



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Luís Filipe Teixeira Canadas

**CARACTERIZAÇÃO CINÉTICA DE UMA
PÓLVORA ENVELHECIDA ACELERADAMENTE**

VOLUME 1

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, na especialidade de Energia e Ambiente, orientada pelo Professor Doutor José Manuel Baranda Moreira da Silva Ribeiro e Doutor Carlos Miguel Baptista Ferreira, apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica, da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Julho de 2022

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

Caracterização Cinética de uma Pólvora Envelhecida Aceleradamente

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia
Mecânica na Especialidade de Energia e Ambiente

Kinetic Characterization of a Gunpowder Accelerated Aged

Autor

Luís Filipe Teixeira Canadas

Orientadores

José Manuel Baranda Moreira da Silva Ribeiro

Carlos Miguel Baptista Ferreira

Júri

Presidente Professor Doutor José Carlos Miranda Góis

**Orientador Professor Doutor José Manuel Baranda Moreira da Silva
Ribeiro**

**Vogal Capitão-de-Fragata Sara de Jesus de Vidigal e Almada
Lobo**

Coimbra, Julho, 2022

“The ideal engineer is a composite... He is not a scientist, he is not a mathematician, he is not a sociologist or a writer; but he may use the knowledge and techniques of any or all of these disciplines in solving engineering problems.”

Nathan W. Dougherty, 1972.

Aos meus pais.

Agradecimentos

A Dissertação de Mestrado que aqui se apresenta não seria possível sem o contributo de algumas pessoas, e como tal, não poderia deixar de prestar o meu reconhecimento.

Aos meus orientadores, Professor Doutor José Ribeiro e Doutor Carlos Ferreira, que foram fundamentais na realização deste trabalho, estou grato pelo auxílio, disponibilidade, confiança, motivação, paciência, conselhos, opiniões, e todo o conhecimento científico que me transmitiram.

Aos meus pais, por todo o amor, suporte e esforço que sempre fizeram, e pela formação cívica e moral que me deram, para que eu obtivesse sucesso no meu percurso académico.

Por fim, aos meus amigos que me acompanharam e apoiaram durante esta dura etapa, o meu muito obrigado.

Resumo

Os materiais energéticos são compostos bastante reativos, que são largamente usados em aplicações civis e militares. Estes apresentam como um dos seus principais componentes uma matriz polimérica energética que é uma mistura química complexa, altamente instável e facilmente degradável devido a fatores ambientais (ex. temperatura, humidade, oxigénio) ao longo do seu tempo de vida.

Na presente Dissertação de mestrado, vão ser estudadas Pólvoras baseadas em Ésteres Nítricos, que pertencem às principais classes de material energético, para determinar o impacto da temperatura nas suas propriedades térmicas, ao longo do seu tempo de vida, apesar de também se fazer uma breve caracterização ao nível físico e químico.

Neste estudo, amostras de pólvoras vão ser sujeitas a ensaios de envelhecimento acelerado, de modo a recriar o seu estado para um armazenamento correspondente a 10 anos para uma isotérmica de 25 °C. Os critérios a servir de base neste estudo, são as normas NATO (STANAG 4582, AOP-48 e STANAG 4515). Seguidamente, análises térmicas como a DSC e TG serão realizadas com taxas de aquecimento de 3, 5 e 7.5 °C/min, para amostras de massa até 2 mg, e aplicação dos modelos matemáticos de Kissinger e Ozawa para obter os parâmetros cinéticos da pólvora, como: a Energia de Ativação e o Fator Pré-Exponencial. Os mesmos ensaios foram realizados para as pólvoras no seu estado presente, isto é, sem castigo térmico.

Nas análises realizadas, uma das amostras não se comportou como esperado, porém, foi possível evidenciar que com o envelhecimento a pólvora ficava mais instável, resultando em temperaturas de início de combustão mais baixas e picos exotérmicos superiores, ou seja, há maiores quantidades de energia libertada. As taxas de aquecimento mais baixas resultam numa diminuição da temperatura do pico exotérmico e aumento de perda de massa. Por fim, no que toca aos parâmetros cinéticos, a Energia de Ativação e Fator Pré-Exponencial apresentam valores menores com o envelhecimento.

Palavras-chave: Análise Térmica, Envelhecimento Acelerado, DSC-TG, Pólvora de Base Simples, Nitrocelulose, Energia de Ativação, Fator Pré-Exponencial.

Abstract

Energetic materials are reactive compounds, which are widely used in civil and military applications. One of their main components is an energetic polymeric matrix that is a chemical mixture, highly unstable and easily degradable due to environmental factors (e.g., temperature, humidity, oxygen) over their lifetime.

In this master's Thesis, Gun Powders based on Nitrate Esters, which belong to the main class of energetic material, will be studied to determine the impact of temperature in their thermal properties during their lifetime; although, a brief characterization at the physical and chemical level is also performed.

In this study, samples of gunpowder will be subjected to artificial aging tests in order to recreate their state for a storage corresponding to 10 years at an isothermal of 25 °C. The criteria to be used as a basis for this study are the NATO standards (STANAG 4582, AOP-48 and STANAG 4515). Then, thermal analyses such as DSC and TG will be performed with heating rates of 3, 5 and 7.5 °C/min, for samples with mass up to 2 mg, and application of the Kissinger and Ozawa mathematical models to obtain the gunpowder kinetic parameters: the Activation Energy and the Pre-Exponential Factor. The tests were also performed for the gun powders in their current state, that is, without artificial aging.

In the analyses performed, one of the samples did not behave as expected, however, it was possible to observe that with aging the gunpowder became more unstable, resulting in lower combustion onset temperatures and higher exothermic peaks, meaning there are greater amounts of energy released. Lower heating rates results in a decrease in exothermic peak temperature and increased the mass loss. Finally, regarding the kinetic parameters, the Activation Energy and Pre-Exponential Factor decrease with aging.

Keywords: Thermal Analysis, Artificial Aging, DSC-TG, Single base Gunpowder, Nitrocellulose, Activation Energy, Pre-Exponential Factor.

Índice

Índice de Figuras	ix
Índice de Tabelas	xi
Simbologia e Siglas	xiii
Simbologia.....	xiii
Siglas	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Motivação	4
1.3. Objetivo	6
1.4. Estrutura da Tese	7
2. Revisão Bibliográfica	9
2.1. Normas para Avaliação da Estabilidade dos Propergois	9
2.1.1. STANAG 4582	9
2.1.2. AOP-48.....	10
2.1.3. STANAG 4515	12
2.2. Métodos de Análise Térmica	14
2.2.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento – DSC	14
2.2.2. Análise de Termogravimetria – TG.....	16
2.2.3. Métodos de Determinação dos Parâmetros Cinéticos	16
3. Materiais e Métodos	21
3.1. Definição do Plano Experimental do Envelhecimento Acelerado.....	21
3.1.1. Procedimento: Preparação das Amostras para o Envelhecimento Acelerado.....	23
3.1.2. Procedimento: Ensaios de Envelhecimento Acelerado	24
3.1.3. Procedimento: Preparação das Amostras para o ensaio DSC-TG – Sem Castigo Térmico (primeiro ensaio).....	25
3.1.4. Procedimento: Preparação das Amostras para os ensaios DSC-TG – Com Castigo Térmico	25
3.1.5. Procedimento: Realização de ensaios DSC-TG	26
3.2. Caracterização Química Ponderal.....	26
3.3. Caracterização Física	30
3.4. Caracterização Térmica	32
3.4.1. Análise de amostras por DSC.....	32
3.4.2. Análise de amostras por TG	35
4. Análise de Resultados.....	37
4.1. Determinação dos Parâmetros Cinéticos	37
4.2. Perdas de Massa.....	41
5. Conclusões.....	43
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
GLOSSÁRIO.....	49

