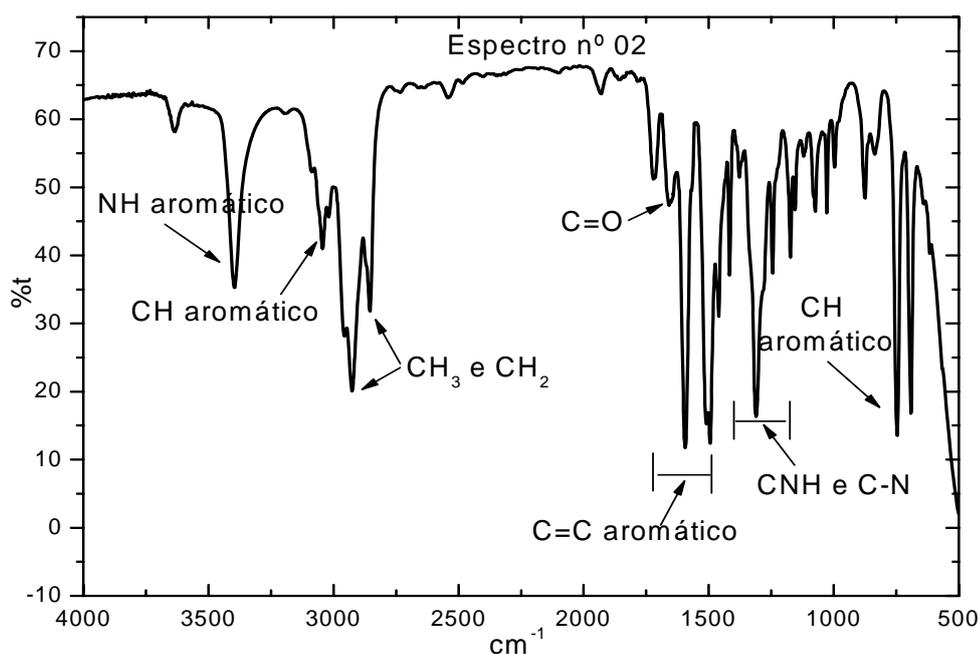
Atribuições	Regiões (cm <sup>-1</sup> )
νOH	3437
νRONO <sub>2</sub>	2923
νRONO <sub>2</sub>	1651
νC-O	1070
νC-O	1003
νNO	836
νRONO <sub>2</sub>	1280

O tratamento posterior do propelente BS com éter etílico a quente, onde o líquido resultante foi analisado por meio da técnica de filme líquido, forneceu o espectro nº 02 (Figura 17). A análise dos respectivos grupos funcionais (Tabela 11), indica a presença de uma amina aromática. Este espectro apresenta similaridade quando comparado ao espectro do composto difenilamina [50] (Figura 18). Assim, conclui-se que o composto apresenta em sua formulação o composto difenilamina.

Em uma análise mais detalhada da figura 18, observam-se também absorções nas regiões de 2955, 2925 e 2854 $\text{cm}^{-1}$ , características dos grupos  $\nu\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ , e ainda, em 1718 $\text{cm}^{-1}$  observadas para os grupos  $\text{C}=\text{O}$ , indicando a presença de um composto orgânico carboxilado. Entretanto, estas observações não permitem identificar com precisão a identidade do composto. Portanto, dentro dos limites de detecção da técnica pela análise FT-IR da amostra propelente BS REX-1200, conclui-se que a formulação é composta principalmente de nitrocelulose, difenilamina e traços de um composto carboxilado.

**TABELA 11** - Regiões de absorção e as respectivas atribuições aos grupos funcionais.

Atribuições	Região ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu\text{NH}$ aromático	3395
$\nu\text{CH}$ aromático	3085
$\nu\text{C}=\text{C}$ aromático	1593, 1494 e 1519
$\nu\text{CNH}$ , e $\nu\text{C}-\text{N}$	1310
$\nu\text{CH}$ aromático	746 e 691



**FIGURA 17** – Espectro n° 02 obtido para o BS pela técnica do filme líquido.

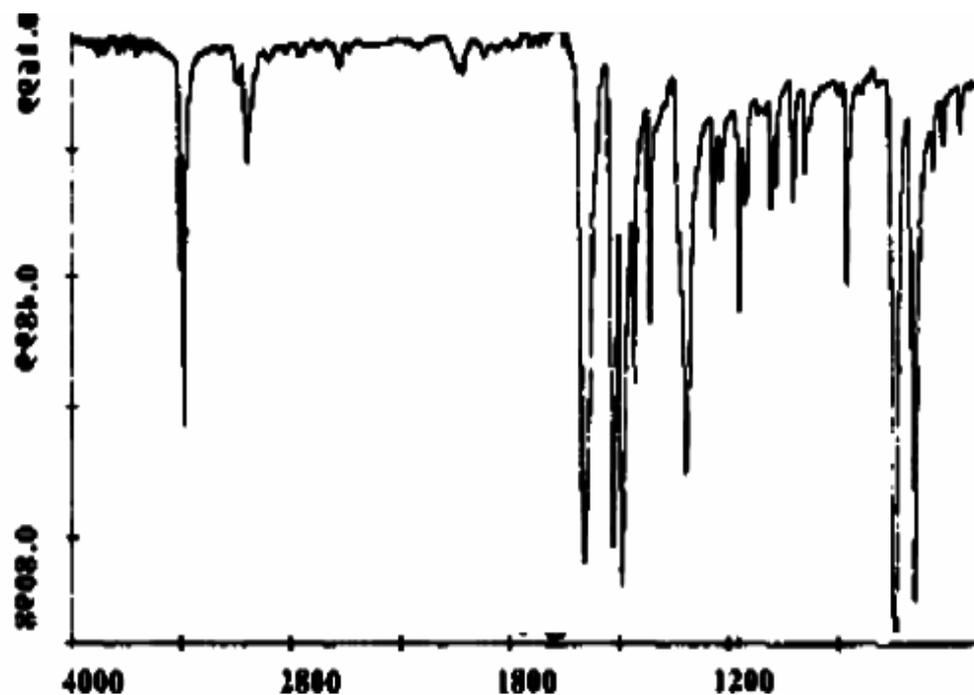


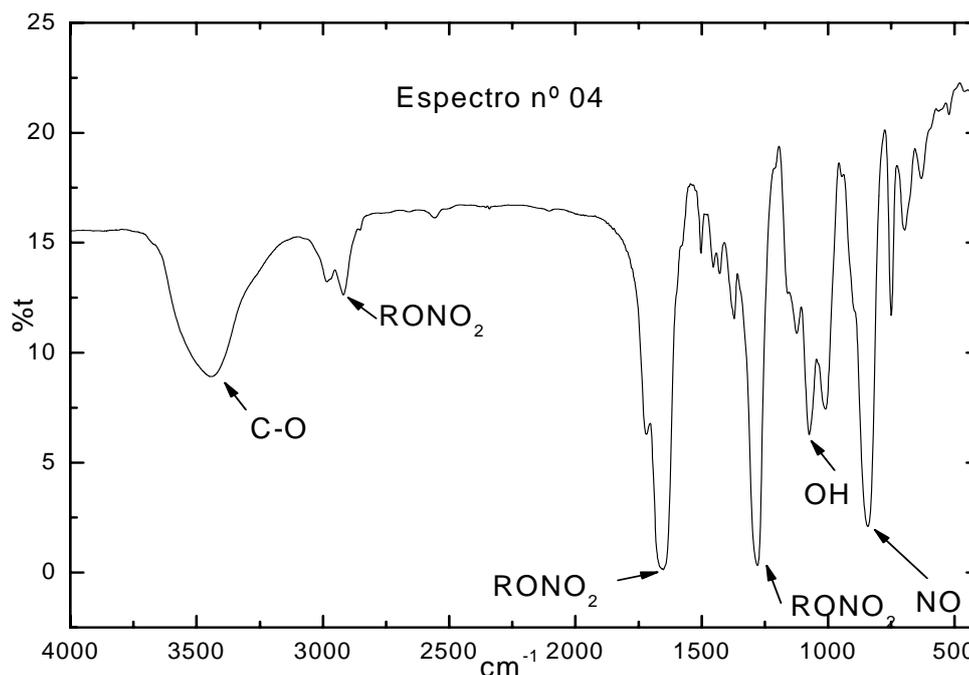
FIGURA 18 - Espectro de absorção da difenilamina [50].

#### 4.2. 2 - Propelente BD-111

Como realizado na amostra de BS, o propelente BD foi analisado inicialmente, sem tratamento prévio, pela técnica da pastilha de KBr. As principais absorções e suas respectivas regiões estão apresentadas no espectro nº 03 (Figura 19). Pelas posições (Tabela 12), formas e intensidades dos picos de absorção e observa-se a presença de nitrocelulose [48].

TABELA 12 - Regiões de absorção e as respectivos atribuições aos grupos funcionais.

Atribuições	Região (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ C=O e KBr	3435 e 1629
$\nu$ C=C aromático,	1485 e 1466
$\nu$ C=O	1384
$\nu$ CH aromático	1075, 758 e 703

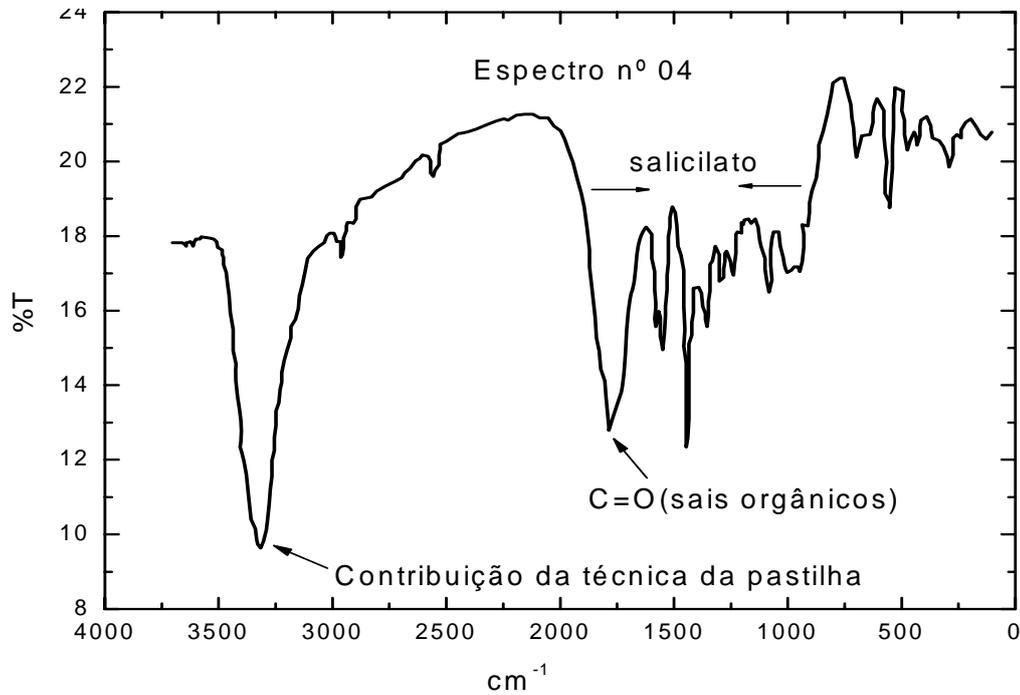


**FIGURA 19** – Espectro nº 03 do propelente BD obtido pela técnica da pastilha com KBr.

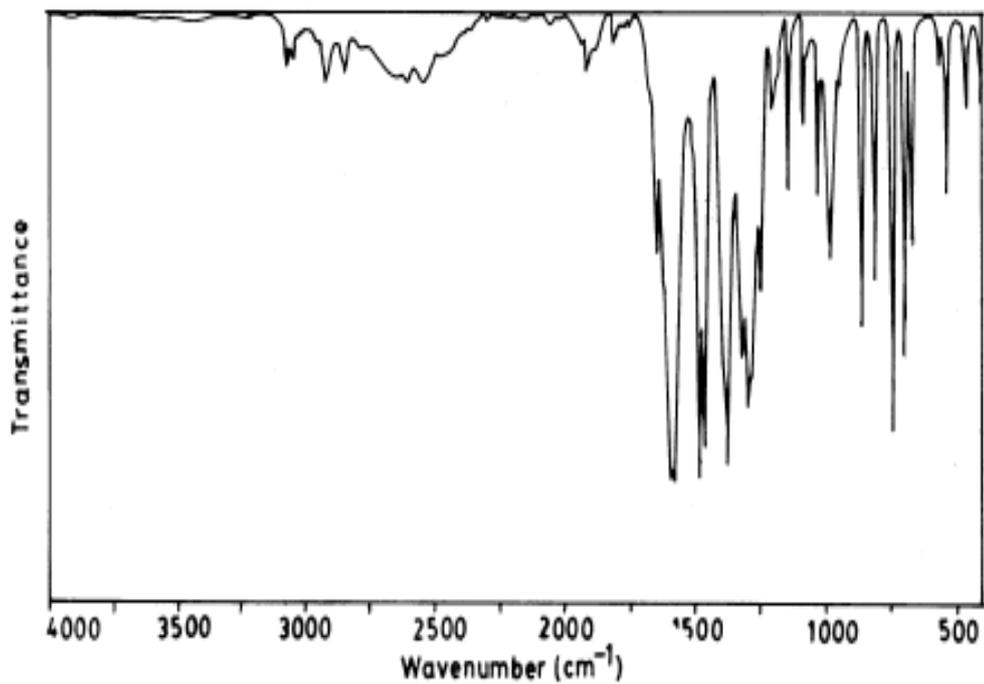
Pela análise ao espectro nº 04 (Figura 20), obtido a partir do material extraído com água quente do precipitado, são observadas bandas intensas nas regiões em  $3435$  e  $1629\text{cm}^{-1}$ , que é basicamente devido à contribuição da técnica da pastilha, provavelmente pela absorção dos grupos OH da água. Entretanto, na região de  $1629\text{cm}^{-1}$ , os grupos  $\text{C}=\text{O}$ , provenientes de sais de ácidos orgânicos, também absorvem [48], fato que aliado às demais absorções sugerem a presença de um sal de ácido aromático. Comparando-se a figura 20 com o espectro obtido para o salicilato [51] (Figura 22), verificam-se similaridades. Conclui-se, portanto, a provável presença de um sal orgânico.

É preciso salientar que as absorções relativas aos grupos funcionais  $\nu\text{C}=\text{O}$  de sais de ácidos orgânicos, estão relativamente mascaradas pela absorção dos grupos OH, devido à técnica de análise empregada. Observa-se ainda que a absorção em  $1384\text{cm}^{-1}$  dos grupos  $\nu\text{C}=\text{O}$  visualizados na figura 20, apresenta-se mais intensa que as observadas nos espectros de salicilato (Figura 21). Isto pode ser um indicativo que um outro grupo pode estar absorvendo também nesta mesma região. Um grupo que absorve nesta região é o nitrato inorgânico  $\text{NO}_3^-$ ,

composto normalmente utilizado em propelentes [48]. Em decorrência de não existirem outras bandas de absorções bem características de nitratos inorgânicos, que pudessem caracterizar a presença do composto, não é possível assegurar com precisão a sua presença.