APÊNDICE A – Gráficos DSC.....	51
APÊNDICE B – Gráficos TG	53
APÊNDICE C – Determinação Parâmetros Cinéticos	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Estrutura química da Nitrocelulose (Andrade et al., 2008).....	3
Figura 1.2. Representação esquemática da decomposição da NC, adaptado de (McDonald, 2011).....	5
Figura 1.3. Representação esquemática da ação dos estabilizadores para prevenir o envelhecimento químico dos propergóis, adaptada de (Trache and Tarchoun, 2019).....	6
Figura 2.1. Definição de Termos, Evolução Térmica de um Ensaio DSC (STANAG 4515, 2013).....	13
Figura 3.1. Pólvora de Base Simples em estudo.....	22
Figura 3.2. Registo fotográfico das amostras a ser colocadas na estufa.....	24
Figura 3.3. Ensaio de castigo térmico: (a) Estufa (b) Amostras da Pólvora de Base Simples em estudo (c) Exsicador.	24
Figura 3.4. Pólvora de Base Simples em estudo.....	25
Figura 3.5. Ensaio DSC-TG: (a) HITACHI, (b) Braços com os cadinhos, amostra e referência.	26
Figura 3.6. Análise SEM à Pólvora de Base Simples: (a) Lateral 45x (b) Lateral 1500x...	30
Figura 3.7. Análise SEM à Pólvora de Base Simples: (a) Frontal 45x (b) Frontal 1000 x.	31
Figura 3.8. Análise SEM à Pólvora de Base Simples, ampliação de 157x e 11090x, respectivamente.	31
Figura 3.9. Análise DSC para três taxas de aquecimento para uma amostra de pólvora de base simples, sem envelhecimento.	33
Figura 3.10. Evolução das curvas de DSC da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 7.5°C/min.	34
Figura 3.11. Termograma para três taxas de aquecimento para uma amostra de pólvora de base simples, sem envelhecimento.	35
Figura 3.12. Evolução das curvas de TG da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 7.5°C/min.	36
Figura 4.1. Critério 1 de seleção de Temperatura, Pico máximo DSC.....	37
Figura 4.2. Critério 2 de seleção de Temperatura, 5 e 10 % Perda de Massa.	38
Figura 4.3. Evolução da Energia de Ativação com o decorrer do castigo térmico para os três critérios usados, Método de Ozawa.	40
Figura 4.4. Evolução da Energia de Ativação com o decorrer do castigo térmico para os três critérios usados, Método de Kissinger.....	40
Figura A.1. Análise DSC para 3 taxas de aquecimento para uma amostra de pólvora de base simples, para a amostra Sem Envelhecimento.	51

Figura A.2. Evolução das curvas de DSC da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 3°C/min.	51
Figura A.3. Evolução das curvas de DSC da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 5°C/min.	52
Figura A.4. Evolução das curvas de DSC da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 7.5°C/min.	52
Figura B.1. Análise TG para 3 taxas de aquecimento para uma amostra de pólvora de base simples, para a amostra Sem Envelhecimento.	53
Figura B.2. Evolução das curvas de TG da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 3°C/min.	53
Figura B.3. Evolução das curvas de TG da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 5°C/min.	54
Figura B.4. Evolução das curvas de TG da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 7.5°C/min.	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Composição genérica de materiais energéticos de base simples (S.-B. Lee et al., 2015).....	2
Tabela 1.2. Composição genérica de materiais energéticos de base dupla, adaptado David Gerald Royal Ordnance Factory Davies.....	2
Tabela 2.1. Valor usuais de Limite Máximo de Fluxo de Calor Permitido (STANAG 4582, 2004).....	10
Tabela 2.2. Condições de envelhecimento a temperatura única, adaptado de (AOP-48, 2007).....	10
Tabela 3.1. Dias da recolha das amostras da estufa, para as respetivas temperaturas de estudo.....	22
Tabela 3.2. Número de amostras, e massa, necessárias para a realização das técnicas analíticas.....	23
Tabela 3.3. Composição química da pólvora de base simples em estudo.....	27
Tabela 3.4. Compostos Químicos em estudo para a caracterização ponderal dos elementos químicos.....	28
Tabela 3.5. Massa Molecular dos Elementos Químicos.....	28
Tabela 3.6. Massa Molecular dos Compostos Químicos da pólvora em estudo.....	29
Tabela 3.7. Características químicas da pólvora de base simples em estudo, via cálculo.....	29
Tabela 3.8. Características químicas da pólvora de base simples em estudo, sem envelhecimento.....	29
Tabela 3.9. Características Físicas da pólvora de base simples (30mm) em estudo, sem envelhecimento.....	31
Tabela 4.1. Parâmetros Cinéticos presentes na literatura, Critério de Perda de Massa.....	38
Tabela 4.2. Parâmetros Cinéticos obtidos com o critério DSC, Método de Ozawa e Kissinger respetivamente.....	39
Tabela 4.3. Parâmetros Cinéticos obtidos com o critério 5%, Método de Ozawa e Kissinger respetivamente.....	39
Tabela 4.4. Parâmetros Cinéticos obtidos com o critério 10%, Método de Ozawa e Kissinger respetivamente.....	39
Tabela 4.5. Perdas de Massa ocorridas com o decorrer do Castigo Térmico, para Frasco Fechado.....	42
Tabela 4.6. Perdas de Massa ocorridas com o decorrer do Castigo Térmico, para Frasco Aberto.....	42
Tabela C.1. Parâmetros Cinéticos obtidos com base no critério DSC, Método de Ozawa.....	55

Tabela C.2. Parâmetros Cinéticos obtidos com base no critério DSC, Método de Kissinger.	56
Tabela C.3. Parâmetros Cinéticos obtidos com base no critério 5% Perda de Massa, Método de Ozawa.	57
Tabela C.4. Parâmetros Cinéticos obtidos com base no critério 5% Perda de Massa, Método de Kissinger.	58
Tabela C.5. Parâmetros Cinéticos obtidos com base no critério 10% Perda de Massa, Método de Ozawa.	59
Tabela C.6. Parâmetros Cinéticos obtidos com base no critério 10% Perda de Massa, Método de Kissinger.	60

SIMBOLOGIA E SIGLAS

Simbologia

A – Fator Pré-Exponencial [s^{-1} – em reação de 1ª ordem]

β – Taxa de Aquecimento [$^{\circ}C/min$]

c – Concentração Fracionária

c_0 – Concentração Inicial

E_1 – Energia de Ativação da faixa de temperatura mais alta [kJ/mol]

E_a – Energia de Ativação [kJ/mol]

k – Constante de Arrhenius [s^{-1}]

M_i – Massa Molecular do Elemento Químico [kg/mol]

M_j – Massa Molecular do Composto [kg/mol]

n – Ordem de Reação

n_{ij} – Número de Átomos do Composto

P – Fluxo de Calor Máximo Permitido [$\mu W/g$]

Q_R – Fluxo de Calor transmitido à Referência [W]

Q_S – Fluxo de Calor transmitido à Amostra [W]

R – Constante Universal dos Gases Perfeitos [kJ/(K.mol)]

R_{th} - Resistência Térmica do Fluxo de Calor [K.s/J]

S – Conteúdo de Estabilizador [%]

S_0 – Conteúdo de Estabilizador Inicial [%]

S_t – Sensibilidade da Temperatura [$\mu V/K$]

t – Tempo de Reação (Envelhecimento) [s]

t_{25} – Duração de Armazenamento a 25°C [dias]

t_m – Duração do Ensaio [dias]

T – Temperatura de Envelhecimento [K]

T_c – Temperatura do Dissipador de Calor [K]

T_e – Temperatura de Início do Pico Exotérmico [K]

T_f – Temperatura Final [K]

T_g – Temperatura de Transição Vítrea [K]

T_i – Temperatura Inicial [K]

T_m – Temperatura de Fusão [K]

T_{mp} – Temperatura Média de Pico [K]

T_p – Temperatura de Pico [K]

T_R – Temperatura de Referência [K]

T_S – Temperatura da Amostra [K]

T_t – Temperatura de Ensaio [K]

U – Potencial do Termopar [μV]

W – Peso Residual Fracionário

x_j – Percentagem em Peso do Composto [% (w/w)]

Siglas

- 2-NDPA – 2-Nitrodifenilamina
- AOP – *Allied Ordnance Publication*
- ARC – Calorimetria de Taxa Acelerada
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- CIEPQPF – *Chemical Process Engineering and Forest Products Research Centre*
- DEM – Departamento de Engenharia Mecânica
- DPA – Difenilamina
- DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento
- DTA – Análise Térmica Diferencial
- EGA – Análise de Gases Evoluídos
- EN – Ésteres Nítricos
- FCTUC – Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
- FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
- HFC – Calorimetria do Fluxo de Calor
- HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- HPTLC – Cromatografia de Camada Fina de Alto Desempenho
- MS – Espectrometria de Massas
- NATO – *North Atlantic Treaty Organization*
- NC – Nitrocelulose
- NEPE – Éster Nítrico Plastificado de Poliéster
- NG – Nitroglicerina
- NQ – Nitroguanidina
- p-NMA – p-Nitrometilanilina
- RUA – Rafinose Undeca-Acetato
- STANAG – *Standard Agreement*
- SEM – Microscopia Eletrónica de Varrimento
- TA – Triacetina
- TG – Análise de Termogravimetria

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

As Pólvoras baseadas em Ésteres Nítricos, pertencem às principais classes de material energético usada atualmente em aplicações civis e militares. Estas pólvoras são instáveis, e durante o seu envelhecimento algumas das suas características funcionais sofrem alterações, de onde podem resultar sérios problemas de segurança.