**FIGURA 20** – Espectro nº 04 do propelente BD obtido pela técnica da pastilha KBr.

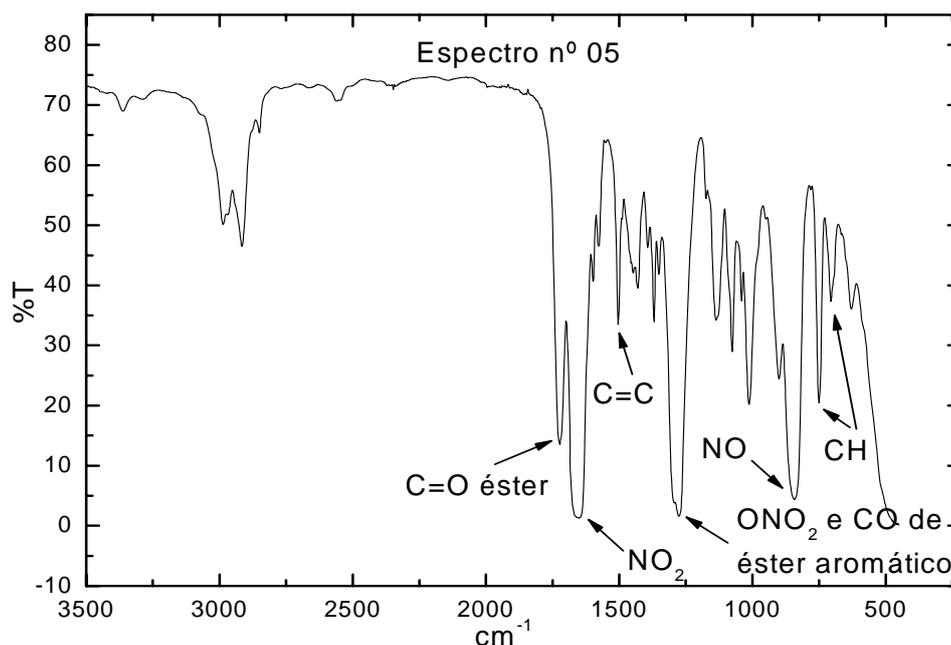


**FIGURA 21** – Espectro da absorção do salicilato [51].

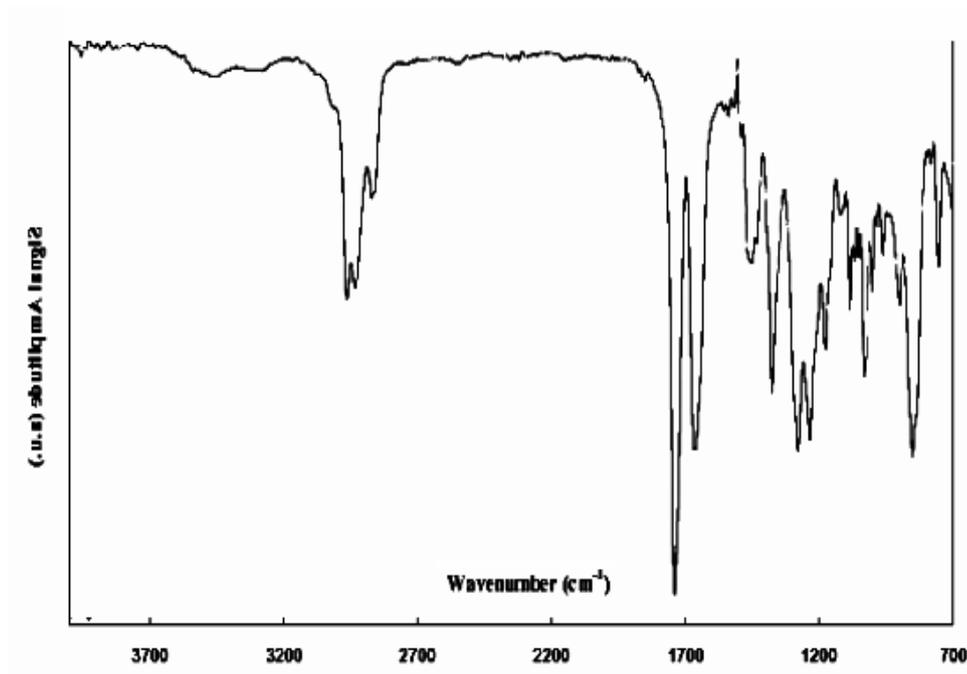
Finalizando, o espectro nº 05, obtido a partir da parte solúvel em éter e analisado pela técnica do filme líquido, é apresentado na figura 22. As absorções observadas e suas prováveis atribuições podem ser divididas em dois conjuntos. No primeiro bloco as absorções em torno de  $1650\text{cm}^{-1}$ ,  $1275\text{cm}^{-1}$ ,  $1076$ ,  $1012$  e  $842\text{cm}^{-1}$  (Tabela 13), indicam a presença de um nitrato orgânico similar à nitroglicerina (figura 23) [52]. No segundo, as absorções em  $1723\text{cm}^{-1}$ ,  $1598$ ,  $1577\text{cm}^{-1}$ ,  $749$  e  $704\text{cm}^{-1}$  indicam presença de um éster aromático, possivelmente dietilftalato.

**TABELA 13** - Regiões de absorção e as respectivas atribuições aos grupos funcionais.

Atribuições	Região ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\nu\text{NO}_2$ ;	$1650\text{cm}^{-1}$ ,
$\nu\text{C}=\text{O}$ éster;	$1723\text{cm}^{-1}$ ,
$\nu\text{RONO}_2$ e $\nu\text{CO}$ éster aromático	$1275\text{cm}^{-1}$
( $\delta$ ) grupos NO,	$842\text{cm}^{-1}$
$\nu\text{C}=\text{C}$ aromático;	$1598$ e $1577\text{cm}^{-1}$ ,
$\nu\text{CH}$ aromático	$749$ e $704\text{cm}^{-1}$



**FIGURA 22** – Espectro nº 05 obtido para o BD-111 pela técnica do filme líquido.



**FIGURA 23** - Espectro de absorção da nitroglicerina [52].

Assim, dentro dos limites de detecção da técnica FT-IR foram identificados na amostra de propelente BD: nitrocelulose, nitroglicerina, um sal de ácido orgânico e um éster aromático. Estes últimos possivelmente sejam respectivamente o salicilato de chumbo e o dietilftalato. O composto 2-nitro-difenilamina, presente na maioria das formulações de propelentes BD, não foi identificado na análise FT-IR da referida amostra, provavelmente em decorrência de suas absorções estarem sendo sobrepostas pelos demais componentes presentes em maiores concentrações [48].

Mediante as análises realizadas para a caracterização das amostras de BS e BD pela técnica de FT-IR, em conjunto com informações obtidas da empresa fabricante dos propelentes, determinaram-se os constituintes participantes das formulações dos respectivos propelentes, e que estão apresentados na tabela 14.

**TABELA 14** - Constituição básica das formulações de propelentes.

Propelente BS	Propelente BD
Nitrocelulose	Nitrocelulose
Acetona	Nitroglicerina
Difenilamina	Dietilftalato
Grafite	2-nitro-difenilamina
-	Salicilato de Chumbo

#### 4.2. 3 - Discussão : Caracterização por FT-IR BS REX 1200 e BD-111

Os procedimentos empregados tiveram como princípio a separação dos componentes por meio da diferença de solubilidade em diferentes solventes, como o éter, acetona e a água, com sua posterior identificação pela obtenção do espectro utilizando a técnica da pastilha ou do filme líquido.

A caracterização das formulações dos propelentes, mediante análise por espectroscopia na região do infravermelho, foi eficaz na identificação do estabilizante DPA, mas apresentou limitação em relação ao 2-N-DPA. Sabendo-se que a concentração do referido estabilizante está por volta de 2% em massa, a sua não identificação em decorrência da sua concentração estaria descartada, tendo em vista a identificação da difenilamina no propelente BS com uma concentração de 1% em massa.

Assim, cabe concluir que as bandas originadas pelo 2-nitro-difenilamina estão mascaradas por outros grupos funcionais. Por isso, observa-se que, em algumas situações, o ideal é a utilização de diferentes técnicas para a completa caracterização de um composto. Apesar de técnicas como a cromatografia líquida não serem utilizadas para identificação, a sobreposição dos picos obtidos pela comparação com padrões, aliada a informações do fabricante, foi considerada neste trabalho como uma ferramenta de auxílio na identificação desta substância.

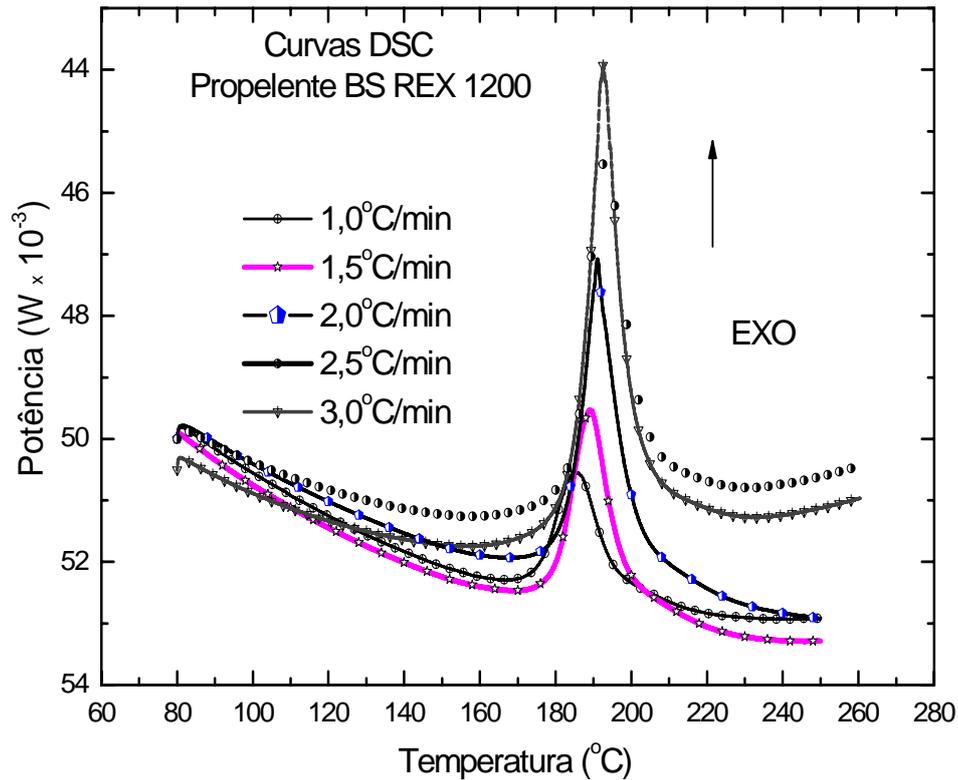
Sadasivan e Bhaumik [46] apresentam uma absorção na região  $3000\text{ cm}^{-1}$ , obtida a partir da análise por FT-IR de um condensado formado pelo aquecimento de um propelente base dupla e analisado pela técnica do filme líquido, que segundo os autores é característica do grupo funcional N-H presente no composto 2-nitro-difenilamina. Quando comparada às obtidas no espectro nº05 (Figura 22), observam-se similaridades. A partir deste conjunto de informações foi, determinada a presença de 2-N-DPA no propelente BD-111.

Um ponto a ser observado na obtenção dos espectros do propelente BS REX 1200, refere-se à presença de um composto carboxilado, que não pôde ser identificado devido à baixa intensidade das bandas produzidas. Sais orgânicos, como o salicilato de chumbo, podem ser empregados em propelentes como catalisadores de queima [53,54]. Pode-se supor que tais bandas são originárias da presença deste composto também na formulação de propelente BS, como, observado para o propelente BD, porém em menor quantidade.

### **4.3 – Resultados : Determinação dos Parâmetros Cinéticos Via Termoanálise.**

#### **4.3.1 - Determinação dos parâmetros cinéticos do propelente BS REX 1200 por DSC**

As curvas DSC obtidas para a amostra de propelente BS REX 1200 sob as razões de aquecimento de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0°C, estão apresentadas na figura 24. Para cada razão de aquecimento foram obtidas curvas em triplicata e a temperatura de pico utilizada para a obtenção dos parâmetros cinéticos foi retirada a partir de uma média ponderal. Os dados estão apresentados na tabela 15.

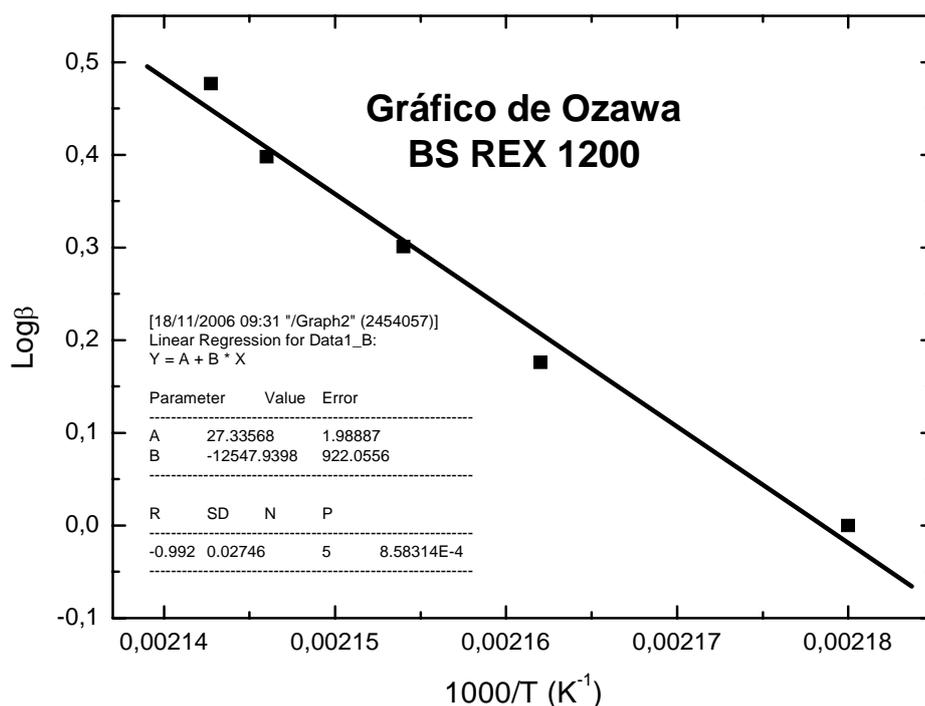


**FIGURA 24** - Curvas DSC do propelente BS nas razões de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0°C/min.

**TABELA 15** – Dados obtidos para as temperaturas de pico do propelente BS REX 1200.

Razão de aquecimento ( $\beta$ )	Tp. 1 °C	Tp. 2 °C	Tp. 3 °C	Média °C	DP °C
1,0°C/min	185,55	185,55	185,68	185,593	$\pm 0,08$
1,5°C/min	190,34	189,08	188,78	189,400	$\pm 0,83$
2,0°C/min	190,96	191,12	191,20	191,093	$\pm 0,12$
2,5°C/min	193,38	192,58	192,38	192,780	$\pm 0,53$
3,0°C/min	194,64	194,16	193,52	194,107	$\pm 0,56$

Com as temperaturas de pico os parâmetros cinéticos foram calculados a partir do gráfico de  $\log \beta$  vs  $1/T_p$  ( $T_p$  = temperatura de pico) [35-36] (Figura 25).



**FIGURA 25** - Gráfico de Ozawa para o propelente BS REX 1200.

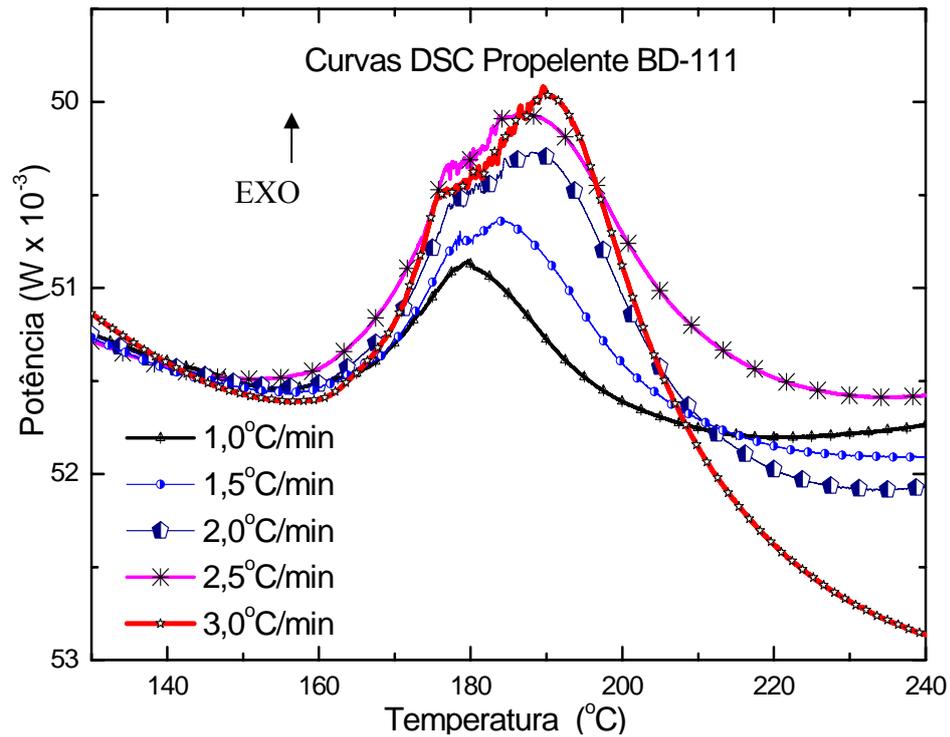
A energia de ativação e o fator pré-exponencial para o processo foram calculados utilizando as equações 12 e 13, respectivamente, obtendo os valores apresentados na tabela 16. O valor da variação de entalpia foi obtido pela integração das áreas das respectivas curvas DSC em diferentes razões de aquecimento onde foi aplicada uma média ponderal.

**TABELA 16** - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica do propelente BS REX 1200 via curvas DSC.

Ea (kJ/mol)	Fator pré-exponencial A (min <sup>-1</sup> )
228,47 ± 16,79	1,34.10 <sup>25</sup>

#### 4.3. 2 - Determinação dos parâmetros cinéticos do propelente BD-111 por DSC

As curvas DSC obtidas para a amostra de propelente BD-111, sob as razões de aquecimento de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0°C, são apresentadas na figura 26. As temperaturas de pico obtidas estão apresentadas na tabela 17.

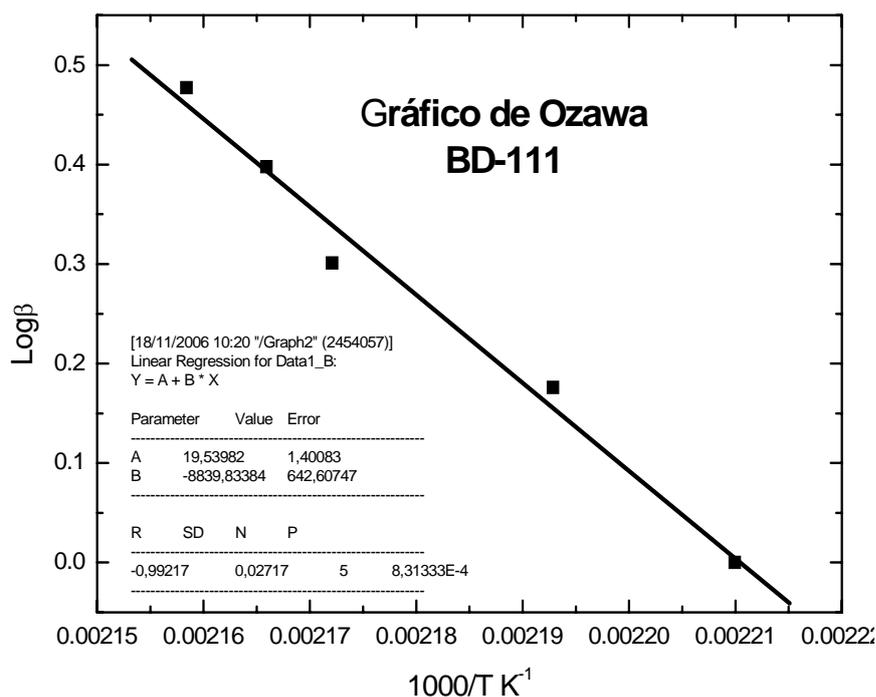


**FIGURA 26** - Curva DSC do propelente BD nas razões de 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0°C/min.

**TABELA 17** - Dados obtidos para as temperaturas de pico do propelente BD-111.

Razão de aquecimento ( $\beta$ )	Tp 1 °C	Tp 2 °C	Tp 3 °C	Média °C	DP °C
1,0°C/min	179,22	179,67	179,02	179,30	$\pm 0,33$ °C
1,5°C/min	182,78	182,65	183,05	182,82	$\pm 0,20$ °C
2,0°C/min	187,80	187,17	186,60	187,19	$\pm 0,60$ °C
2,5°C/min	188,08	188,25	189,17	188,50	$\pm 0,59$ °C
3,0°C/min	190,60	191,65	190,16	190,80	$\pm 0,77$ °C

O gráfico de Ozawa [35] (Figura 27) foi obtido para a determinação dos parâmetros de Arrhenius a partir das equações 12 e 13, apresentados na tabela 18.



**FIGURA 27** - Gráficos de Ozawa para análise cinética do propelente BD.

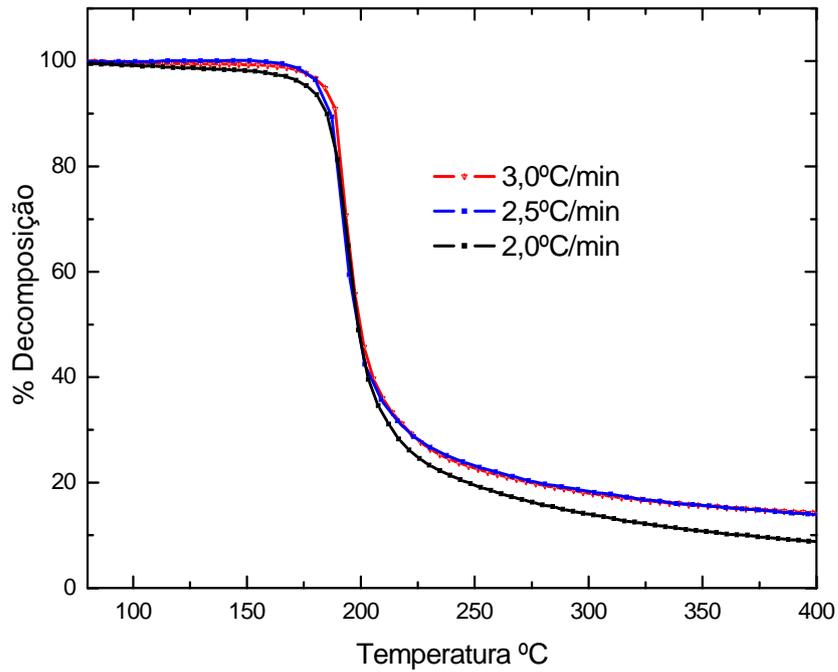
**TABELA 18** - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica de Propelente BD-111 via curvas DSC.

Energia de Ativação	Fator pré-exponencial (A)
160,94 ± 11,69 kJ/mol	3,31.10 <sup>17</sup> min <sup>-1</sup>

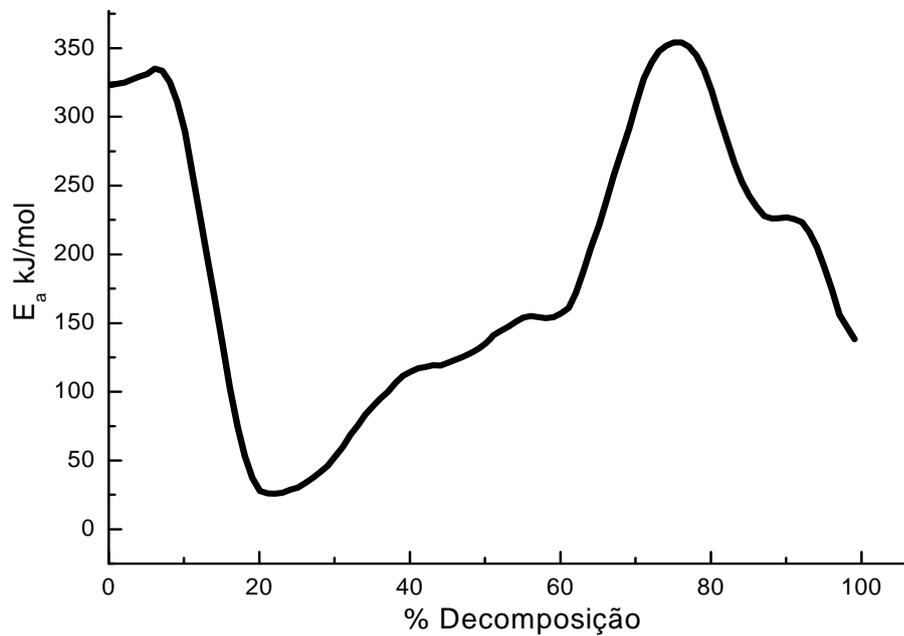
Avaliando-se os respectivos coeficientes de relação ( $R^2$ ) obtidos para os gráficos de Ozawa [35] (Figuras 25 e 27), observa-se uma boa linearidade entre os pontos pertencentes à reta, denotando, que os dados estão dentro de uma boa correlação. Observa-se, ainda, que o método do deslocamento de pico demonstra-se eficiente.

#### 4.3. 3 - Determinação dos parâmetros cinéticos do propelente BS REX 1200 por TGA

As curvas TG obtidas nas razões de 2,0, 2,5 e 3,0°C/min para a amostra de propelente BS estão apresentadas na figura 28. A partir das respectivas curvas a variação da energia de ativação em função da fração de decomposição (figura 29) foi calculada utilizando-se o software da Mettler (STARE software), pelo modelo livre de Vyazovikin (MFK) [34].

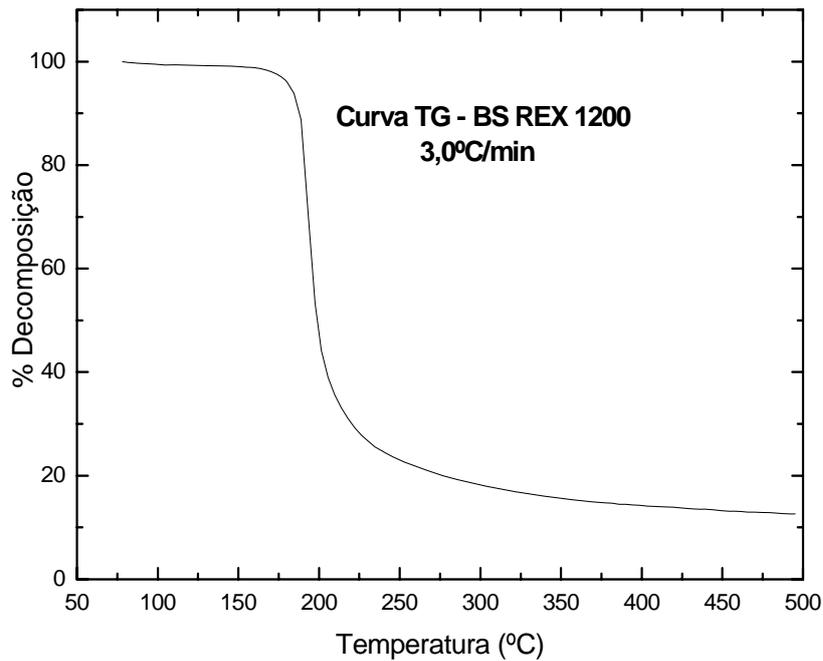


**FIGURA 28** – Curvas TG do BS REX 1200 nas razões de 2,0, 2,5 e 3,0°C/min.



**FIGURA 29** – Gráfico da variação da  $E_a$  x % de decomposição para o BS REX 1200.

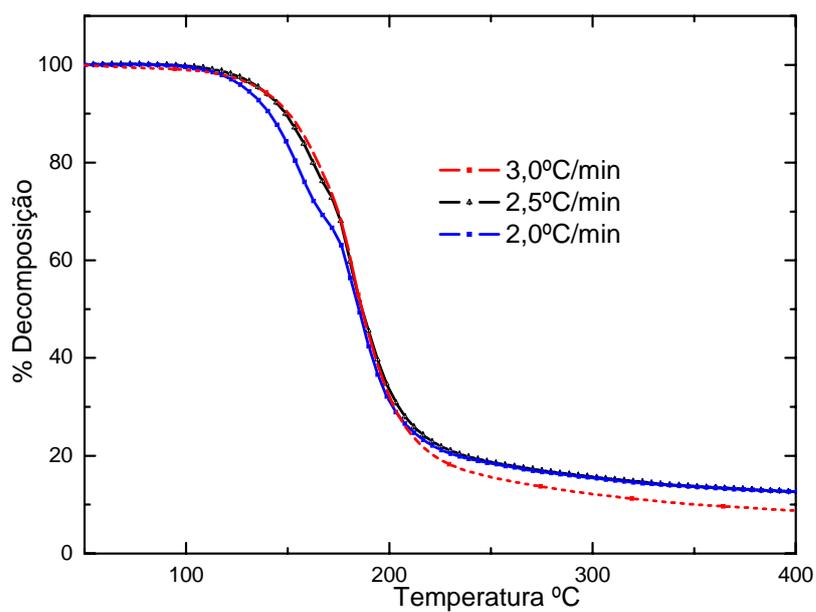
A seguir, é apresentada em destaque a curva TG obtida para o propelente nas taxas de aquecimento de 3,0°C/min (Figura 30).



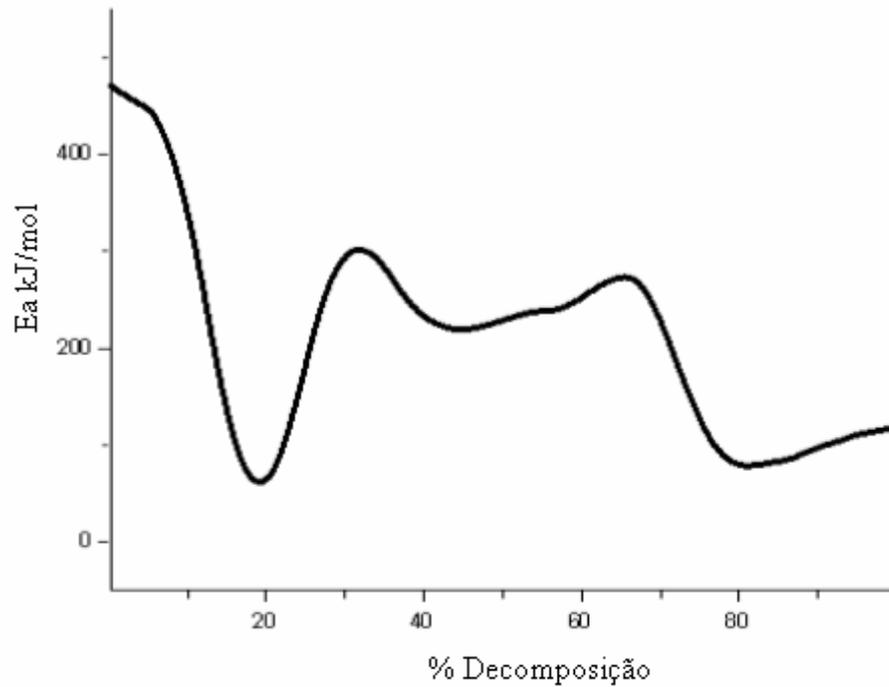
**FIGURA 30** - Curva TG obtida para o propelente BS REX 1200 a 3,0°C/min.

#### 4.3. 4 - Determinação dos parâmetros cinéticos do propelente BD-111 por TGA

As curvas termogravimétricas obtidas para a amostra de propelente BD estão apresentadas na figura 31. O gráfico obtido para a variação da energia de ativação em função da fração de decomposição da amostra é apresentado na figura 32.

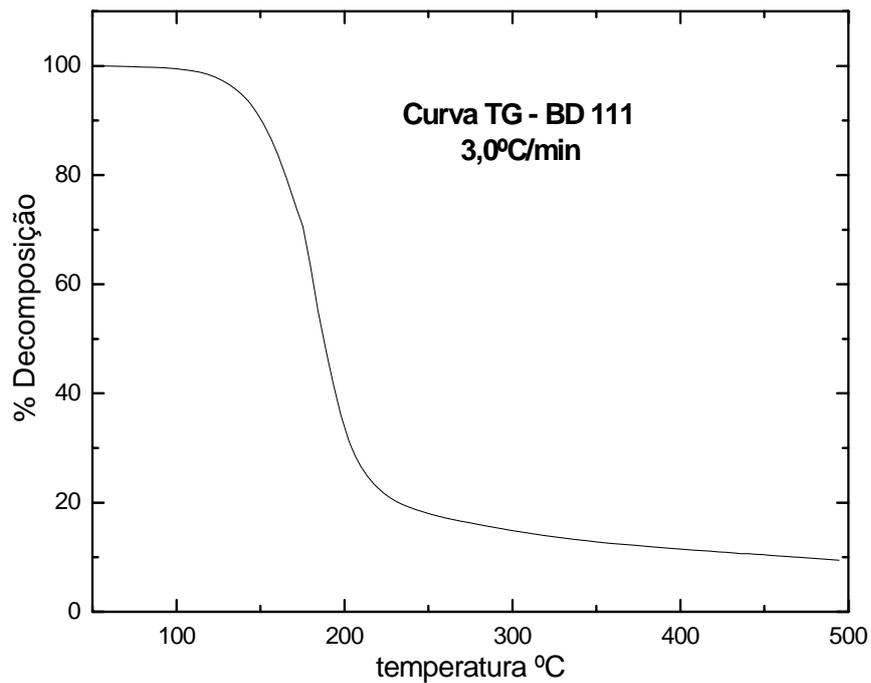


**FIGURA 31** – Curvas TG do BD-111 nas razões de aquecimento de 2,0, 2,5 e 3,0°C/min.



**FIGURA 32** – Gráfico da variação da energia de ativação (BD-111) em função do % da porcentagem de decomposição

A seguir é apresentada em destaque a curva TG obtida para o propelente nas taxas de aquecimento de 3,0°C/min (Figura 33).



**FIGURA 33** - Curva TG obtida para o propelente BD-111 a 3,0°C/min.

#### 4.3. 5 – Discussão : Determinação dos parâmetros cinéticos via termoanálise

Em uma análise inicial, observa-se a partir das curvas DSC obtida para o propelente BS REX 1200 (Figura 25) que a decomposição térmica da amostra seguiu de forma homogênea, sem o aparecimento de nenhum evento secundário. Entretanto, este comportamento não foi observado na curva DSC para a amostra de propelente BD (Figura 26) evidenciando o surgimento de um segundo evento na região entre 150 e 180°C, confirmada pela análise da curva TG da referida amostra (Figura 30). Segundo Sadavisan e Baumik [46], este comportamento ocorre em virtude do efeito catalítico proporcionado pela presença de aditivos inorgânicos.

Para efeitos de comparação com a energia de ativação determinada pelo método do deslocamento de pico, uma média ponderal dos valores obtidos pelo método do modelo livre de Vyazovkin é apresentada na tabela 19. Observa-se que os valores das energias de ativação estão relativamente próximos, denotando que o método de Ozawa determina uma média do processo global.