Segundo B. Vogelsanger e Bruno Ossola (2001), a vida útil é o intervalo de tempo durante o qual as pólvoras podem ser usadas e/ou armazenadas sem qualquer perigo. A vida útil é constituída por duas componentes:

- ❖ Vida Útil Química, cobre o período durante o qual a pólvora pode ser armazenada com segurança, sem representar um perigo ao seu ambiente;
- ❖ Vida Balística, é o período de tempo durante o qual a pólvora pode ser usado com segurança.

Existem vários tipos de pólvoras, que podem diferir tanto na sua geometria como na sua composição química. A geometria influencia sobretudo a velocidade de combustão, não indo assim de encontro ao que se pretende estudar na presente dissertação, logo, o seu impacto não será abordado. No que diz respeito à sua composição química, as pólvoras podem ser classificadas como pólvoras de base simples, dupla ou tripla (Lu et al., 2014).

As pólvoras têm como componente principal uma matriz polimérica energética, para o caso da base simples, esta é construída por Nitrocelulose (NC), que assume a função de transportador de energia principal da pólvora. Nas pólvoras de base dupla ainda se inclui Nitroglicerina (NG), e nas de base tripla, NG e Nitroguanidina (NQ). Para além da matriz, diversos outros componentes, em muito menor percentagem mássica, e com diferentes funções, podem ser adicionados.

Nas Tabelas 1.1 e 1.2 podem ser encontradas as listas com as percentagens mássicas e uma descrição sucinta do objetivo com que são adicionados, os principais componentes das pólvoras de base simples e de base dupla, respetivamente.

Tabela 1.1. Composição genérica de materiais energéticos de base simples (S.-B. Lee et al., 2015).

Composição	Conteúdo (% em peso)	Função
Nitrocelulose (NC)	91.50 ~ 95.75	Energia Principal
Difenilamina (DPA)	0.75 ~ 1.50	Estabilizador
Sulfato de Potássio	0.50 ~ 1.00	Redutor de Chamas
Cânfora	3.00 ~ 6.00	Difusor Térmico

Tabela 1.2. Composição genérica de materiais energéticos de base dupla, adaptado David Gerald Royal Ordnance Factory Davies.

Composição	Conteúdo (% em peso)	Função
Nitrocelulose (NC)	25 – 60	Energia Principal
Nitroglicerina (NG)	15 – 50	Energia Principal
Triacetina (TA)	5 – 15	Dessensibilizador de NG
Rafinose Undeca-Acetato (RUA)	0 – 30	Nitramina
2-Nitrodifenilamina (2-NDPA)	0.5 – 5	Estabilizador
p-Nitrometilnilina (p-NMA)	0 – 20	Depressor da Taxa de Combustão
Succinato de Cobre	0.50 – 10	Modificador Balístico

Estas composições químicas conferem propriedades específicas a estes materiais energéticos. Segundo Gassen (2019), as pólvoras de base simples são caracterizadas por:

- ❖ Queimarem a baixas gamas de temperatura, causando menos erosão nos canos das armas, o que confere a estas uma vida útil mais prolongada;
- ❖ Serem as mais baratas;
- ❖ Serem menos sensíveis às variações de temperatura ambiente, por isso são recomendadas para a utilização em áreas muito quentes ou muito frias, porque apresentam menores variações de velocidade e pressão;
- ❖ Apresentarem menor poder calorífico que as pólvoras de base dupla;

Por outro lado, as pólvoras de base dupla, são caracterizadas por:

- ❖ Serem mais fáceis de fabricar;
- ❖ Serem mais fáceis de iniciar (ignição);
- ❖ Terem maior energia contida, assim, para se obter uma determinada pressão, a quantidade de pólvora necessária é menor do que uma de base simples;
- ❖ Resistirem melhor à humidade;
- ❖ Sofrerem com a variação da temperatura ambiente;
- ❖ Queimarem a altas gamas de temperatura;
- ❖ Queimarem bem com poucos resíduos.

Por fim, segundo Nuno (2013), as pólvoras de base tripla são semelhantes às de base dupla, tendo a adição da NQ feita de modo a colmatar algumas falhas da pólvora de base dupla. É caracterizada por:

- ❖ Ter menor produção de clarões, aquando do disparo;
- ❖ Ser mais dispendiosa e difícil de obter, estando vinculada às forças militares;
- ❖ Possuir uma estrutura molecular com um elevado número de átomos de hidrogénio, o que, por conseguinte, leva à diminuição da massa molecular dos produtos de combustão, e assim menor temperatura de queima.

Tendo a NC um papel fundamental na constituição de materiais energéticos, vai-se fazer uma breve sinopse das suas características. Para Mattar et al. (2020) a NC é um sólido altamente inflamável, conhecido por se incendiar rapidamente e queimar explosivamente se lhe for adicionada uma fonte de calor. Por outro lado, também se pode incendiar espontaneamente sem faísca ou chama externa, quando a temperatura é superior a 160°C. A NC apresenta como fórmula molecular $(C_6H_8(NO_2)_3O_5)_n$, e a estrutura química é apresentada na Figura 1.1.

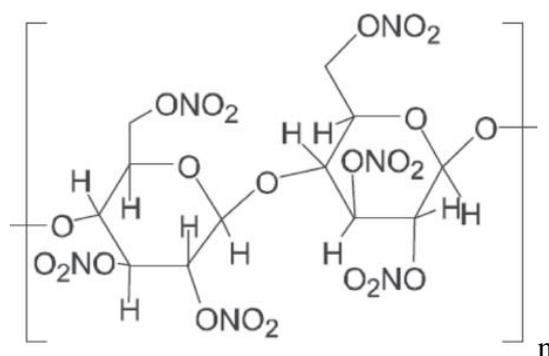


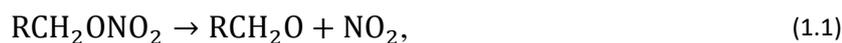
Figura 1.1. Estrutura química da Nitrocelulose (Andrade et al., 2008).

1.2. Motivação

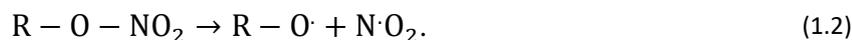
Grande parte das pólvoras estão sujeitas a valores de temperatura e de humidade relativamente baixos, próximos das condições ambientais, e estáveis. Contudo, mesmo nessas condições, estas decompõem-se quimicamente, ainda que lentamente, perdendo a sua estabilidade química com o passar do tempo, o que poderá provocar um aumento da sua sensibilidade aos estímulos mecânicos, térmicos ou elétricos (Almeida, 2014).

Como tal, por razões militares/operacionais, económicas, ambientais e de segurança, é de elevada importância que se consiga prever o seu estado, quer durante o armazenamento, quer durante o seu uso em cenários operacionais.

A degradação da NC é potenciada por ações térmicas de elevada temperatura. A reação de degradação da NC, apresentado na Figura 1.2, começa com a cisão da ligação O-NO₂ (Luo et al., 2017),

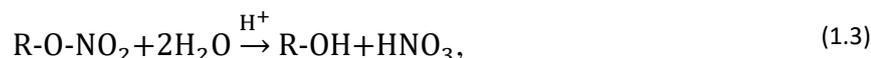


sendo libertado NO₂ que é imediatamente envolvido numa reação onde são produzidos produtos de oxidação (Elghafour et al., 2018; Mattar et al., 2020),



Nota: Os pontos que aparecem na equação química representam os radicais livres.

Aquando da presença de água no ambiente envolvente, é promovida uma reação de degradação da NC a que se chama hidrólise. Nessa reação a ligação O-NO₂ é destruída e é produzido ácido nítrico (HNO₃) (Elbasuney et al., 2018),



que acelera a reação de um modo denominado autocatalítico, e de onde resulta a libertação de mais NO₂, o que leva, como consequência, à geração cíclica das vias de autoaquecimento descontrolado. Este processo pode resultar numa situação perigosa, se os estabilizadores como a Difenilamina (DPA) não forem usados para captar os grupos de NO₂ formados.

Os produtos da decomposição das reações (1.2) podem ainda ser transformados em presença de humidade e oxigénio, da maneira que se segue:



O HNO_x e o NO_2 são os principais responsáveis pela reação de autocatálise (Elbasuney et al., 2018; Elghafour et al., 2018; Mattar et al., 2020).