**TABELA 19** – Parâmetros cinéticos obtidos pela termogravimetria.

Propelente	Média $E_a$ (MFK)	ASTM E 698 (Ozawa)
BS REX 1200	187,40 kJ/mol	228 kJ/mol
BD-111	209,60 kJ/mol	154 kJ/mol

Os dados obtidos para  $E_a$  do BS REX 1200 com valor de 228 kJ/mol, determinadas pelo método do deslocamento de pico, está em acordo com o determinado por Ning et. al. [55] para a nitrocelulose com valor para de 210 kJ.mol<sup>-1</sup>. Em relação aos dados obtidos para  $E_a$  do propelente BD-111, Stankovic et al. [56] apresentam em seu trabalho um valor de 210 kJ/mol, utilizando-se o modelo cinético apresentado na ASTM E 698. Entretanto, estes dados foram obtidos a partir de razões de aquecimento elevadas, 10 a 60°C.min<sup>-1</sup>, o que proporciona

valores de  $E_a$  superiores aos obtidos em baixas razões de aquecimentos [57], como adotadas no presente trabalho. Este comportamento deve-se ao fato dos mecanismos ocorridos, quando altas razões de aquecimentos são empregadas, serem diferentes das observadas em baixas razões [58].

A ASTM E 698 está fundamentada basicamente no método do deslocamento de pico de Flynn, Waal e Ozawa [36]. Como sugerido pela norma, as respectivas constantes de velocidade em temperaturas normais de estocagem e os respectivos tempos de meia vida para os propelentes BS REX 1200 e BD-111 foram calculados adotando-se uma cinética de primeira ordem, utilizando-se as seguintes equações:

$$k = Ae^{-E_a/RT}, e \quad (26)$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k}. \quad (27)$$

Os dados calculados para os tempos de meia vida a partir das constantes cinéticas determinadas pelas curvas DSC estão apresentados na tabela 20.

**TABELA 20** - Constantes de velocidade para diferentes temperaturas dos propelentes BS REX 1200 e BD-111.

Temperatura	$k_{BS}$	$T_{1/2}$ vida BS	$k_{BD}$	$T_{1/2}$ vida BD
40°C	$9,95 \cdot 10^{-14} \text{ min}^{-1}$	12.252.557 anos	$4,56 \cdot 10^{-10} \text{ min}^{-1}$	2.888 anos
50°C	$1,51 \cdot 10^{-12} \text{ min}^{-1}$	874.632 anos	$3,10 \cdot 10^{-09} \text{ min}^{-1}$	425 anos
60°C	$1,94 \cdot 10^{-11} \text{ min}^{-1}$	67.959 anos	$1,87 \cdot 10^{-08} \text{ min}^{-1}$	70 anos

Como observado, os tempos de meia vida calculados são muito elevados, demonstrando a princípio que o modelo cinético adotado não é aplicável para o material alvo deste estudo. Como abordado inicialmente, a decomposição da nitrocelulose é relatada na

literatura como um processo complexo envolvendo inúmeros mecanismos de reações. Em uma análise mais detalhada observa-se que na norma ASTM E 698 descreve que o referido método não é aplicável para reações com múltiplas etapas, sendo assim, uma possível explicação para os dados obtidos.

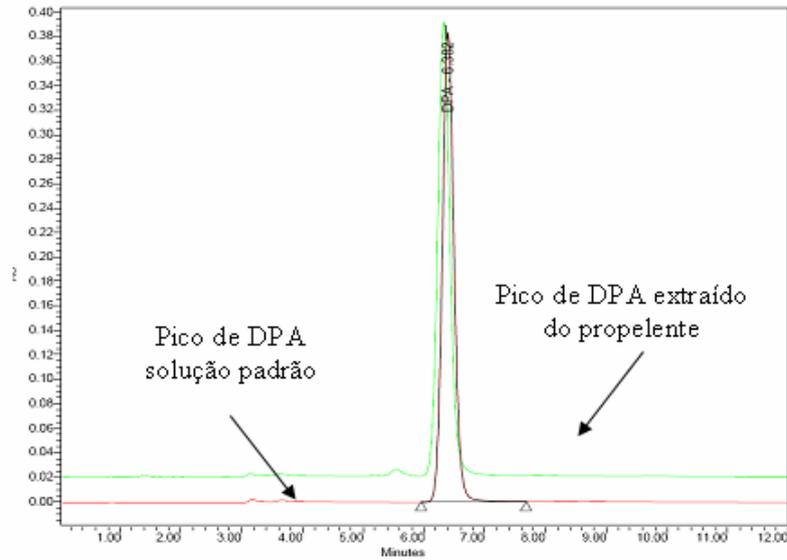
O método desenvolvido por Vyazovkin [59] para a obtenção dos parâmetros cinéticos pelas curvas TG, e apresentado nas figuras 29 e 32 para os propelentes em estudo, têm como princípio que, para cada fração de decomposição, tem-se uma energia de ativação e um fator pré-exponencial correspondente. De um modo geral, o método mostra a complexidade dos mecanismos cinéticos de decomposição térmica, obtidos em certos materiais, denotando que a utilização de apenas um jogo de parâmetros cinéticos em certos casos não representa verdadeiramente o processo envolvido.

Analisando-se, ainda, o princípio do estudo cinético empregado na termoanálise, tem-se que esta técnica está relacionada à cinética de decomposição total da amostra, ou seja, a quebra de todas as ligações da cadeia, com a respectiva formação de novos produtos. Em uma análise mais crítica, observa-se que o estudo cinético pelas técnicas termoanalíticas denota ter princípios diferentes quando comparadas à cinética de consumo de estabilizante, que está relacionada principalmente à velocidade de ruptura das ligações O-NO<sub>2</sub>.

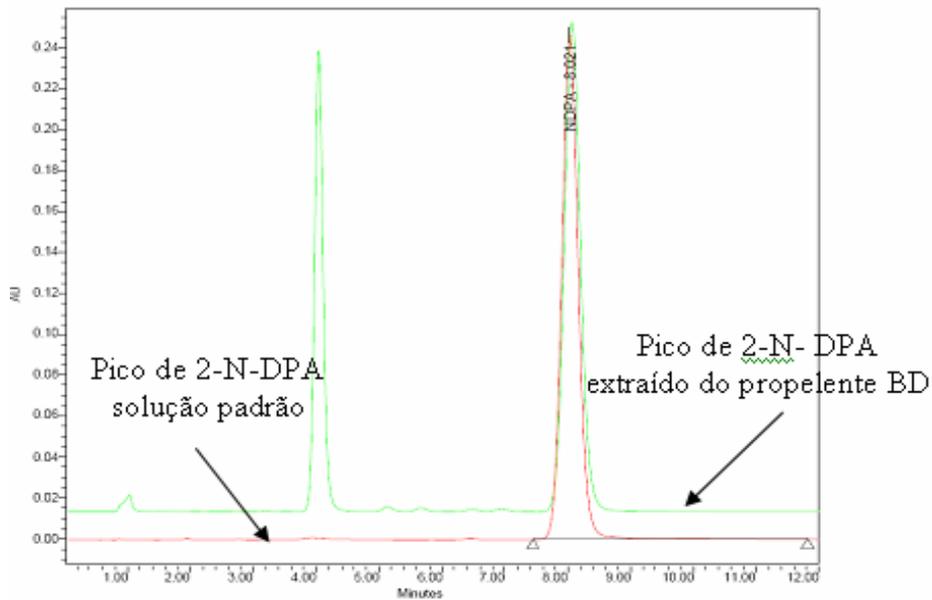
#### **4. 4 – Resultados : Determinação da Cinética de Consumo dos Estabilizantes**

##### **4.4. 1 – Determinação dos tempos de retenção e extração**

A partir dos cromatogramas das soluções obtidas da extração de estabilizante e, das soluções padrões de difenilamina e 2-nitro-difenilamina, as determinações dos tempos de retenções dos estabilizantes foram realizadas pelas sobreposições dos picos (figuras 34 e 35).



**FIGURA 34** - Determinação do tempo de retenção da difenilamina.



**FIGURA 35** - Determinação do tempo de retenção do 2-N-difenilamina.

As figuras 34 e 35 indicam que o tempo de retenção da difenilamina situou-se no intervalo de 6 a 7 minutos e, para o 2-N-difenilamina entre 8 e 9 minutos, onde as sobreposições dos picos demonstram uma boa reprodutibilidade do método. Para a amostra de propelente BD possibilitou a identificação do estabilizante 2-nitro-difenilamina. Na

determinação do tempo de extração mais apropriado para a execução do referido método, os dados obtidos neste procedimento estão apresentados na tabela 21.

**TABELA 21** - Dados obtidos em relação à variação do tempo de extração.

Nº	T. de	BS REX		Nº	T. de	BS REX	
	Extração	1200	BD-111		Extração	1200	BD-111
1	2 dias	1,004	2,305	6	6 dias	1,051	2,598
2	2 dias	1,014	2,067	7	6 dias	1,044	2,617
3	2 dias	1,013	2,307	8	6 dias	1,047	2,560
4	2 dias	1,009	2,108	9	6 dias	1,097	2,570
5	2 dias	1,041	2,295	10	6 dias	1,091	2,170
	<b>Média</b>	1,0162 %	2,216 %		<b>Média</b>	1,066 %	2,504 %
	<b>DP</b>	± 0,014	± 0,116		<b>DP</b>	± 0,025	± 0,187
	<b>%</b>	1,38	5,26		<b>%</b>	2,3	7,47

Estes parâmetros mostram que os percentuais em massa determinadas para os estabilizantes não apresentam uma variação significativa para o propelente BS, em relação à variação do tempo de extração. Observa-se, entretanto, que para o BD a dispersão dos dados nos tempos de extração de 6 dias foi relativamente maior que o obtido para 2 dias de extração. Tendo em vista a maior percentual de desvio para os tempos de 6 dias de extração, tanto para o BS quanto para o BD, foi adotado o tempo de extração de 48 horas.

#### **4.4. 2 - Determinação das constantes cinéticas de consumo de DPA no propelente BS REX 1200 para uma cinética de ordem 1 e ordem 0**

Inicialmente, para cada análise realizada de quantificação da difenilamina em BS foi obtida a respectiva curva analítica a partir de soluções padrões. Foram analisadas seis soluções padrões de concentrações entre 4 e 60 mg/L, sendo que, na obtenção da curva analítica foram utilizados os 5 pontos que demonstraram melhor ajuste ( $R^2$ ). Nas figuras 36 e 38, são apresentados cromatogramas obtidos, com suas respectivas curvas analíticas.

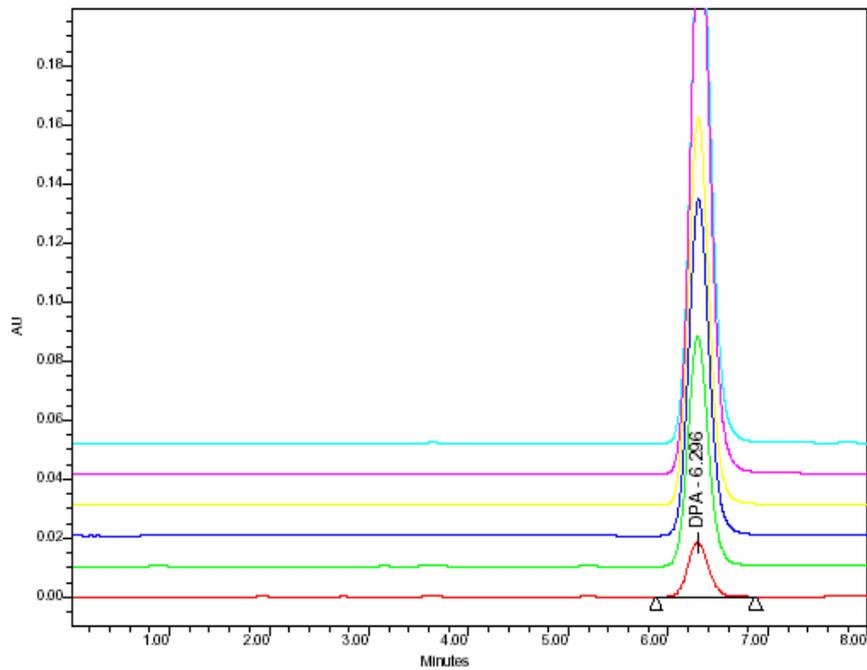


FIGURA 36 - Picos obtidos para a curva analítica dos padrões de difenilamina.

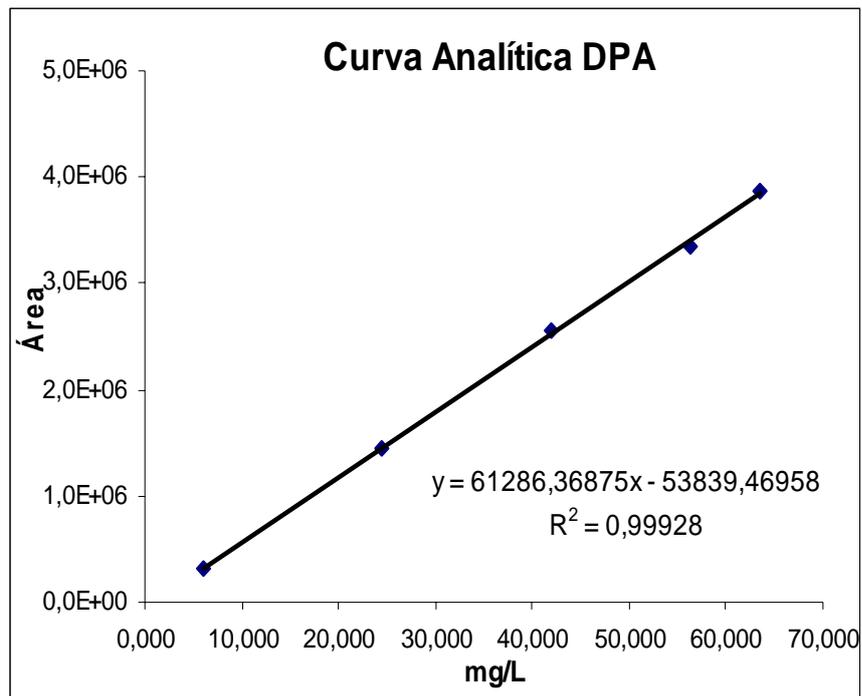


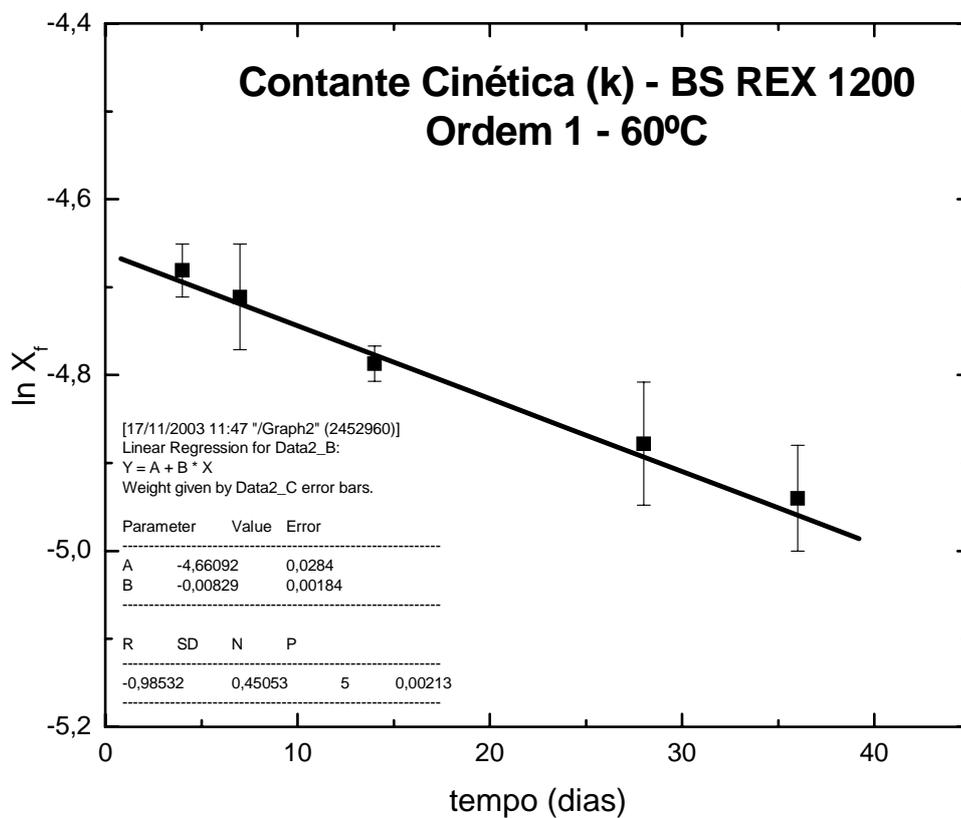
FIGURA 37 – Curva analítica obtida para a difenilamina.

Após a obtenção das respectivas curvas analíticas, as soluções provenientes das amostras de propelentes foram analisadas e determinadas às concentrações finais de difenilamina após envelhecimento térmico. As constantes cinéticas foram obtidas a partir do

gráfico de  $\ln X_f$  vs tempo (dias), onde  $X_f$  se refere a fração final (m/m) de estabilizante no propelente BS após envelhecimento a 60, 70 e 80°C, conforme apresentadas nas figuras 38, 39 e 40. As tabelas 22, 23 e 24 são referentes aos dados utilizados para a obtenção dos respectivos gráficos.