De um modo esquemático, a decomposição da NC, pode ser representada conforme se mostra Figura 1.2:

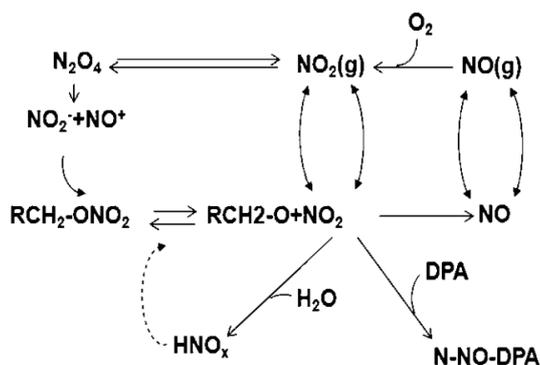


Figura 1.2. Representação esquemática da decomposição da NC, adaptado de (McDonald, 2011).

Dada a sua natureza instável, para evitar a degradação extemporânea das pólvoras, devido a possuírem boas características de estabilidade, são necessários modificadores de velocidade de queima e supressores da instabilidade de deflagração, os denominados estabilizadores. O estabilizador não impede a decomposição química dos ésteres nítricos, mas, ao reagir com os produtos de decomposição inicial, evita a reação autocatalítica. O estabilizador é consumido nesse processo, atuando assim como agente antienvelhecimento. Estes produtos químicos, permitem que os grãos formados tenham melhores características, aprimorando assim a estabilidade química (Almeida, 2014; Kubota, 2002).

O envelhecimento é uma consequência do dano cumulativo nos grãos do material energético durante o seu manuseio, transporte ou armazenamento. Pode ser causado por degradação química ou outros processos. Leva à deterioração de inúmeras propriedades pertinentes do material energético, como a redução de teores de estabilizador e plastificante, e a diminuição da massa molecular média da NC. A degradação por termólise dos propergóis, apresentada esquematicamente na Figura 1.3, começa usualmente com o decaimento unimolecular da ligação mais fraca do éster nítrico, a ligação O-NO_2 . O processo de decomposição é catalisado pela humidade e ácidos residuais, ou pela água e ácidos gerados durante o fenómeno de degradação (Trache and Tarchoun, 2019).

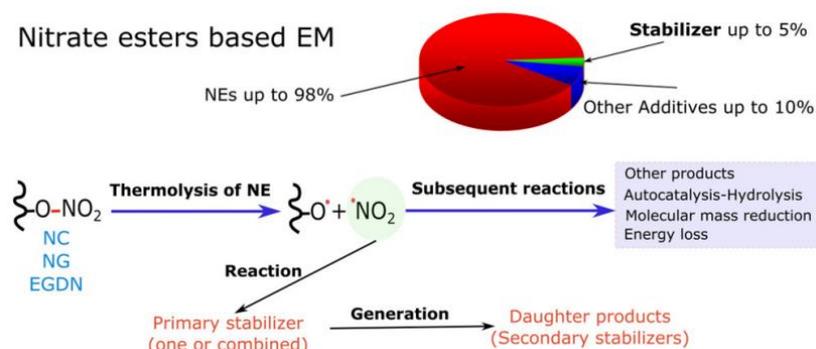


Figura 1.3. Representação esquemática da ação dos estabilizadores para prevenir o envelhecimento químico dos propérgios, adaptada de (Trache and Tarchoun, 2019).

Para além do problema da degradação química da NC é referido que os plastificantes, como a NG, podem migrar ou exsudar durante o armazenamento. Portanto, estes problemas todos levam à perda de performance nas pólvoras, através da redução de energia libertada, o que causa uma diminuição do tempo de vida, e segurança dos materiais energéticos (Trache and Tarchoun, 2019).

Em suma, esta degradação lenta que ocorre devido à sua sujeição a variações significativas de temperatura e humidade, em função do local de uso, leva à diminuição da sua estabilidade, podendo provocar um aumento da sensibilidade aos estímulos mecânicos, térmicos ou elétricos (Trache and Tarchoun, 2019). A ignição de um material energético pode ocorrer por choque, fricção, calor ou eletricidade estática (Almeida, 2014).

1.3. Objetivo

Tendo-se como objetivo analisar a degradação a que estes materiais estão sujeitos, vai-se recorrer a ensaios de castigo térmico (envelhecimento acelerado), com o intuito de obter parâmetros cinéticos do material em estudo, como a Energia de Ativação (E_a) e o Fator Pré-exponencial (A).

A fim de se prever com precisão o tempo de vida, e potencial de risco térmico, de um material energético, deve-se saber como se comportam estes materiais durante o processo de combustão, para assim se obter os parâmetros de estudo. Sendo E_a e A as constantes de Arrhenius, várias técnicas experimentais podem ser usadas, como o Método de Kissinger e/ou Método de Ozawa para a sua determinação (Mušanić et al., 2010). A Energia de Ativação (E_a), é a energia mínima necessária para iniciar uma reação química, e segundo foi comprovado em vários artigos, este parâmetro é tanto menor quanto mais envelhecida estiver

a pólvora em estudo, facilitando assim a ignição da mesma (Lu et al., 2014; Trache and Tarchoun, 2019). Já o Fator Pré-Exponencial (A), está relacionado com a frequência de colisões entre moléculas dos reagentes, e sua respetiva orientação. Tal como a Energia de Ativação, decresce com o aumento do tempo de envelhecimento (Lu et al., 2014; Spencer Lima, 2015).

Nestes ensaios, o envelhecimento natural será simulado, dentro de certas condições ambientais, com o objetivo de se determinar de que forma um dos parâmetros ambientais mais relevantes, a temperatura, afeta as propriedades do material energético, nomeadamente a sua Energia de Ativação e o seu Fator Pré-Exponencial, valores a partir dos quais se pode retirar informação importante sobre o seu estado.

As técnicas de análise térmica a serem aplicadas vão ser a Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) e a análise de Termogravimetria (TG).

1.4. Estrutura da Tese

A presente dissertação de mestrado encontra-se dividida em cinco capítulos.

Neste primeiro capítulo, introdutório, é feita uma apresentação à problemática em estudo. São explicitadas as diferentes composições possíveis para os materiais energéticos, o modo como estes se degradam, o impacto do uso de estabilizador na sua degradação, e por fim, os objetivos de trabalho.

No segundo capítulo, serão apresentadas as normas a serem seguidas para se obter resultados coerentes, como também será explicitado as técnicas e métodos a serem usados, numa perspetiva mais teórica.

No terceiro capítulo, já num carácter mais experimental, irá ser especificado o procedimento laboratorial, desde os passos a seguir no uso do equipamento, à preparação e tratamento de amostras. É de salientar, que também se irá fazer uma caracterização do material energético, a nível químico, físico e térmico.

O quarto capítulo, é dedicado à apresentação e interpretação dos resultados experimentais alcançados pelos vários ensaios efetuados. Serão também comparados com valores tipo, dados de referência, da literatura.

Por fim, na Conclusão, quinto capítulo, será feita uma sinopse da informação a reter do referente estudo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Normas para Avaliação da Estabilidade dos Propergóis

Durante investigações científicas, vários procedimentos e técnicas são usados, e como tal, tem de haver normas que permitam uma base de entendimento comum, de avaliação e interpretação de resultados. Sendo Portugal um país membro da NATO, para a avaliação da estabilidade de pólvoras, as Forças Armadas regem-se pelas normas: STANAG 4582 (HFC), AOP – 48 (Depleção do Estabilizador) e STANAG 4515 (DSC).

2.1.1. STANAG 4582

Esta norma tem como principal objetivo padronizar os procedimentos de ensaio de estabilidade das pólvoras através do uso de HFC e do respetivo limite de fluxo de calor libertado.

Como o fluxo de calor depende de reações que diferem em entalpia, para diferentes estabilizadores, não é uma medida absoluta de estabilidade. A comparação só é significativa para materiais energéticos de composição semelhante.

Esta STANAG não implica que uma pólvora com um fluxo de calor mais alto seja menos estável do que uma com um fluxo de calor mais baixo.

A duração do ensaio que leva ao mesmo grau de decomposição de 10 anos de armazenamento a 25 °C pode ser calculada a partir de:

$$t_m = t_{25} \times e^{\{E_1/(R \times T_t) - C\}}, \quad (2.1)$$

onde t_m é a duração do ensaio [dias], t_{25} duração do armazenamento a 298.15K = 25 °C [dias], E_1 é a energia de ativação da faixa de temperatura mais alta ($E_1 = 120$ kJ/mol), T_t é a temperatura de ensaio [K], R a constante dos gases perfeitos (8.31447×10^{-3} kJ/(K.mol)) e C uma constante que toma o valor de $C = 46.713$.