**TABELA 22** - Tabela de dados BS REX 1200 (60°C) – Ordem 1

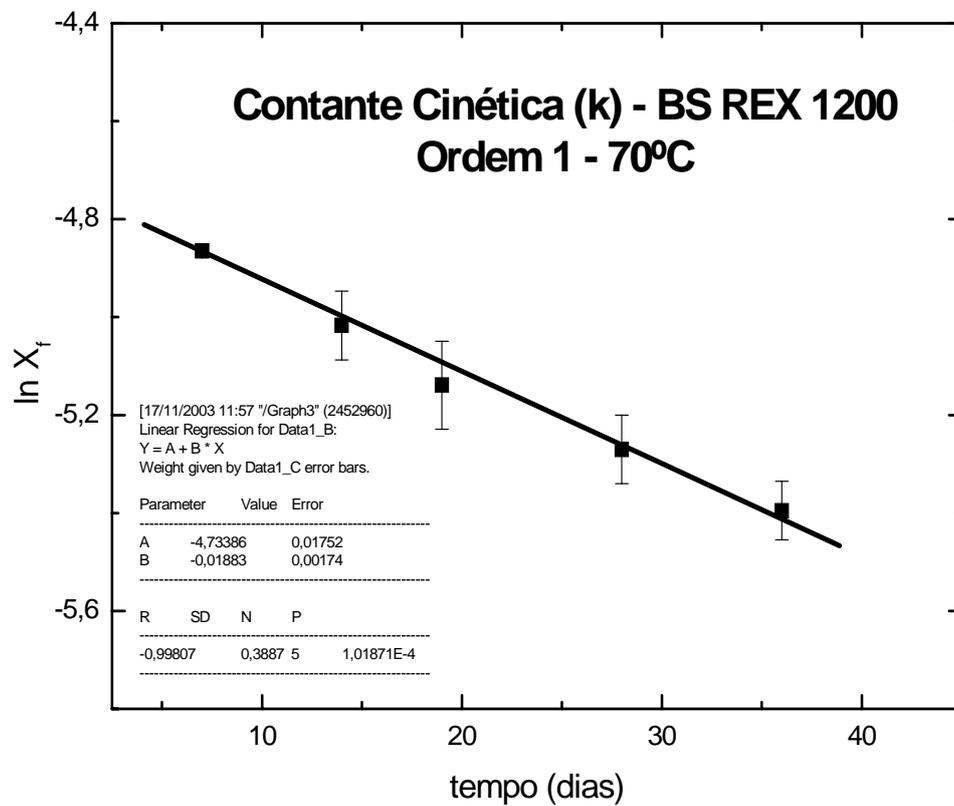
Amostra Nº	Tempo (dias)	ln fração final
01	4	-4,68 ± 0,03
02	7	-4,71 ± 0,06
03	14	-4,79 ± 0,02
04	28	-4,88 ± 0,07
05	36	-4,94 ± 0,06



**FIGURA 38** - Gráfico do propelente BS envelhecido a 60°C durante 4, 7, 14, 28 e 36 dias.

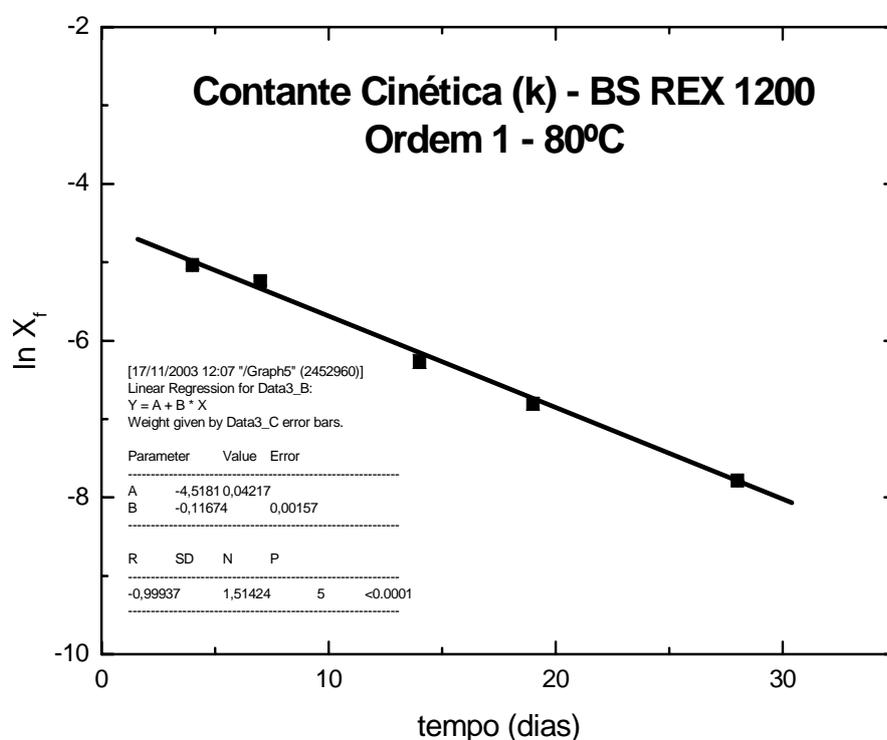
**TABELA 23** - Tabela de dados BS REX 1200 (70°C) – Ordem 1

Amostra Nº	Tempo (dias)	ln fração final
01	7	-4,87 ± 0,05
02	14	-5,02 ± 0,07
03	19	-5,14 ± 0,09
04	28	-5,27 ± 0,07
05	36	-5,40 ± 0,06

**FIGURA 39** - Gráfico do propelente BS envelhecido a 70°C durante 7, 14, 19, 28 e 36 dias

**TABELA 24** - Tabela de dados BS REX 1200 (80°C) – Ordem 1

Amostra Nº	Tempo (dias)	ln fração final
01	4	-5,04 ± 0,05
02	7	-5,24 ± 0,05
03	14	-6,27 ± 0,10
04	19	-6,81 ± 0,08
05	28	-7,79 ± 0,01

**FIGURA 40** - Gráfico do propelente BS envelhecido a 80°C durante 4, 7, 14, 19 e 28 dias.

A seguir, são apresentados os gráficos para uma cinética de ordem 0, obtidos a partir do gráfico do tempo (dias) em função de  $x/a_0$ , onde  $x$  representa a variação da concentração de estabilizante e  $a_0$  a concentração inicial. Os gráficos correspondentes estão apresentados nas figuras 41, 42 e 43, com seus respectivos dados apresentados nas tabelas 25, 26 e 27.

TABELA 25 – Tabela de dados BS REX 1200 (60°C) – Ordem 0

Amostra N°	Tempo (dias)	$x/a_0$
01	4	0,125 ± 0,004
02	7	0,156 ± 0,050
03	14	0,207 ± 0,004
04	28	0,272 ± 0,023
05	36	0,334 ± 0,017

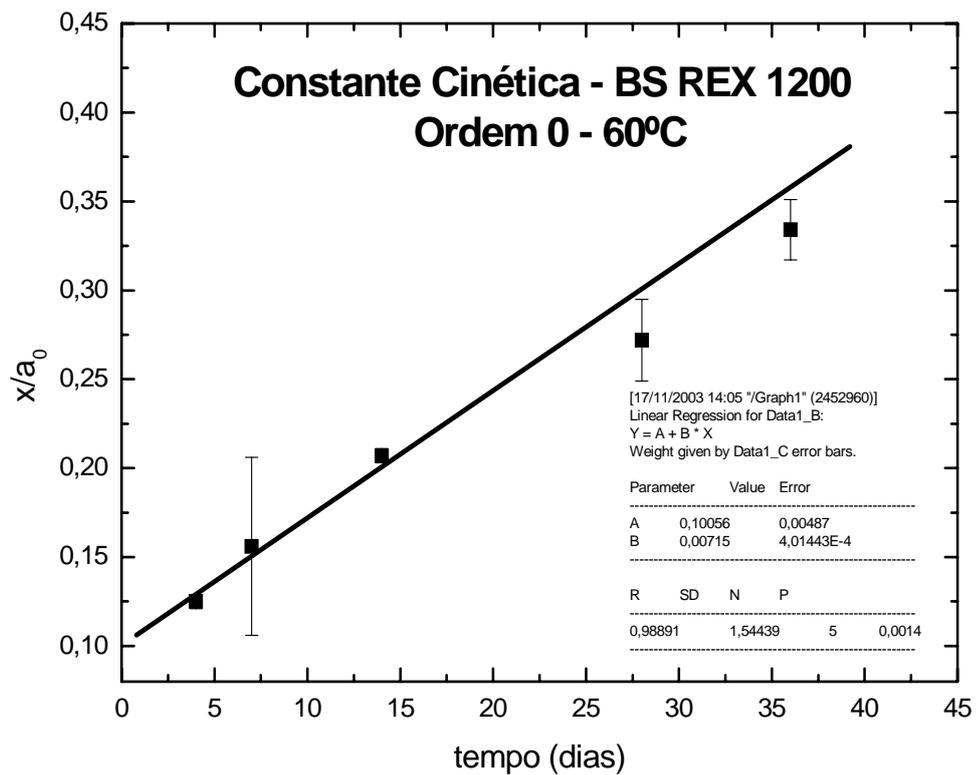
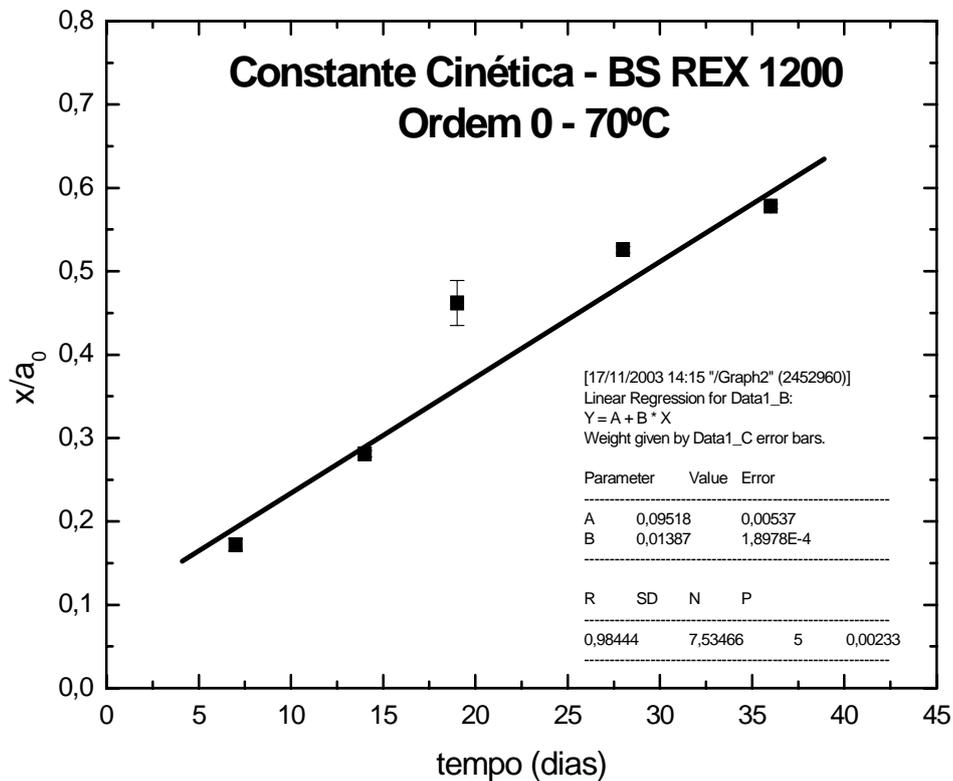


FIGURA 41 - Gráfico do propelente BS envelhecido a 60°C, durante 4, 7, 14, 28 e 36 dias.

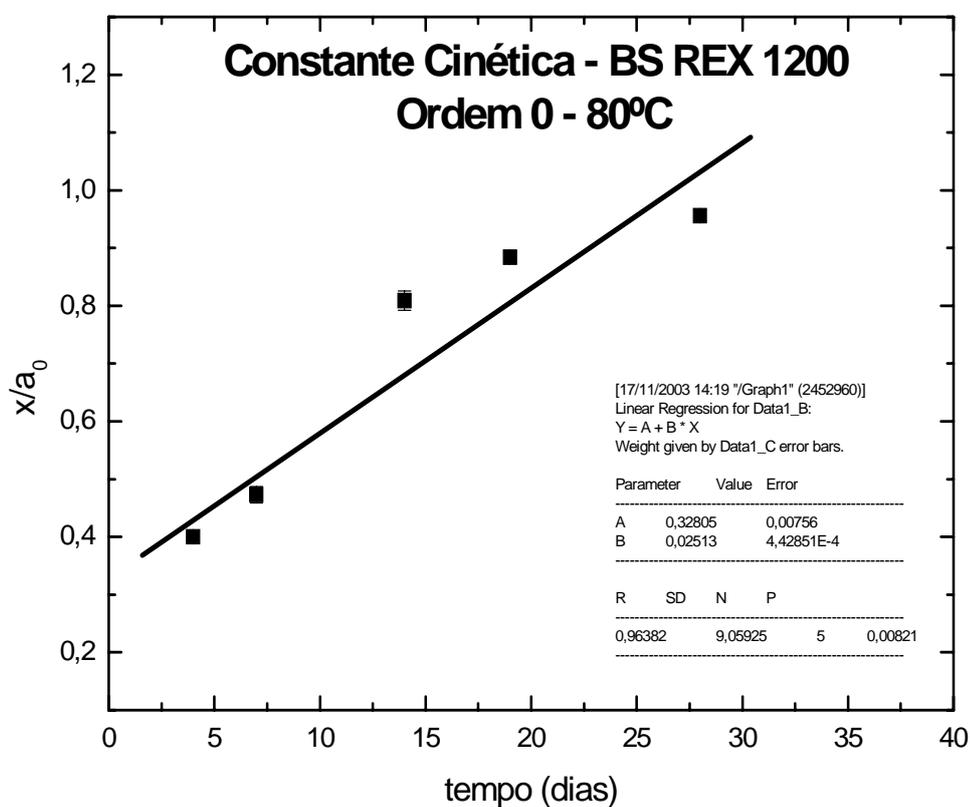
**TABELA 26** - Tabela de dados BS REX 1200 (70°C) – Ordem 0

Amostra N°	Tempo (dias)	$x/a_0$
01	7	$0,172 \pm 0,007$
02	14	$0,281 \pm 0,004$
03	19	$0,462 \pm 0,027$
04	28	$0,526 \pm 0,004$
05	36	$0,578 \pm 0,003$

**FIGURA 42** - Gráfico do propelente BS envelhecido a 70°C durante 7, 14, 19, 28 e 36 dias.

**TABELA 27** - Tabela de dados BS REX 1200 (80°C) – Ordem 0

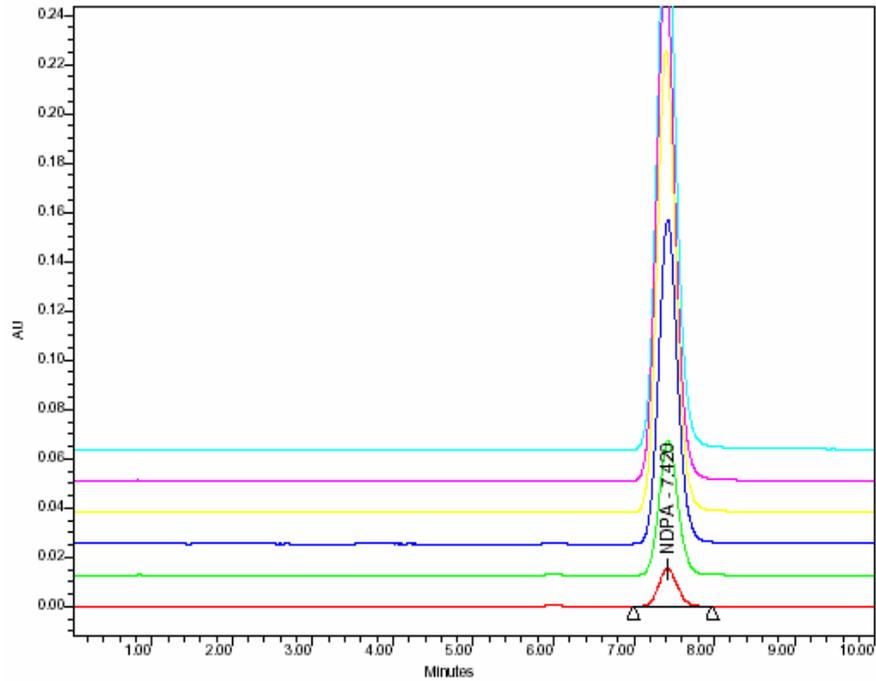
Amostra N°	Tempo (dias)	$x/a_0$
01	4	0,400 ± 0,007
02	7	0,473 ± 0,014
03	14	0,809 ± 0,017
04	19	0,884 ± 0,008
05	28	0,956 ± 0,009

**FIGURA 43** - Gráfico do propelente BS envelhecido a 60°C durante 4, 7, 14, 19 e 28 dias.

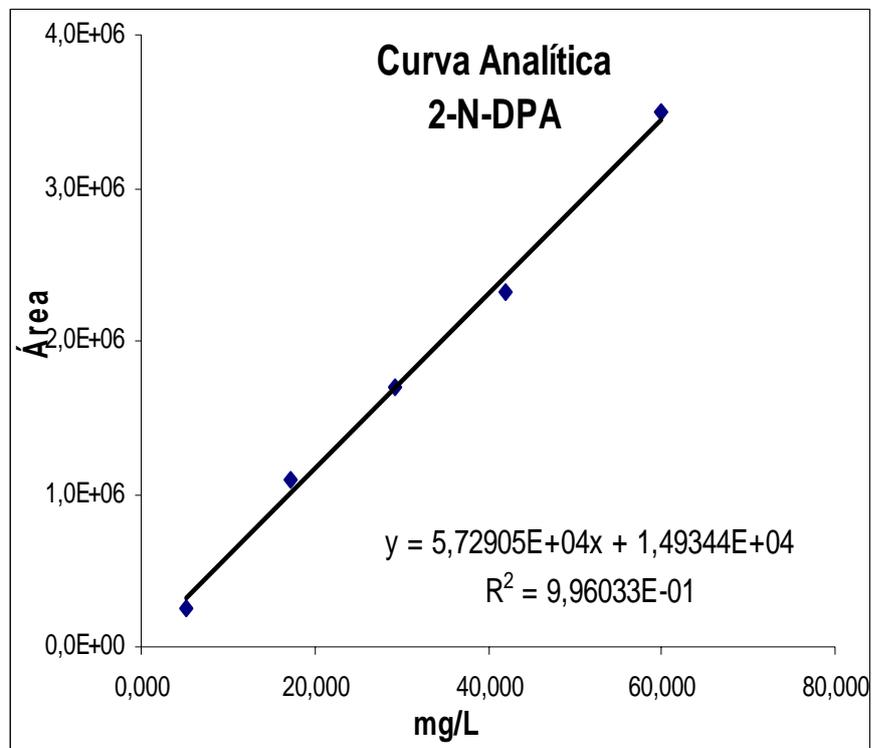
#### 4.4. 3 - Cálculo das constantes de velocidade de consumo do 2-nitro-difenilamina no propelente BD-111 para uma cinética de ordem 1 e ordem 0

Como anteriormente descrito, primeiramente, foi obtida a respectiva curva analítica a partir de soluções padrões de 2-N-DPA (Figura 44) onde se podem observar a boa

reprodutibilidade dos tempos de retenções dos picos. A curva analítica obtida é apresentada na figura 45.



**FIGURA 44** - Picos obtidos para os padrões de 2-N-DPA.

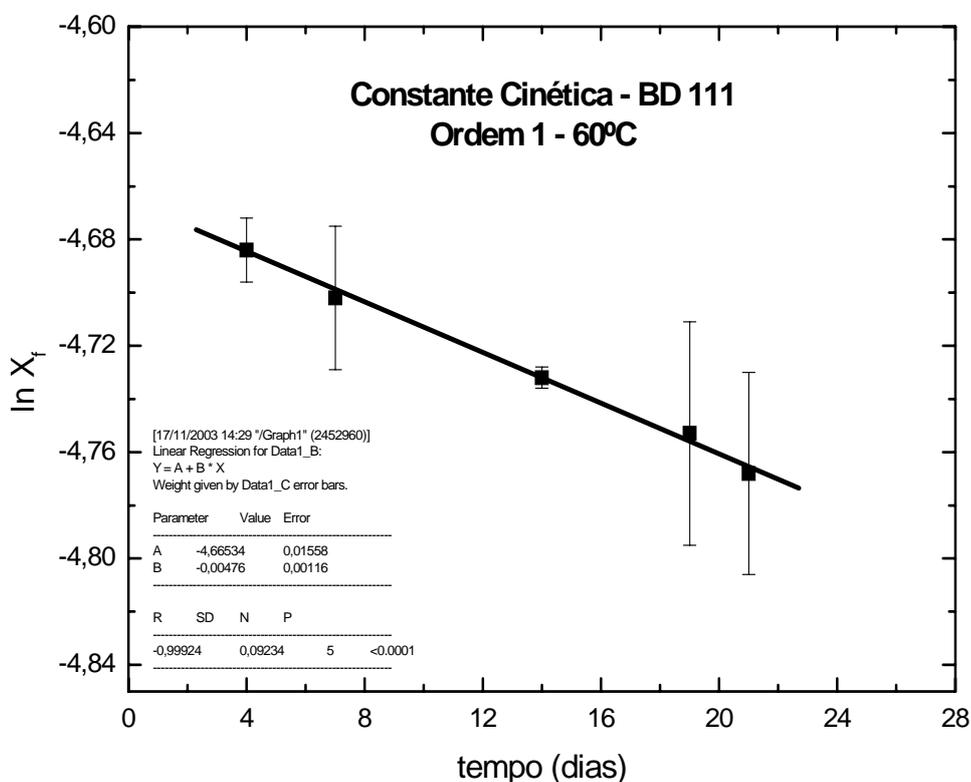


**FIGURA 45** – Curva analítica do 2-nitro-difenilamina.

A obtenção dos parâmetros cinéticos de consumo do 2-nitro-difenilamina no propelente base dupla, foi realizado como descrito anteriormente para os propelentes BS. Os gráficos obtidos para cinética de ordem 1 estão apresentados nas figuras 46, 47 e 48 e os dados nas tabelas 28, 29 e 30.

**TABELA 28** - Tabela de dados BD-111 (60°C) – Ordem 1

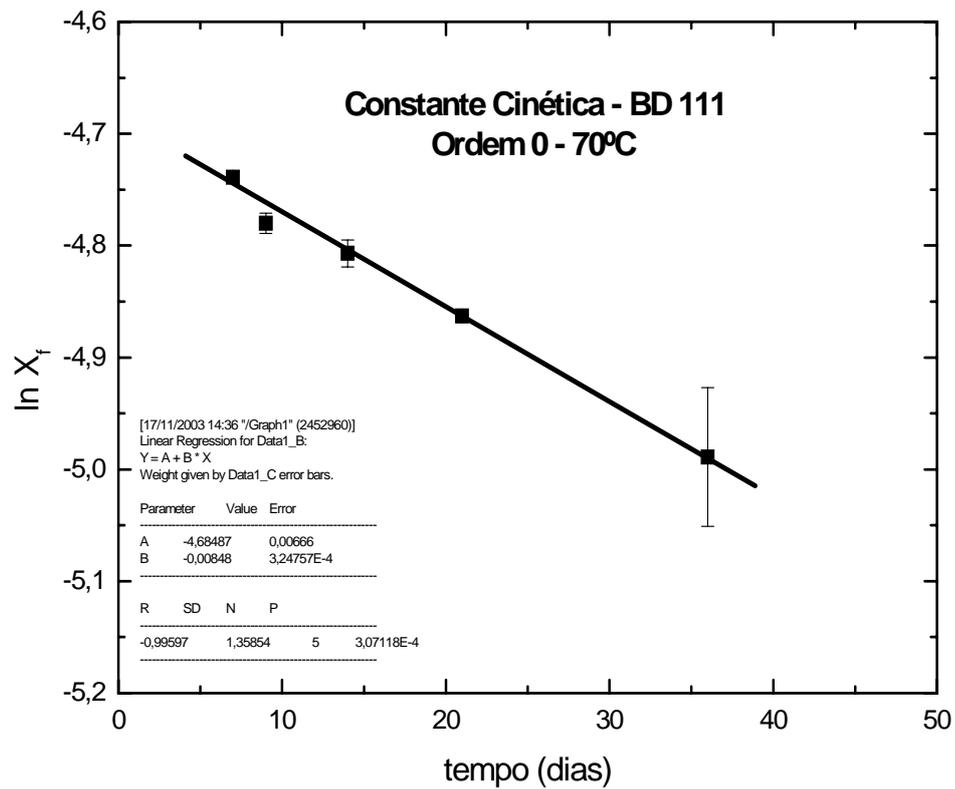
Amostra N°	Tempo (dias)	ln fração final
01	4	-4,684 ± 0,012
02	7	-4,702 ± 0,027
03	14	-4,732 ± 0,004
04	19	-4,753 ± 0,042
05	21	-4,768 ± 0,038



**FIGURA 46** – Gráfico do propelente BD envelhecido a 60°C durante 4, 7, 14, 19 e 21 dias.

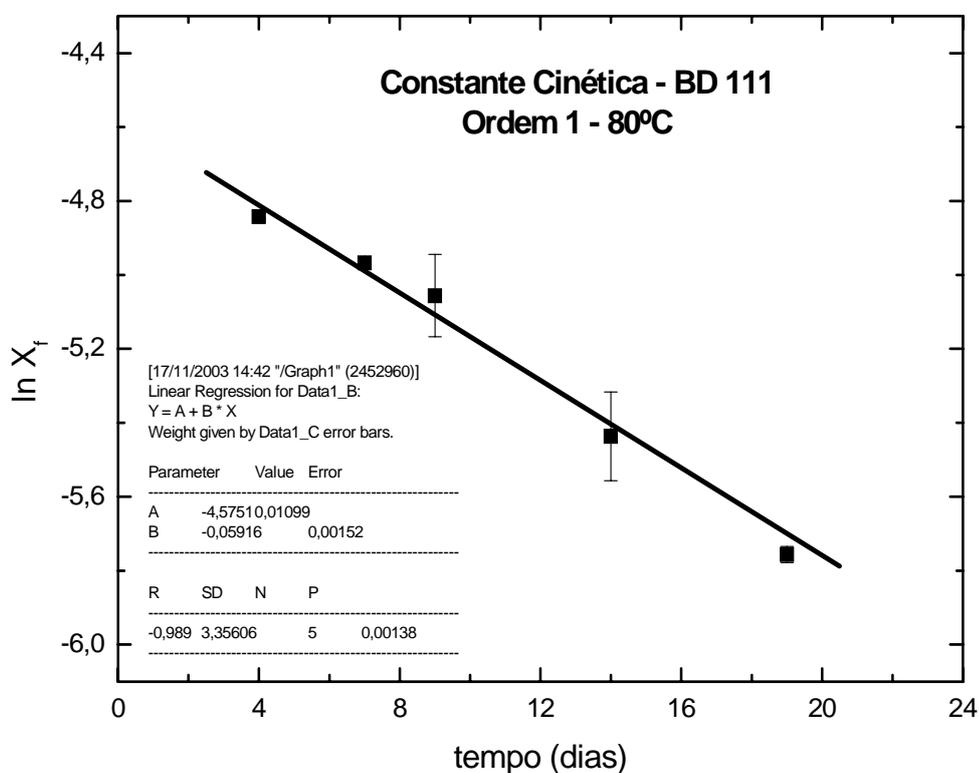
**TABELA 29** - Tabela de dados BD-111 (70°C) – Ordem 1

Amostra Nº	Tempo (dias)	ln fração final
01	7	-4,739 ± 0,005
02	9	-4,780 ± 0,009
03	14	-4,807 ± 0,012
04	21	-4,863 ± 0,001
05	36	-4,989 ± 0,061

**FIGURA 47** - Gráfico do propelente BS envelhecido a 70°C durante 7, 9, 14, 21 e 36 dias.

**TABELA 30** - Tabela de dados BD-111 (80°C) – Ordem 1

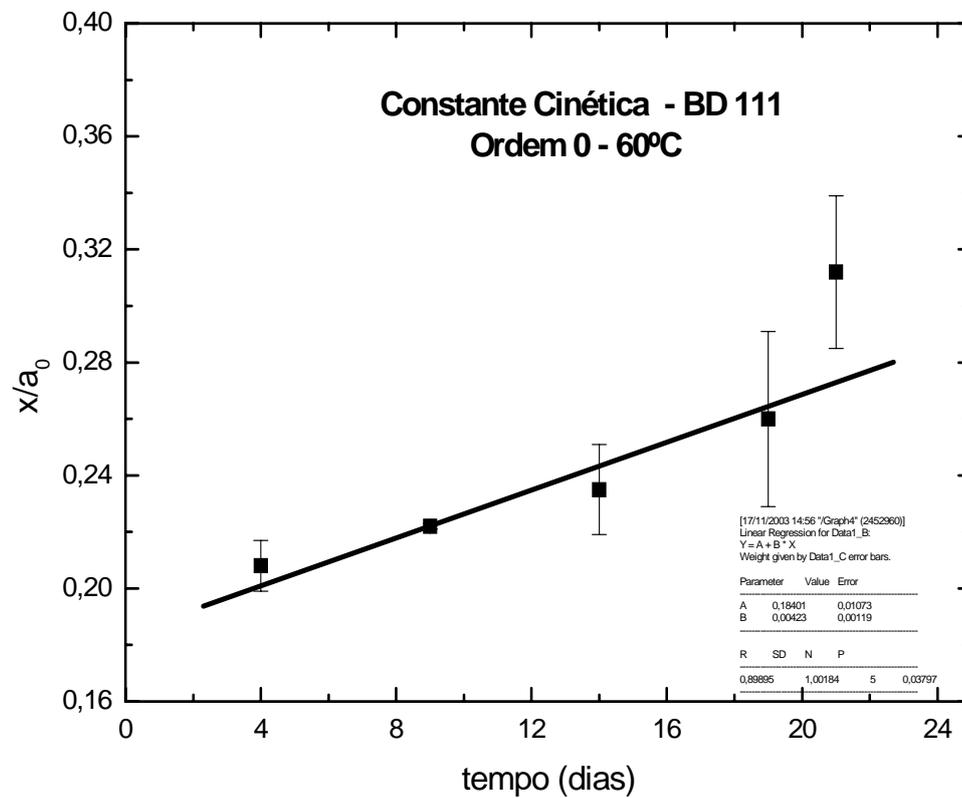
Amostra N°	Tempo (dias)	ln fração final
01	4	-4,842 ± 0,008
02	7	-4,968 ± 0,006
03	9	-5,056 ± 0,111
04	14	-5,437 ± 0,120
05	19	-5,756 ± 0,022

**FIGURA 48** - Gráfico do propelente BD envelhecido a 80°C durante 4, 7, 9, 14 e 19 dias.

Como realizado para o propelente BS, foram obtidos os gráficos para uma cinética de ordem 0 a partir dos dados coletados para o propelente BD-111, utilizados anteriormente na obtenção dos gráficos para ordem 1 (Figuras 49, 50 e 51). Os dados calculados estão apresentados nas tabelas 31, 32 e 33.

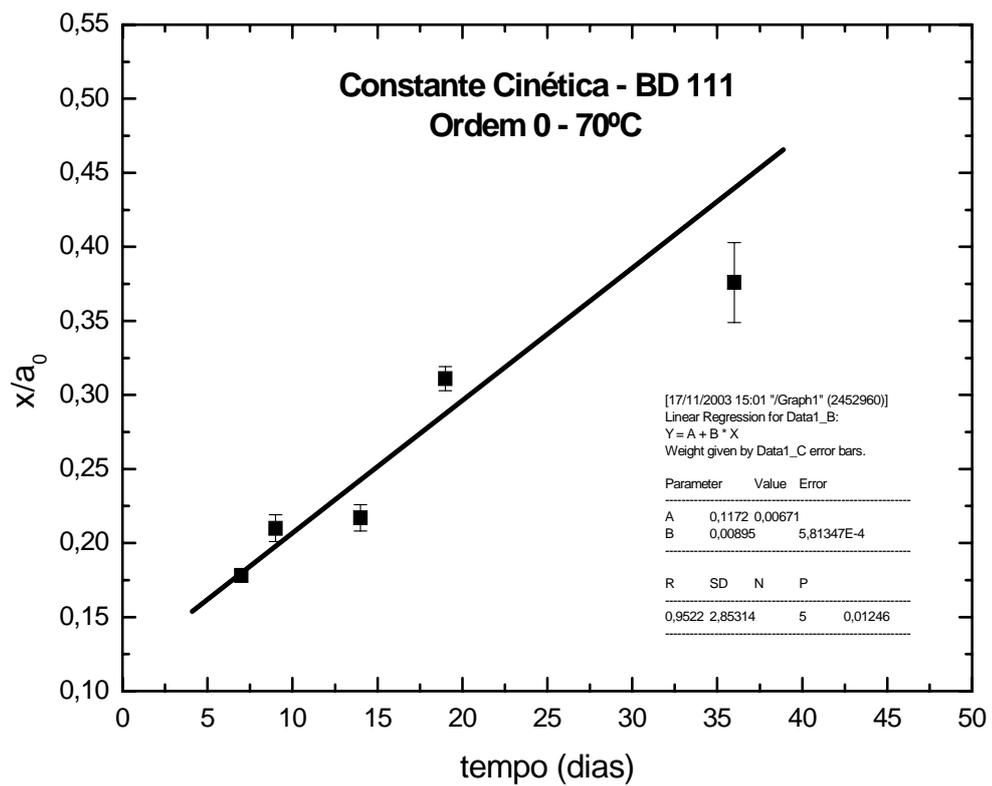
**TABELA 31** - Tabela de dados BD-111 (60°C) – Ordem 0