O calor libertado pelas amostras é medido a uma temperatura constante entre 60 °C e 90 °C por um tempo especificado ditado pela temperatura escolhida, através de (2.1).

Este tempo de ensaio é considerado equivalente a 10 anos de armazenamento a 25 °C. Um limite máximo de fluxo de calor permitido (P [μ W/g]), também ditado pela temperatura

experimental, é usado como critério para estabilidade química suficiente, tendo os valores típicos apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Valor usuais de Limite Máximo de Fluxo de Calor Permitido (STANAG 4582, 2004).

Temperatura [°C]	P [μ W/g]	Temperatura [°C]	P [μ W/g]
60	9.8	80	114
65	18.5	85	201
70	34.5	90	350
75	63.1	-	-

2.1.2. AOP-48

O objetivo desta AOP é padronizar os procedimentos de ensaio de estabilidade para pólvoras à base de nitrocelulose utilizando a depleção do estabilizador. Os procedimentos de ensaio foram desenvolvidos para determinar a redução que ocorre de estabilizador, após um envelhecimento artificial do material energético para temperaturas e durações correspondentes a 10 anos de envelhecimento natural com condições ambientais de 25 °C.

O procedimento de envelhecimento a temperatura única é utilizado para pólvoras conhecidas, que são constituídas por componentes e estabilizadores geralmente utilizados. O envelhecimento pode ser realizado a qualquer temperatura entre os 50 °C e 90 °C.

Na Tabela 2.2 são apresentadas as condições para os ensaios de envelhecimento, baseados nesta norma.

Tabela 2.2. Condições de envelhecimento a temperatura única, adaptado de (AOP-48, 2007).

Temperatura [°C]	Tempo de envelhecimento [dias]	Temperatura [°C]	Tempo de envelhecimento [dias]
50.0	301	70.0	34.8
55.0	191	75.0	19.0
60.0	123	80.0	10.6
65.0	64.9	85.0	5.98
65.5	60.9	90.0	3.43

Convém referir que o tempo de envelhecimento será mais curto quanto mais alta for a temperatura à qual se dá o ensaio. Contudo, é nos ensaios a temperaturas mais baixas que se obtém resultados mais próximos da realidade.

O conteúdo de estabilizador é preferencialmente determinado por HPLC ou outro método que consiga distinguir os estabilizadores principais dos secundários (resultantes dos primários) e que esteja de acordo com a precisão necessária.

Os critérios usados para ver se no final do ensaio de envelhecimento acelerado a pólvora cumpre os requisitos de qualidade para continuar a ser utilizado, são os seguintes:

Critério 1: Diminuição máxima de estabilizador durante o envelhecimento (em % do nível inicial) ≤ 80 %;

Critério 2: Percentagem mínima de estabilizador que terá de permanecer na pólvora após o envelhecimento ≥ 0.2 %.

Dependendo das características de decomposição dos principais ingredientes de uma pólvora (NC e NG), assim como da taxa de reação entre o estabilizador e os produtos gasosos da decomposição, a ordem da reação de depleção do estabilizador varia entre 0 e 2.

A taxa de uma reação de ordem n é definida por:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n, \quad (2.2)$$

que após separação de variáveis, integração e rearranjo resulta em:

$$c^{1-n} = c_0^{1-n} - (1-n)kt, \quad (2.3)$$

onde c é a concentração fracionária, c_0 é concentração inicial, n é a ordem de reação, k é a constante de velocidade da reação [s^{-1}] e t é o tempo da reação (envelhecimento) [s].

Como a depleção do estabilizador em pólvoras é uma reação heterogênea (com fase gasosa/sólida), são utilizadas unidades adimensionais de concentração, como é comum em análises térmicas com cinética heterogênea:

$$c = \frac{S}{S_0} \quad \text{e} \quad c_0 = \frac{S_0}{S_0} = 1, \quad (2.4)$$

onde S_0 é o conteúdo de estabilizador inicial [%] e S o conteúdo de estabilizador [%].

Com rearranjo destas equações obtém-se:

$$S = S_0 \times [1 - (1-n)kt]^{\left(\frac{1}{1-n}\right)}. \quad (2.5)$$

A dependência que a temperatura tem da constante de velocidade da reação, k , pode ser descrita pela equação de Arrhenius (2.12).

Tendo em conta todas estas considerações e equações, é agora possível obter-se que a temperatura de envelhecimento é igual a:

$$T = \frac{E}{R \ln \left(\frac{A(1-n)t}{1 - (S/S_0)^{1-n}} \right)}. \quad (2.6)$$

Deve-se notar que a AOP-48 (Depleção do Estabilizador) e a STANAG 4582 (HFC) investigam diferentes processos físico-químicos ligados ao envelhecimento de uma pólvora. Por conseguinte, podem produzir de forma inerente, ou mesmo avaliações de estabilidade, contraditórias (AOP-48, 2008).

2.1.3. STANAG 4515

O objetivo deste acordo é a normalizar os procedimentos de ensaio mais usados para a caracterização de materiais energéticos, como a DTA, DSC, HFC e a TG.

As informações obtidas sobre as características térmicas das pólvoras através dos ensaios anteriormente referidos são cruciais para se poderem fazer considerações sobre a segurança e operacionalidade dos materiais energéticos. Estes ensaios podem mesmo ser usados para monitorizar amostras por comparação com os controlos, ou para examinar se ocorreram alterações que possam afetar a estabilidade.

Apesar dos principais métodos termoanalíticos estarem bastante bem estabelecidos, a sua aplicação ao estudo de materiais energéticos requer considerações específicas devido à sua reatividade. Usualmente, o tamanho da amostra é mantido a um nível mínimo, por razões de segurança, uma vez que há uma elevada taxa de libertação de energia na decomposição. Com esta limitação evita-se assim o risco de danificar os instrumentos associados ao impulso que resulta da reação violenta. Os dados também podem ser perdidos, ou erroneamente interpretados como resultado. As taxas de aquecimento são também escolhidas com cuidado, para irem de encontro ao tamanho da amostra, a fim de manter as reações sob controlo.

Vários termos são utilizados para descrever os vários pontos de interesse nas curvas de perda de massa ou de libertação de energia expressas, normalmente, em relação à temperatura ou tempo. Os termos mais comumente usados mostram-se na Figura 2.1, sendo estes:

- ❖ T_g , Temperatura de Transição Vítrea, é medida no seu ponto médio. É definida, no aquecimento, como a temperatura a que um explosivo polimérico muda de uma condição vítrea rígida para um estado de borracha flexível;

- ❖ T_i , Temperatura Inicial, é a temperatura a que se observa a primeira deflexão da linha de base para uma reação química ou uma transição de fase;
- ❖ T_p , Temperatura Máxima de Pico, é a temperatura máxima do pico exotérmico, ou temperatura mínima do pico endotérmico observado;
- ❖ T_f , Temperatura Final, é a temperatura, após um pico, em que não há mais deflexão de uma linha de base;
- ❖ T_m , Temperatura de Fusão, para substâncias poliméricas, é medida através da interseção de duas linhas tangentes às curvaturas do pico endotérmico;
- ❖ T_e , Temperatura de início do pico exotérmico, sendo medida como o ponto de interseção de duas tangentes, uma para a curva antes do início do evento, a outra para um ponto sobre a parte mais íngreme da transição.

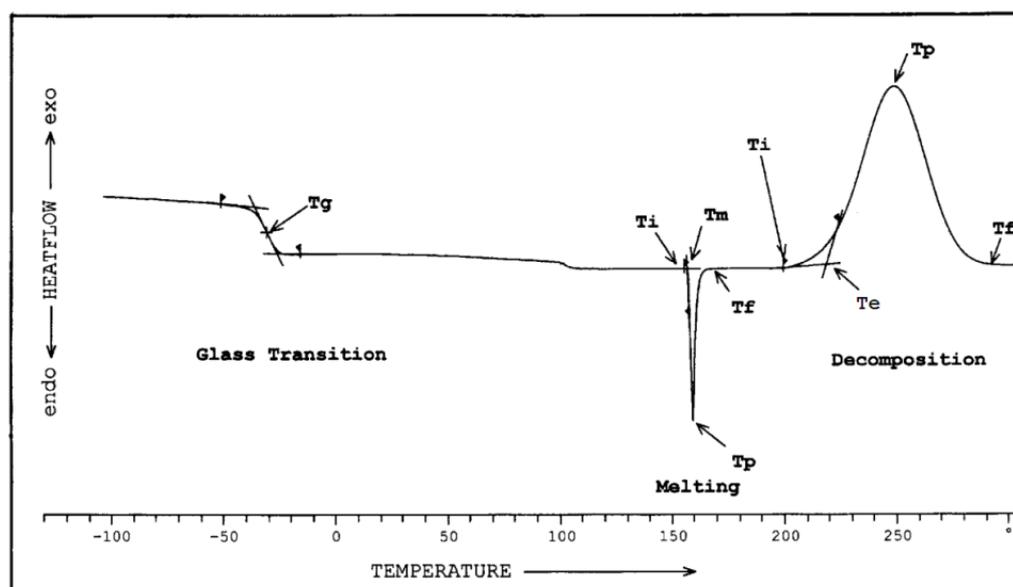


Figura 2.1. Definição de Termos, Evolução Térmica de um Ensaio DSC (STANAG 4515, 2013).