Amostra N°	Tempo (dias)	$x/a_0$
01	4	$0,208 \pm 0,009$
02	9	$0,222 \pm 0,001$
03	14	$0,235 \pm 0,016$
04	19	$0,260 \pm 0,031$
05	21	$0,312 \pm 0,027$

**FIGURA 49** - Gráfico do propelente BD envelhecido a 60°C durante 4, 9, 14, 19 e 21 dias.

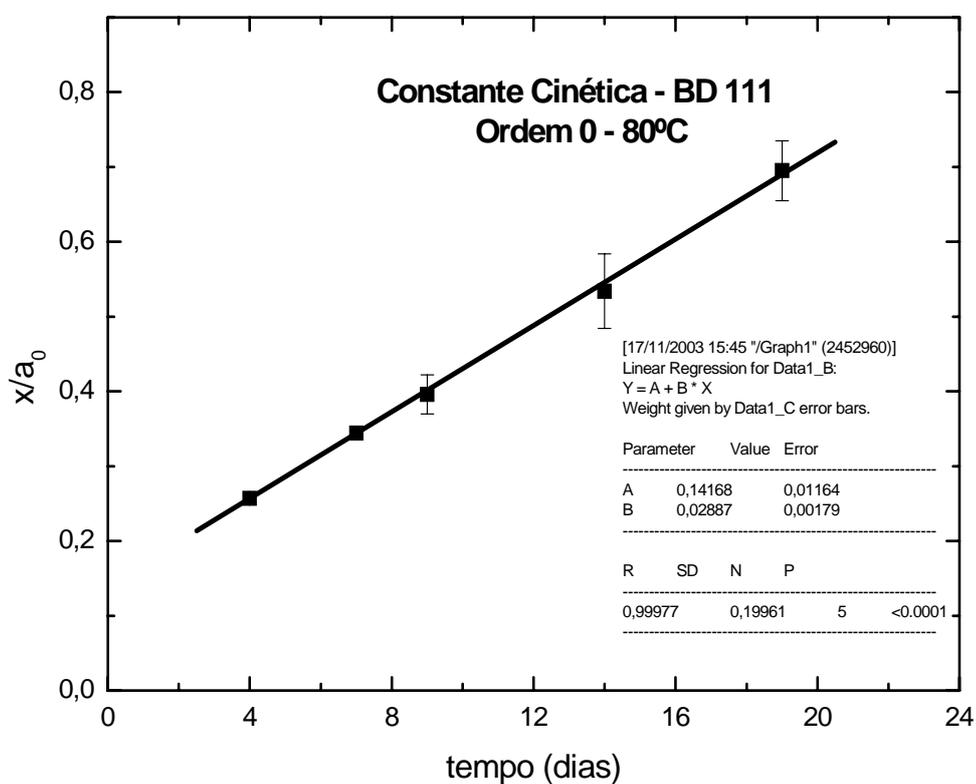
**TABELA 32** - Tabela de dados BD-111 (70°C) – Ordem 0

Amostra N°	Tempo (dias)	$x/a_0$
01	7	0,178 ± 0,004
02	9	0,209 ± 0,009
03	14	0,217 ± 0,009
04	19	0,311 ± 0,008
05	36	0,376 ± 0,027

**FIGURA 50** - Gráfico do propelente BD envelhecido a 70°C durante 7, 9, 14, 19 e 36 dias.

**TABELA 33** - Tabela de dados BD-111 (80°C) – Ordem 0

Amostra N°	Tempo (dias)	$x/a_0$
01	4	$0,257 \pm 0,006$
02	7	$0,344 \pm 0,004$
03	9	$0,396 \pm 0,026$
04	14	$0,534 \pm 0,050$
05	19	$0,695 \pm 0,040$

**FIGURA 51** - Gráfico do propelente BD envelhecido a 80°C durante 4, 7, 9, 14 e 19 dias.

Os dados obtidos graficamente para uma cinética de ordem 1 e ordem 0, dos propelentes BS REX 1200 e BD-111, são apresentados nas tabelas 34 e 35.

**TABELA 34** - Dados obtidos na análise cinética do propelente BS REX 1200.

Temperatura	R <sup>2</sup>	Tendência		Erro	Ordem
		Curvilínea	Angular		
60°C	0,9852	não	-0,00829	0,00184	1
70°C	0,9981	não	-0,01883	0,00174	1
80°C	0,9994	não	-0,11674	0,00157	1
60°C	0,9889	sim	0,00715	0,000415	0
70°C	0,9844	sim	0,01387	0,000189	0
80°C	0,9638	sim	0,02513	0,000442	0

**TABELA 35** - Dados obtidos na análise cinética do propelente BD-111.

Temperatura	R <sup>2</sup>	Tendência		Erro	Ordem
		Curvilínea	Angular		
60°C	0,9992	não	-0,00476	0,00116	1
70°C	0,9960	não	-0,00848	0,000324	1
80°C	0,9890	não	-0,05916	0,00152	1
60°C	0,8990	sim	0,00423	0,00119	0
70°C	0,9522	sim	0,00895	0,00058	0
80°C	0,9997	não	0,02887	0,00179	0

A partir dos dados apresentados nas tabelas 33 e 34, observa-se que os coeficientes de correlação demonstram um melhor ajuste para uma cinética de primeira ordem, tanto para o propelente BS quanto para o BD. Uma observação a ser feita, deve-se ao fato que os pontos obtidos para uma cinética de ordem zero demonstra um comportamento com tendência curvilínea. Cabe salientar, ainda, que a norma STANAG 4527 descreve que em casos onde os

gráficos obtidos não deixem claras as ordens de reação, uma cinética de primeira ordem. Deste modo, tem-se que a cinética de primeira ordem deve ser mais adequada para a obtenção das constantes cinéticas e dos parâmetros de Arrhenius.

#### 4.4. 4 - Cálculos dos parâmetros Arrhenius para o consumo dos estabilizantes no BS REX 1200 e BD-111 adotando-se cinética de ordem 1.

A partir dos respectivos coeficientes angulares das equações de reta para uma cinética de primeira ordem, foram extraídas diretamente as respectivas constantes de velocidade ( $k$ ), conforme a equação 20, para o processo de consumo dos estabilizantes em cada temperatura de trabalho (Tabelas 34 e 35).

As energias de ativação dos processos de consumo dos estabilizantes foram calculadas originando-se o gráfico de  $\ln k \times 1/T$  ( $K^{-1}$ ) e tomando-se o coeficiente angular da reta obtida a partir da equação de Arrhenius na forma logarítmica,

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A, \quad (25)$$

onde se tem-se que o coeficiente angular é igual a  $-E_a / R$ , sendo  $R$  a constante universal dos gases ( $8,3143 \text{ J.mol}^{-1} \cdot K^{-1}$ ). Os gráficos obtidos e os dados empregados são apresentados nas figuras 52 e 53 e tabelas 36 e 37.

**TABELA 36** - Dados relativos ao gráfico de Arrhenius para o propelente BS REX 1200.

$\ln k$	$1/T$ (K)
$-4,7927 \pm 1,06$	0,00300
$-3,9723 \pm 0,36$	0,00291
$-2,1478 \pm 0,03$	0,00283

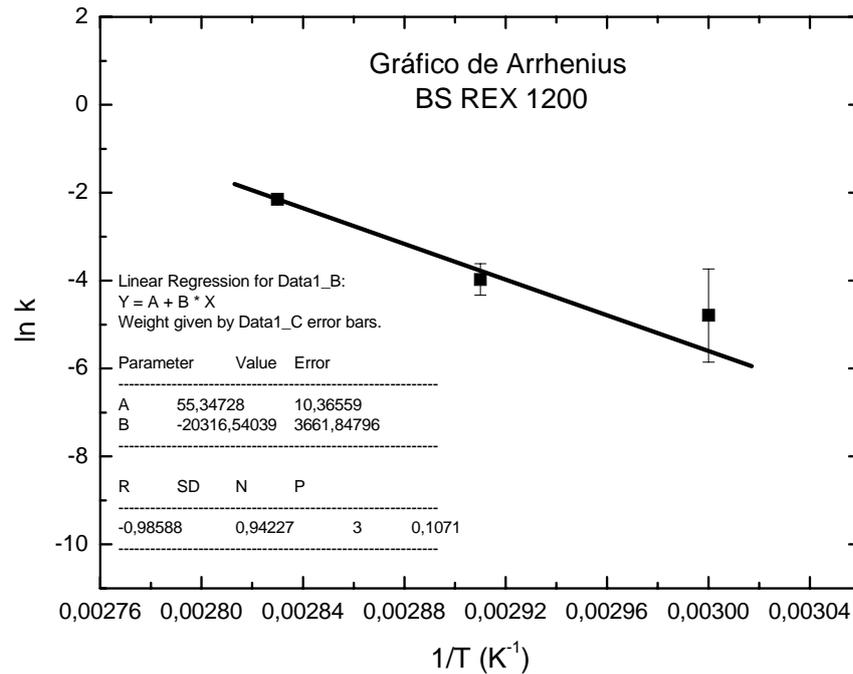


FIGURA 52 - Gráfico de Arrhenius para as constantes Cinéticas a 60, 70 e 80°C.

TABELA 37 - Dados relativos ao gráfico de Arrhenius para o propelente BD.

ln k	1/T (K)
-5,3475 ± 1,30	0,00300
-4,7700 ± 0,19	0,00291
-2,8275 ± 0,73	0,00283

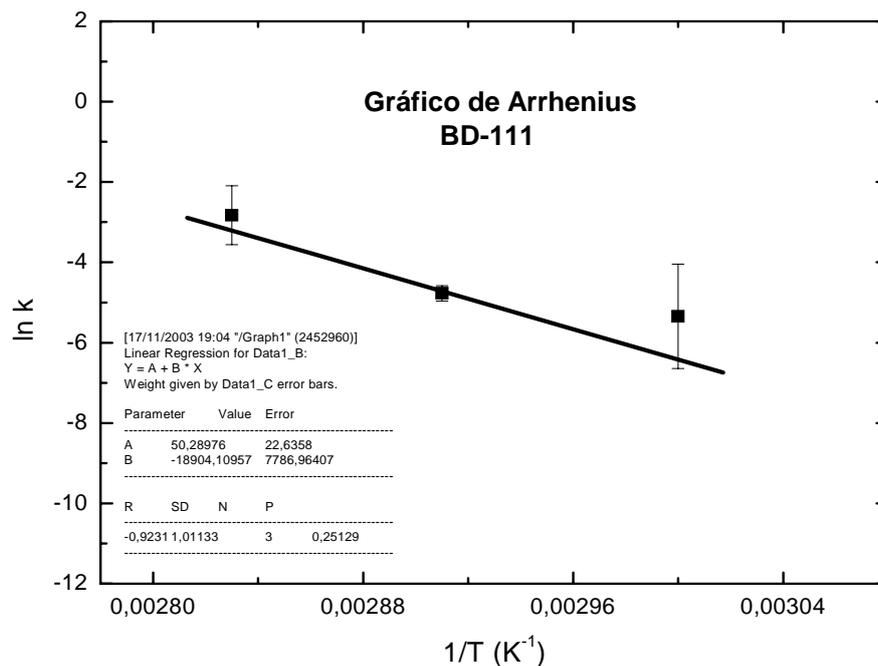


FIGURA 53 - Gráfico de Arrhenius do propelente BD nas temperaturas de 60, 70 e 80°C.

Os parâmetros de Arrhenius foram extraídos dos coeficientes angulares e lineares, apresentados na tabela 38.

**TABELA 38** - Parâmetros cinéticos para o consumo estabilizante nos propelente BD.

<b>Propelente</b>	<b>Ea</b>	<b>ln A</b>
BS REX 1200	168,917 ± 30,42 kJ/mol	55,34
BD-111	157,177 ± 64,73 kJ/mol	50,29

Os coeficientes de correlação dos gráficos gerados assumindo-se uma cinética de primeira ordem, apresentam melhores ajustes para a cinética de consumo dos estabilizantes, tanto para o propelente BS quanto para o BD, que demonstra ser o mais adequado para representar o modelo cinético estudado.

#### **4.4. 5 – Discussão : Cinética de consumo dos estabilizantes**

Em uma primeira análise, quanto ao procedimento empregado para a extração do estabilizante do propelente, observa-se que os percentuais determinados não apresentaram uma variação significativa em relação ao tempo de extração de 2 e 6 dias. Possivelmente, a variação observada deve-se ao fato que, em decorrência do solvente utilizado ser relativamente volátil, quanto maior o tempo empregado para extração, maior a possibilidade de perda do solvente por evaporação. Por isso, foi adotado o tempo de extração de dois dias.

Outro ponto observado no método adotado refere-se à condição física da amostra de propelente BD. Tendo em vista que o propelente apresenta o formato de uma placa laminada, foi abordada inicialmente uma consideração quanto à adequação do formato adotado para a amostra, que no caso em questão foi a de um cubo. Esteve em questão, em princípio, a utilização do propelente BD-111 a partir de uma amostra triturada, como a realizada para as provas de estabilidade. Entretanto, a utilização do formato de cubo com volume aproximado

de  $1/8 \text{ cm}^3$  foi devido à adequação à norma STANAG 4527. Futuras avaliações quanto à eficiência do processo de extração triturando-se o propelente, poderão ser realizadas.

Em resumo aos tópicos levantados, quanto à eficiência do método, a conclusão quanto à eficácia do procedimento de extração e posterior quantificação teve como suporte a verificação das concentrações reais dos respectivos estabilizantes nos propelentes junto à empresa IMBEL. Segundo os fabricantes a concentração utilizada de difenilamina no propelente BS REX 1200 está por volta de 1% em massa e 2% de 2-nitro-difenilamina no propelente BD-111, demonstrando que os métodos empregados para extração e quantificação apresentaram uma boa resposta.

Em uma análise em relação aos parâmetros cinéticos obtidos experimentalmente neste trabalho e os determinados por Jesilavac e Filipovic [60], em um estudo da cinética de consumo de estabilizante para uma formulação de propelente BS, observa-se que os valores da energia de ativação estão relativamente próximos (Tabela 39).

**TABELA 39** – Dados obtidos experimentalmente para a cinética de consumo da difenilamina em propelentes BS [60].

	$E_a$ (kJ/mol)	ln A
Jesilavac e Filipovic [60]	$128,3 \pm 2,4$	41,05
BS REX 1200	$168,9 \pm 30,4$	55,34
BD-111	$157,2 \pm 64,7$	50,29

Segundo os autores [60] formulações de propelentes com concentrações relativamente altas de estabilizantes, o qual no referido trabalho foi adotado por volta de 1%, uma cinética de primeira ordem ajusta-se adequadamente. Entretanto, durante a fase final onde a concentração está relativamente baixa é mais adequada uma cinética de ordem zero. Supõe-se,

assim, que possivelmente este comportamento foi o ocorrido para o gráfico obtido no propelente BD-111 a 80°C e ordem 0.

Um ponto a ser observado refere-se à proximidade dos parâmetros cinéticos obtidos para o propelente BS REX 1200 e BD-111. Em princípio, pode-se avaliar que o evento principal de consumo dos estabilizantes nas amostras de propelentes BS e BD são regidos pelos grupos NO<sub>x</sub> liberados pela cadeia da nitrocelulose. Entretanto, concentrações adotadas para os estabilizantes são diferentes. Bellamy et al [61] descrevem que modificadores balísticos agem sobre o estabilizante e que o comportamento observado muda em função do composto adotado. Foi observado que o salicilato de chumbo provoca um aumento na velocidade de consumo do 2-N-DPA, sendo que esta observação pode estar relacionada à utilização de maiores concentrações de estabilizante em propelentes BD.

Empregando-se os dados obtidos na determinação do tempo de vida útil dos propelentes, pelo procedimento estabelecido pela STANAG 4527, o tempo necessário para o consumo de 50% de estabilizante pode ser calculado pela seguinte equação:

$$t_b = t_a \cdot e^{\frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]} \quad (28)$$

Em que:

$t_b$  = tempo necessário para o consumo do estabilizante na temperatura desejada;

$t_a$  = tempo obtido experimentalmente para consumo do estabilizante;

$E_a$  = energia de ativação;

$R$  = constante universal dos gases;

$T_1$  = temperatura experimental; e

$T_2$  = temperatura desejada.

Adotando-se, então, a constante cinética obtida a partir da temperatura de 70°C, verifica-se que o tempo necessário para 50% de consumo dos estabilizantes pode ser calculado a partir da equação 27. Assim, obtêm-se os tempos de meia vida ( $t_b$ ) para a temperatura de armazenamento de 50°C, a partir da equação 28 e apresentados na tabela 40.

**TABELA 40** – Tempos calculados para 50% de consumo dos estabilizantes nos propelentes BS REX 1200 e BD-111.

Propelente	$k_{70^\circ\text{C}}$ ( $\text{dia}^{-1}$ )	t (dias) 70°C	$t_b$ (dias) 50°C	$t_b$ (anos) 50°C
BS REX 1200	$0,01883 \pm 0,00174$	37	1442	~ 4
BD-111	$0,00848 \pm 0,00032$	82	2478	~ 7

A temperatura de armazenamento pode variar em função do local, da região e da forma de estocagem, variando, também, a velocidade de consumo dos estabilizantes. A partir da adoção aleatória da temperatura de 50°C, conclui-se que, para o total consumo de estabilizante nos propelentes estudados e adotando-se uma cinética de primeira ordem, será de aproximadamente 8 anos para o BS REX 1200 e 14 anos para o BD-111.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

A partir dos dados coletados no respectivo trabalho podem ser elaboradas as seguintes conclusões:

- A utilização da técnica FT-IR na caracterização de formulações de propelentes é de grande eficiência, tendo em vista a complexidade de algumas formulações.

-O emprego de técnicas que venham auxiliar na identificação de substâncias oferece maior segurança para a determinação de uma formulação, tendo em vista a baixa concentração de alguns compostos e o mascaramento por outros grupos funcionais quando analisados por FT-IR.

- O método do deslocamento de pico (ASTM E 698) e o método do modelo livre de Vyazovkin, apresentam serem eficientes em termos de operacionais.

- Os dados relativos à cinética de decomposições térmicas obtidas pelos procedimentos estabelecidos pela norma ASTM E 698 05, não são apropriados para a determinação do tempo de vida útil dos propelentes estudados.

- O método de Vyazovkin [36] permite uma boa visualização da variação da energia de ativação em função da fração de decomposição.

- O dado obtido pelas técnicas termoanalíticas referente à energia de ativação é de grande utilidade para projetos relativos a sistemas de ignição.

- O método estabelecido pelas normas STANAG 4582 e 4117, apesar de dispendioso oferece uma boa resposta para a prevenção da decomposição catalítica e a projeção do tempo de vida útil de propelentes BS e BD, em função do consumo de estabilizante.

- O método de avaliação do tempo de vida útil dos propelentes a partir da determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica por meio das técnicas termoanalíticas não é comparável ao empregado pela determinação da variação de consumo

de estabilizante. Isto se deve ao fato que o primeiro tem como princípio a determinação da cinética de decomposição total da amostra, enquanto que o outro mede a cinética de consumo do estabilizante que está predominantemente ligado a cinética de quebra das ligações O-NO<sub>2</sub>.

- Os tempos calculados para 50% de consumo dos estabilizantes na temperatura de estocagem de 50°C, conforme especificados na norma STANAG 4527, são de aproximadamente 4 anos para o BS REX 1200 e 7 anos para o BD-111.

## CAPÍTULO 6 - TRABALHOS FUTUROS

O autor sugere as seguintes linhas de pesquisa para prosseguimento deste trabalho:

- Avaliar a variação dos parâmetros cinéticos obtidos para o consumo de estabilizante em decorrência da utilização de uma amostra de propelente base dupla triturada.
  
- Determinar o tempo de vida útil de propelentes BS e BD, a partir da variação das propriedades mecânicas em função do tempo e da temperatura de armazenamento, por meio das técnicas termodinâmico-mecânica (DMTA).
  
- Avaliar a possível correlação entre a cinética de liberação dos gases NO<sub>x</sub> a partir da prova de estabilidade Bergman & Junk com a cinética de consumo dos estabilizantes, determinados a partir dos ensaios de envelhecimento e análise por cromatografia líquida.
  
- Determinar a variação da estabilidade de propelentes a partir de ensaios de envelhecimento no modo isotérmico, por meio das técnicas termoanalíticas, e correlacionar o comportamento obtido em decorrência de longos períodos de armazenamento.

## CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDRÉA, B. D.; LILLO, F. Industrial constraints for developing solid propellants with energetic materials. **Journal of Propulsion and Power**, v. 15, nº 5, p. 713-718, 1999.
2. VILLELA, T. E. A. **Emprego do queimador T (“T-Burner”) para a pesquisa de instabilidade de combustão em propelentes sólidos**. 180 f. 2002. Dissertação (Mestrado) Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos.
3. AUER, N.; HEDGER, J. N.; EVANS, C. S. Degradation of nitrocellulose by fungi. **Biodegradation**, v.16, p. 229-236, 2005.
4. PATERLINI, W. C. et al. Efeito da concentração do catalisador acetilacetato férrico na cura de poliuretano líquido hidroxilado (PBLH) e diisocianato de isoforona (IPDI). **Química Nova**, v. 25, nº 2, p. 221-225, 2002.
5. LOPES, E. M. **Capital humano**: um estudo sobre o investimento nos colaboradores das indústrias de explosivos no fundo do Vale do Paraíba. 143 f. 2003. Dissertação (Mestrado) Universidade de Taubaté, Taubaté.
6. MAKASHIR, P. S.; KURIAN, E. M. Spectroscopic and thermal studies on 2,4,6-trinitro toluene (TNT). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 55, 173-185, 1999.
7. NORTH ATLANTIC TRATED ORGANISATION. **STANAG 4582**: qualification of energetics materials. 2004.
8. NORTH ATLANTIC TRATED ORGANISATION. **STANAG 4117**: qualification of energetic materials. 1998.
9. NORTH ATLANTIC TRATED ORGANISATION. **STANAG 4527**: qualification of energetic materials. 2000.
10. TURCOTTE, R. et al. Thermal hazard assessment of AN and AN-based explosives. **Journal of Hazards Materials**, v. A101, p. 1–27, 2003.
11. BINKE, N. et al. Studies on kinetics of the first autocatalytic decomposition reaction of the highly nitrated nitrocellulose. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 58, p. 403-411, 1999.

12. FOLLY, P.; MÄDER, P. Chemistry propellant. **Chimia**, v. 58, n° 6, p. 374-382, 2004.
13. WOLFRAM, W. L. et al. The controlled thermal decomposition of cellulose nitrate. **Journal American Society**, v. 77, p. 6573-6578, 1955.
14. PHILLIPS, R.W.; ORLICH, C.A.; STEINBERGER, R. The kinetic of the thermal decomposition of nitrocelulose. **Journal Physical Chemistry**, v. 59, p. 1034-1039, 1955.
15. LINDBLOM, T.; CHRISTY, A. A.; LIBNAU, F. Quantitative determination of stabiliser in a single base propellant by chemometric analysis of Fourier transform infrared spectra. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 29, p. 243-254, 1955.
16. GELERNTER, G. et al. The slow thermal decomposition of cellulose nitrate. **Journal Physical Chemistry**, v. 60, p. 1260-1264, 1956.
17. JUTTIER, J. et al. A nonisothermal Fourier-Transform infrared degradation study of nitrocelluloses derived from wood and cotton. **Journal Applied Polymer Science**, v. 33, p. 1359-1375, 1987.
18. KUO, K. K.; SUMMERFIELD, M. Fundamentals of solid-propellant combustion. **Progress in Astronautics and Aeronautics**, v. 90, p. 186-196, 1984.
19. VERNEKER, V. R. P.; KISHORE, K.; SUBHAS, C. B. V. Studies on thermal-decomposition of double-base propellants. **Journal of Spacecraft and Rockets**, v. 20, p. 141-143, 1983.
20. VOLK, F. Lifetime of double base rocket propellants. **Propellants, Explosives and Pyrotecnics**, v. 1, p. 59-64, 1976.
21. FILLIPOVIC, M.; JELISAVAC, L. J. Determination of diphenylamine and its mono-derivatives in single-base gun propellants during aging by high performance liquid chromatography. **Cromatographia**, v. 55, p. 239-241, 2002.
22. RUDELL, D.; MATTHEIS, J. P.; FELLMAN, J. K. Evaluation of diphenylamine derivatives in apple peel using gradient reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet-visible absorption and atmospheric pressure chemical ionization mass selective detection. **Journal Of Cromatography**, v. A 1081, p. 202-209, 2005.
23. DRZYGA, O. Diphenylamine and derivatives in the environment: a review. **Chemosphere**, v. 53, p. 809-818, 2003.

24. NAUMOV, V. A. et al. Molecular structure of diphenylamine by gas-phase electron diffraction and quantum chemistry russian. **Journal of General Chemistry**, v. 75, p. 923-932, 2005.
25. BOHN, M. A. Kinetic modelling of the concentrations of the stabilizer dpa and some of its consecutive products as function of time and temperature. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 65, p. 103-120, 2001.
26. MARTÍNEZ, A. P. D. et al. Polarographic study on the evolution of the diphenylamine as stabiliser of the solid propellants. **Talanta**, v. 62, p. 165-173, 2004.
27. LUSSIER, L. S.; GAGNON, H.; BOHN, M. A. On the chemical reactions of diphenylamine and its derivatives with nitrogen dioxide at normal storage temperature conditions. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 25, p. 117-125, 2000.
28. KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, p. 1702-1706, 1957.
29. KISHORE, K. Study of solid state kinetic by differential scanning calorimetry. **Analytical Chemistry**, v. 50, p. 1079-1083, 1978.
30. FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standard Physics and Chemistry**, v. 70A, p. 6-15, 1966.
31. FREEMAN, E. S.; CARROL, B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the decomposition fo calcium oxalate monohidrate. **Journal of Physical Chemistry**, v. 62, p. 394-399, 1958.
32. FRIEDMAN, H. L. Kinetic of thermal degradation of char-forming plastic from thermogravimetry: aplication toa phenolic plastic. **Journal of Polymer Science**, part C., v. 6, p. 183-195, 1963.
33. ROGERS, R. N.; MORRIS, E. D. On estimating activation energies with a differential scanning calorimeter. **Analytical Chemistry**, v. 39, p. 412-426, 1966.
34. VYAZOVKIN, S.; WIGHT, C. A. Model-free and model aproaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. **Termochimica Acta**, v. 53, p. 340-341, 1999.

35. OZAWA, T. A. A new method of analyzing thermogravimetric in thermal analysis. **Journal of Thermal Analysis**, v. 2, p. 301-324, 1970.
36. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 698-05**: standard test method for arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the flynn, wall and ozawa method. Philadelphia, 2005.
37. VYAZOVKIN, S. Computacional aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC kinetics project: the light at the end of the tunnel. **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 155-163, 2000.
38. IMAMURA, Y. Y. **Método de ensaio para prova de estabilidade química de pólvoras: prova Bergman & Junk**. São José dos Campos: IAE, 2002. [Procedimento interno 2006-PI/ASB-M-1083 (1/6)]
39. IMAMURA, Y. Y. **Método de ensaio para prova de estabilidade química de pólvoras: prova Alemã**. São José dos Campos: IAE, 2002. [Procedimento interno 2002-PI/ASB-M-1082 (1/5)].
40. IMAMURA, Y. Y. **Método de ensaio para prova de estabilidade química de pólvoras: prova de armazenamento a 100°C**. São José dos Campos: IAE, 2002. [Procedimento interno 2002-PI/ASB-M-1081 (1/3)].
41. DUTRA, R. C. L. **Procedimento para preparação de amostras para análise por espectroscopia no infravermelho utilizando-se técnicas de transmissão**. São José dos Campos: IAE, 2002 [Procedimento interno 2003 – PI/CIN-101(1/3)].
42. IMAMURA, Y. Y. **Relatório de análise para prova de estabilidade Bergman & Junk**. São José dos Campos: IAE, 2002. [Procedimento interno 2002-PI/ASB-X-205 (1/0)].
43. IMAMURA, Y. Y. **Relatório de análise para prova de alemã**. São José dos Campos: IAE, 2002. [Procedimento interno 2002-PI/ASB-X-205 (1/0)].
44. IMAMURA, Y. Y. **Relatório de análise para prova de armazenamento**. São José dos Campos: IAE, 2002. [Procedimento interno 2002-PI/ASB-X-205 (1/0)].
45. MANUAL técnico: material bélico armazenamento, conservação, transporte e destruição de munições, explosivos e artificios T 9-1903/1973. [S.l.]: Ministério do Exército.
46. SADASIVAN, N.; BHAUMIK, A. Thermal decomposition studies on double base propellant compositions. **Journal of Thermal Analysis**, v. 29, p. 1043-1052, 1984.

47. STANKOVIC, M.; FILIPOVIC, M.; KAPOR, V. Thermal analysis in propellant stability examinations. **Journal Of Thermal Analysis**, v. 52, p. 439-445, 1998.

48. DUTRA, R. C. L. **Relatório de ensaio análise por FT-IR de amostra de propelente dase dupla BD Lote 01/05/2005**. São José dos Campos: IAE, 2002 [RE N° IR/M 47/05, IAE/AQI -CIN].

49. MERHARI, L.; MOLITON, J. P.; BELORGEOT, C. Fourier transform infrared study of ion irradiated nitrocellulose. **Journal Aplied Physical**, v. 68, p. 4837-4845, 1990.

50. LINDBLOM, T.; CHRISTY, A. A.; LIBNAU, F. O. Quantitative determination of stabiliser in a single base propellant by chemometric analysis of Fourier transform infrared spectra. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 29, p. 243-254, 1995.

51. PHILIP, D. et al. FT-Raman, FT-IR and surface enhanced Raman scattering spectra of sodium salicylate. **Spectrochimica Acta**, v. 57, p. 1561–1566, 2001.

52. MITCHEM, L.; MIO, C.; SNOOK, R. D. Diffusion of transdermally delivered nitroglycerin through skin mimetics using photoacoustic and attenuated total reflectance spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 511, p. 281–288, 2004.

53. DONG, Y.; HONGCHANG, S. The interrelation between the thermal decomposition of lead salt and the platonization mechanism of double-base propellants. **Propellants, Explosives and Pyrothechnics**, v. 23, p. 77-81, 1998.

54. MULAN, B.; ZHONGXING, J. The effects of NO<sub>2</sub> oh the combustion process of double base propellants. **Scientia Sinica**, v. 24, p. 1671-1679, 1980.

55. NING, B. et al. Estimation of the critical rate of temperature rise for thermal explosion of autocatalytic decomposing reaction of nitrocellulose using non-isothermal DSC. **Thermochemica Acta**, v. 416, p. 47–50, 2004.

56. STANKOVIC, M.; KAPOR, V.; PETROVIC, S. The thermal decomposition of triple-base propellants. **Journal Of Thermal Analysis**, v. 56, p. 1383-1388, 1999.

57. PINHEIRO, G. F. M. **Decomposição térmica de explosivos**. 202f. 2003. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

58. ROCCO, J. A. F. F. et al. TG studies of a composite solid rocket propellant based on HTPB-Binder. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 77, p. 803–813, 2004.
59. VYAZOVKIN, S. Model-free kinetics staying of multiplying entities without necessity. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 83, p. 45-51, 2006.
60. JELISAVAC, L.; FILIPOVIC, M. A kinetic model for the consumption of stabilizer in single base gun propellants. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 67, p. 103-109, 2002.
61. BELLAMY, A. J.; BELLERBY, J. M.; SAMMOUR, M. H. Stabilizer reactions in cast double base rocket propellants. Part VII: effect of lead-based ballistic modifiers on the reactions of propellant stabilizers during simulated aging of cast double base solid propellants. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 21, p. 85-89, 1996.

**FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO**

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TM	2. DATA 06 de dezembro de 2006	3. DOCUMENTO N° CTA/ITA-IEF/TM-010/2006	4. N° DE PÁGINAS 102
5. TÍTULO E SUBTÍTULO:  Determinação dos parâmetros cinéticos para propelentes base simples e base dupla.			
6. AUTOR(ES):  <b>Jony Andrade</b>			
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:  1. Cinética; 2. Propelente base simples e base dupla; 3. Parâmetros cinéticos.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO:  Cinética das reações; Monopropelentes; Propelentes de base dupla; Propriedades químicas; Propelentes sólidos; Propelentes líquidos; Propelentes armazenáveis; Engenharia química			
10. APRESENTAÇÃO:		<b>X Nacional</b>	
<b>Internacional</b>			
ITA, São José dos Campos, 2006 101 páginas			
11. RESUMO:  Compostos como a nitrocelulose e a nitroglicerina são muito utilizados na obtenção de propelentes, devido ao alto poder energético e da baixa emissão de fumaça. Estes compostos deram origem aos propelentes conhecidos como base simples e base dupla, muito utilizados em sistemas de propulsão mísseis e foguetes. Em decorrência da alta sensibilidade destes compostos a estímulos térmicos, a utilização de agentes estabilizadores é necessário para resguardar suas propriedades químicas e prevenir a decomposição autocatalítica. Este trabalho visa a determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica, utilizando as técnicas termoanalíticas, e a avaliação da cinética de perda de estabilizante, por técnicas de envelhecimentos e análise cromatográfica. O modelo cinético do deslocamento de pico mostrou ser rápido e eficiente para a obtenção dos parâmetros de Arrhenius, porém os dados obtidos não permitem a avaliação do tempo de vida útil do propelente. A utilização da cinética de consumo de estabilizante oferece uma boa informação, por que permite prever a decomposição autocatalítica. Pode-se destacar também que a avaliação do tempo de vida útil de materiais energéticos quando realizada por um conjunto de técnica, tais como Bergman & Junk, de armazenamento, Alemã e as outras utilizadas neste trabalho, oferece uma maior base de dados para assegurar as propriedades químicas destes materiais ao longo de grandes períodos de armazenamento.			
12. GRAU DE SIGILO:			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>OSTENSIVO</b> <input type="checkbox"/> <b>RESERVADO</b> <input type="checkbox"/> <b>CONFIDENCIAL</b> <input type="checkbox"/> <b>SECRETO</b>			

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)