Por fim, geralmente, a maioria das análises que não utilizam recipientes de amostras hermeticamente fechados devem ser realizadas num fluxo estável de um gás inerte. Isto deve-se às seguintes razões:

- ❖ Para purgar os gases evoluídos, protegendo a célula de produtos corrosivos;
- ❖ Deslocamento do oxigénio atmosférico para evitar a oxidação indesejada;
- ❖ Purga de gases evoluídos que podem perturbar o equilíbrio de certas reações químicas;
- ❖ Como portador de FTIR em TG, EGA ou MS.

2.2. Métodos de Análise Térmica

A Análise Térmica é uma técnica útil para a caracterização de materiais energéticos, uma vez que as reações de degradação são exotérmicas. Técnicas como DSC, DTA, TG, ARC, Micro Calorimetria e HFC, revelam-se eficientes para investigar este comportamento, podendo também ser utilizadas para avaliar não só a taxa de reação de decomposição, como também a cinética das reações de decomposição (Trache and Tarchoun, 2019).

A DSC e TG, são duas técnicas típicas de análise térmica que vão ser utilizadas no decorrer deste estudo. A diferença da taxa de fluxo de calor e a perda de massa de materiais podem ser medidas em função do tempo ou da temperatura, enquanto a amostra é submetida a um programa de temperatura especificada em uma atmosfera controlada.

2.2.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento – DSC

Esta técnica baseia-se na medição da variação de fluxo de calor entre a amostra e uma referência material, quando submetidas a um mesmo programa de temperatura controlada. Dois tipos gerais de instrumentação podem ser utilizados: DSC de Compensação de Energia e DSC de Fluxo de Calor.

2.2.1.1. DSC de Compensação de Energia

Um DSC de compensação de energia consiste em amostras individuais e suportes de referência, cada um equipado com o seu próprio aquecedor e termómetro de resistência de platina. Em funcionamento normal, a bandeja de amostras contém o explosivo, e a bandeja de referência pode ser deixada vazia ou conter algum material inerte, como a alumina. O sistema é operado por dois *loops* de controlo eletrónico. Um é para o controlo da temperatura média, permitindo que a temperatura da amostra e a temperatura de referência possam ser aumentadas a uma taxa pré-determinada. O outro, assegura que caso haja uma diferença de temperatura desenvolvida entre a referência e a amostra (devido à reação exotérmica ou endotérmica da amostra), a entrada de energia é ajustada para remover esta diferença. Assim, a temperatura da amostra e referência é mantida próxima através de um ajuste contínuo e automático (STANAG 4515, 2013).

2.2.1.2. DSC de Fluxo de Calor

Neste tipo de instrumentação é registada a diferença de temperatura, ou de tensão termoelétrica, entre uma substância e um material de referência termicamente inerte, quando

ambos são sujeitos às mesmas condições. Cada suporte está equipado com um dispositivo de detecção de temperatura, normalmente termopares ligados em oposição. Estes suportes são montados num dissipador de calor, que está rodeado por uma única fonte de calor (forno), podendo ser programada para aumentar a temperatura tanto da amostra como da referência a uma taxa pré-determinada.

Uma transformação matemática é necessária para obter valores do fluxo de calor de/para a amostra. O análogo térmico da lei de Ohm é utilizado,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\Delta T}{R_{th}} \quad (2.7)$$

onde dH/dt é o fluxo de calor [W], ΔT é a diferença de temperatura [K] e R_{th} é a resistência térmica do fluxo de calor transferido por condução entre o suporte e o recipiente da amostra [K.s.J⁻¹].

O fluxo de calor de/para a amostra é dado pela diferença nos fluxos de calor fornecidos à referência e amostra.

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dQ_S}{dt} - \frac{dQ_R}{dt} \quad (2.8)$$

onde dQ_S é o fluxo de calor para a amostra e dQ_R o fluxo de calor para a referência.

Aplicando a Lei de Ohm “Térmica”,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{T_C - T_S}{R_{th}} - \frac{T_C - T_R}{R_{th}} = \frac{T_R - T_S}{R_{th}} \quad (2.9)$$

onde T_C é a temperatura do dissipador de calor, e T_S e T_R são as temperaturas da amostra e referência respetivamente.

A diferença de temperatura dada pela saída dos dois termopares ligados em oposição é dada por:

$$T_R - T_S = \Delta T \quad \text{e} \quad \Delta T = \frac{\Delta U}{S_t} \quad (2.10)$$

onde ΔU é o potencial do termopar [μV] e S_t a sensibilidade do termopar [$\mu\text{V K}^{-1}$].

Segue-se que,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\Delta U}{R_{th} \times S_t} \quad (2.11)$$

dH/dt tem um valor negativo para reações exotérmicas e um valor positivo para reações endotérmicas (STANAG 4515, 2013).

A DSC dá informações sobre o impacto dos efeitos térmicos na pólvora, como a fusão, decomposição, etc. Com efeito, qualquer transformação ou reação envolvendo absorção ou

libertação de calor pode ser detetada com esta técnica, conforme afirma Lee et al. (2002) e Liberato (2007).

2.2.2. Análise de Termogravimetria – TG

Esta técnica é bastante utilizada no estudo dos mecanismos de degradação associados à previsão do tempo de vida em serviço. Consiste na medição das alterações de peso de uma amostra em função do tempo/temperatura. Esta variação pode vir em função do tempo, para uma determinada temperatura (processo isotérmico), ou para uma taxa de aquecimento predeterminada (processo não isotérmico) (Agrawal, 2010; Almeida, 2014). As medições podem ser efetuadas com um fluxo de gás de ar, azoto ou outro gás especificado. Esta técnica é útil para distinguir alterações de fase das variações de peso causadas pelas reações químicas (STANAG 4515, 2013).

Para os parâmetros térmicos da pólvora, a relação entre a taxa de perda de massa e o tempo de armazenamento é grande, sendo a deteção da taxa de perda de massa fácil de implementar. Portanto, pode ser usada como um índice de monitorização da estabilidade para pólvoras semelhantes (Liang et al., 2020).

Estas técnicas de análise térmica têm a vantagem de através de pequenas quantidades de amostra, produzir rapidamente a informação necessária para a aplicação dos Métodos de Ozawa e Kissinger para determinar os parâmetros E_a e A .

2.2.3. Métodos de Determinação dos Parâmetros Cinéticos

2.2.3.1. Taxa de Reação associada à Decomposição Térmica

A taxa de reação é influenciada pelo valor da Energia de Ativação, e pela temperatura à qual a reação tem lugar. À medida que a temperatura do sistema aumenta, um número exponencialmente maior de moléculas irá atingir a energia necessária de ativação, entrando em reação (Akhavan, 2004). O aumento de temperatura provoca também um aumento da agitação molecular, e como tal, haverá um maior número de colisões (Almeida, 2014).

Segundo Svante Arrhenius, o modo como a constante da taxa de reação, $k(T)$, depende da Temperatura (T), é dada pela equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}, \quad (2.12)$$

onde R é a constante universal dos gases perfeitos, T é a temperatura a que ocorre a reação [K] e as constantes A e E_a propriedades do material. A constante E_a [kJ/mol], é muitas vezes interpretada como a barreira energética que se opõe à reação. Por outro lado, o denominado de Fator Pré-Exponencial, A [s⁻¹], é uma medida da probabilidade de uma molécula com energia E_a a participar numa reação (Kissinger 1956).

Os parâmetros cinéticos podem ser obtidos recorrendo a um conjunto de modelos matemáticos. Por norma, os mais usados são o Método de Ozawa e o Método de Kissinger.

A determinação do Fator Pré-Exponencial, para ambos os métodos, é obtida por:

$$A = - \left(\frac{\beta E_a}{RT_{mp}^2 f'(\alpha)} \right) \times e^{\left(\frac{E_a}{RT_{mp}} \right)}, \quad (2.13)$$

sendo $f'(\alpha) = -1$, considerando a reação de 1^a ordem (Almeida, 2014; Sun et al., 2018).

2.2.3.2. Método de Ozawa

A determinação dos parâmetros cinéticos pelo método de Ozawa tem como base a temperatura de pico (T_p), que é registada nos termogramas de DSC ou DTA. Estas técnicas, para além de poderem ser aplicadas até temperaturas bastante elevadas, e assim realizar ensaios até gamas de temperatura que permitam a decomposição total da amostra. Ainda permitem a realização de ensaios a diferentes taxas de aquecimento (Ozawa, 1965).

A equação de Ozawa, pode ser obtida através da integração da equação cinética geral,

$$- \frac{dW}{dt} = A e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT} \right)} W^n, \quad (2.14)$$

para o caso especial de experiências não isotérmicas, em que as amostras são aquecidas a uma taxa de aquecimento constante: $\beta = dT/dt$. Caso ocorram ensaios a diferentes taxas de aquecimento, sendo T_{mp} uma média das temperaturas de pico exotérmico do termograma DSC, quando se expressa $\log(\beta)$ em função de $-1/T_{mp}$, obter-se-á uma linha reta cujo declive é dado por:

$$\log(\beta) \cong -0.4567 \times \left(\frac{E_a}{RT_{mp}} \right), \quad (2.15)$$

onde E_a é a energia de ativação (Mušanić et al., 2010).

Em (2.14), W é o peso residual fracionário da amostra, T , a temperatura absoluta, R , a constante de gás, t , o tempo, A , o fator pré-exponencial, ΔE , a energia de ativação e n a ordem de reação.

Mušanić et al. (2010) ainda afirma que devem ser cumpridas certas condições prévias, antes de se poder aplicar o método de Ozawa:

- ❖ O grau de reação no pico máximo é constante e independente da taxa de aquecimento;
- ❖ A dependência entre a taxa de reação e a temperatura deve obedecer à equação de Arrhenius;
- ❖ A fim de calcular o Fator Pré-Exponencial, o modelo de reação deve ser conhecido.

É possível assim, a partir da determinação do declive da curva que tem como ordenada o logaritmo da taxa de aquecimento médio, $\log(\beta)$ e o inverso da média das temperaturas de pico exotérmico, $1/T_{mp}$, no eixo das abcissas, determinar a Energia de Ativação (E_a).

2.2.3.3. Método de Kissinger

Segundo constatou H. E. Kissinger nos seus estudos, o método DTA é um meio rápido e conveniente para registar os efeitos térmicos que ocorrem à medida que uma amostra é aquecida. As alterações no conteúdo térmico da amostra ativa são indicadas através de deflexões. É convencional representar um efeito endotérmico por uma deflexão negativa, e o efeito exotérmico por uma deflexão positiva. As deflexões, quer sejam positivas ou negativas, são chamadas de picos.

No Método de Kissinger, assume-se que a temperatura de pico obtida por DTA corresponde também à temperatura em que a reação é máxima. Sendo que a maior taxa de reação ocorre quando a derivada da equação é zero, obtendo-se o valor da Energia de Ativação, E_a , através da equação:

$$\frac{d\left(\ln\left(\frac{\beta}{T_{mp}^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_{mp}}\right)} = -\frac{E_a}{R}, \quad (2.16)$$

que traduz, o declive entre os valores de $\ln(\beta/T_{mp}^2)$ e $1/T_{mp}$, sendo $\beta = dT/dt$ a taxa de aquecimento (Kissinger, 1956).

Neste método, o gráfico $\ln(\beta/T_{mp}^2)$ versus o inverso do pico de temperatura, mostra linhas retas para as amostras de pólvora, o que indica que o mecanismo de decomposição térmica destes compostos é de primeira ordem (Trache and Khimeche, 2013).

À semelhança do que acontece no Método de Ozawa, é necessário proceder à obtenção de vários resultados de T_p para diferentes taxas de aquecimento, β , sendo assim o cálculo efetuado para os seus valores médios, ou seja, usando T_{mp} .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Definição do Plano Experimental do Envelhecimento Acelerado

Para que se possam obter resultados coerentes, é necessário que um conjunto de procedimentos sejam tomados aquando da execução de ensaios laboratoriais. Para tal, não só se estudaram normas que permitam uma base de entendimento comum, de avaliação e interpretação de resultados, mas também os manuais de equipamento.

Segundo a AOP-48, já referida na subsecção 2.1.2, o procedimento mais usual neste tipo de análises é o de envelhecimento a temperatura única. O uso deste ensaio remete-se ao facto de se trabalhar com componentes conhecidos, e como tal, tabulados, sendo um método bastante expedito. Contudo, este procedimento requer máximo cuidado e precisão, pois ao mais pequeno erro pode-se comprometer a sua integridade. Então a AOP-48 sugere, como alternativa, o uso do procedimento de envelhecimento a várias temperaturas.

Neste procedimento, as pólvoras devem ser envelhecidas para um mínimo de quatro durações diferentes (número de amostras a ser recolhidas), sendo para cada uma, usadas três temperaturas diferentes de estudo, no mínimo. As temperaturas seleccionadas devem situar-se na gama dos 40 °C a 80 °C, e deve haver pelo menos uma diferença de 10 °C entre cada temperatura seleccionada. Por fim, os períodos de envelhecimento devem ser seleccionados de modo que a “região ótima” de 10 % a 90 % de depleção do estabilizador, seja coberta da melhor maneira possível, o que significa que a maioria das amostras envelhecidas não só se devem situar dentro deste intervalo, mas também ser repartidas por toda a gama.

O material em estudo trata-se de uma pólvora de base simples. Na Figura 3.1, é apresentada uma fotografia dos grãos dessa pólvora. Esta é usada pelas Forças Armadas Portuguesas em munições com 30 mm de calibre. Como modo de proporcionar condições semelhantes às do interior dos cartuchos de munições, haverá nos ensaios de envelhecimento 12 amostras em frascos fechados (4 amostras por temperatura), e 4 amostras em frascos abertos (apenas para uma das temperaturas). O principal impacto na degradação da pólvora deste procedimento, é o facto de nos frascos fechados não ocorrer a libertação de gases.

Destes gases acumulados, apenas o vapor de água poderá voltar a ser absorvido pelo material energético.

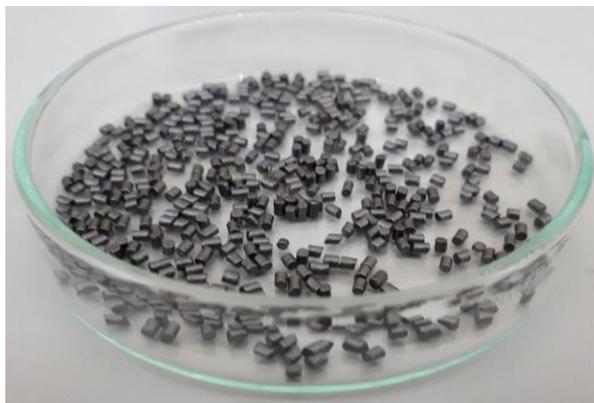


Figura 3.1. Pólvora de Base Simples em estudo.

Foram selecionadas como temperaturas de ensaio 60 °C, 70 °C e 80 °C, com durações respetivas de 123, 35, 11 dias, correspondentes a 10 anos para uma isotérmica de 25 °C. Dado que são requeridas no mínimo quatro durações de envelhecimento para cada temperatura, foram eleitos os seguintes dias enunciados na Tabela 3.1 para a recolha das amostras. O critério usado, foi de que o intervalo entre recolhas teria de proporcionar uma diferença temporal equivalente a dois anos e meio de envelhecimento a 25 °C. Para tal cálculo, recorreu-se à Equação (2.1) presente na subsecção 2.1.1.

Tabela 3.1. Dias da recolha das amostras da estufa, para as respetivas temperaturas de estudo.

Temperatura	Dias				
60 °C	0	31	62	92	123
70 °C	0	9	17	25	35
80 °C	0	3	5	8	11

Na presente dissertação serão apresentados só os resultados obtidos para o ensaio realizado a 70 °C, devido à impossibilidade da realização dos ensaios a 60 °C e 80 °C até ao prazo de entrega da presente dissertação.

Contudo, há outro aspeto a ter em conta no procedimento de envelhecimento a várias temperaturas. Apesar deste procedimento evitar comprometer a integridade dos resultados efetuados, no caso da ocorrência de um erro, tornar-se mais difícil para o operador aperceber-se da sua existência. Então recorre-se a repetições, como forma de testar a reprodutibilidade dos mesmos. É necessária então a quantidade demonstrada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Número de amostras, e massa, necessárias para a realização das técnicas analíticas.

Temperatura	DSC-TG					Total
Nº de Amostras ^[1]	12	9	9	9	9	48
Massa Necessária [mg]	18	18	18	18	18	96

^[1] Tirando a primeira amostra, em que foram realizados 4 ensaios para cada uma das três taxas de aquecimento, foram realizadas 3 ensaios por taxa de aquecimento.

É de salientar que parte da amostra será analisada com HPTLC para determinar a quantidade de estabilizador. Não vai constar na presente dissertação de mestrado, pois não vai ser realizado por mim esse ensaio, mas a amostra para envelhecimento acelerado tem de ter essa quantidade em conta. Para ter material suficiente para realizar os ensaios, vai ser considerado que se precisa de mais amostra que a teórica apresentada na Tabela 3.2. Logo, vai ser realizado o envelhecimento acelerado com 2 gramas.

As condições de preparação das amostras, e do envelhecimento artificial, devem ser, não só, o mais próximo possível da situação real de envelhecimento da respetiva pólvora no sistema de munições, mas também mantidas constantes para todas as amostras da série, a fim de evitar flutuações nas reações de decomposição entre as diferentes amostras.

3.1.1. Procedimento: Preparação das Amostras para o Envelhecimento Acelerado

1. Pesar o frasco de vidro e respetiva tampa, e registar o valor;
2. Tarar a balança, da Mettler Toledo (com precisão de 0.0001 g), sendo depois pesada a quantidade necessária de material energético para o envelhecimento acelerado no frasco de vidro (verificar a tabela com condições de envelhecimento);
3. Pesar a quantidade total (frasco + tampa + amostra) separadamente e registar esse valor;
4. Identificar numericamente o frasco de vidro com uma caneta de feltro e fechá-lo com a respetiva tampa;
5. Repetir os procedimentos 1 a 4 para cada uma das amostras necessárias para realizar o envelhecimento acelerado;
6. Realizar um registo fotográfico de cada frasco com as amostras – Figura 3.2;
7. Colocar as amostras na estufa para realizar o ensaio de envelhecimento acelerado.

No ensaio de envelhecimento a 70°C foi também repetido os procedimentos 1 a 6, mas com frasco de vidro com amostras sem estarem fechados.



Figura 3.2. Registo fotográfico das amostras a ser colocadas na estufa.

3.1.2. Procedimento: Ensaios de Envelhecimento Acelerado

1. Ligar a estufa, selecionar a temperatura pretendida e aguardar que estabilize;
2. Inserir os frascos de vidro no centro da estufa num suporte que permita a sua estabilidade, conforme se mostra na Figura 3.3 (a) e (b);
3. Fechar a porta da estufa e verificar que a temperatura estabiliza;
4. Confirmar diariamente a estabilidade da temperatura;
5. De acordo com a data prevista, retirar um frasco de vidro por ordem numérica crescente (verificar tabela com condições de envelhecimento);
6. Aguardar que o frasco de vidro arrefeça, depois fazer a sua pesagem e registar esse peso;
7. Etiquetar o frasco de vidro da amostra com a informação relevante (nome da amostra, temperatura de envelhecimento, dia da amostra), e colocar a mesma num exsiccador – Figura 3.3 (c);
8. Repetir os passos 3 a 7 vezes necessárias para o estudo em causa;
9. Após a remoção da última amostra, desligar a estufa.

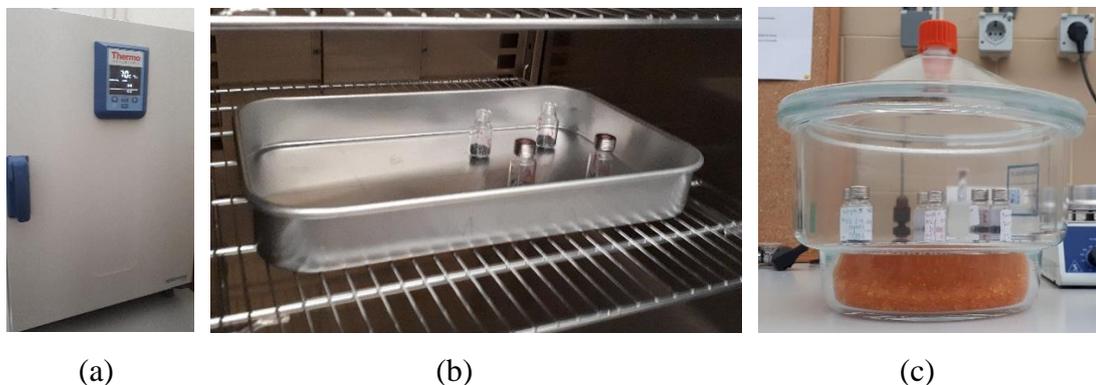


Figura 3.3. Ensaio de castigo térmico: (a) Estufa Heratherm™ Thermo Fischer (b) Amostras da Pólvora de Base Simples em estudo (c) Exsiccador.

3.1.3. Procedimento: Preparação das Amostras para o ensaio DSC-TG – Sem Castigo Térmico (primeiro ensaio)

1. Retirar um grão de material energético e parti-lo com o auxílio de uma tesoura, conforme demonstrado na Figura 3.4;
2. Pesquisar o material energético numa balança analítica, até perfazer aproximadamente massas entre os 0.8 mg e as 2 mg;
3. Colocar a amostra num cadinho e este no equipamento;
4. Realizar o ensaio para 4 amostras com uma taxa de aquecimento média (5 °C/min), de forma a avaliar a reprodutibilidade dos resultados.

Tendo em conta as dificuldades encontradas para partir o material energético nas quantidades pretendidas, as amostras vão ter a sua massa a variar entre os 0.8 mg e as 2 mg (Lu et al., 2014; Pourmortazavi et al., 2009; Tunnell et al., 2018).

3.1.4. Procedimento: Preparação das Amostras para os ensaios DSC-TG – Com Castigo Térmico

1. Retirar um grão de material energético e parti-lo com o auxílio de uma tesoura, conforme demonstrado na Figura 3.4;
2. Pesquisar o material energético numa balança analítica, até perfazer aproximadamente massas entre os 0.8 mg e as 2 mg;
3. Colocar a amostra num cadinho e este no equipamento;
4. Realizar o ensaio para 3 taxas de aquecimento: 3 °C/min, 5 °C/min e 7.5 °C/min.

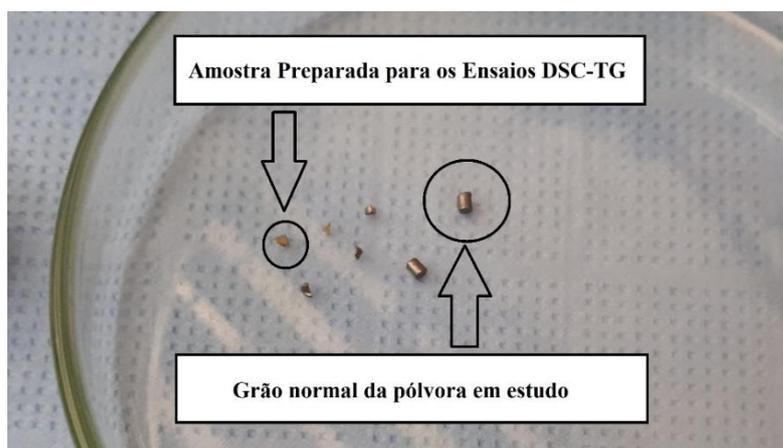


Figura 3.4. Pólvora de Base Simples em estudo.

3.1.5. Procedimento: Realização de ensaios DSC-TG

Para a realização destes ensaios recorre-se ao equipamento DSC-TG da HITACHI, NEXTA-series STA200, instalado no Laboratório de Termodinâmica do DEM – Figura 3.5. Para se estabelecer este procedimento, teve-se como base os manuais do equipamento, e condições impostas pelas normas mencionadas previamente. Como tal, estes ensaios realizaram-se segundo três taxas de aquecimento (3, 5 e 7.5 °C/min), desde a temperatura ambiente da sala, até uma temperatura máxima de 210 °C, e com repetições para testar a reprodutibilidade. O gás, Azoto, estará a ser insuflado com um caudal de 120 ml/min.

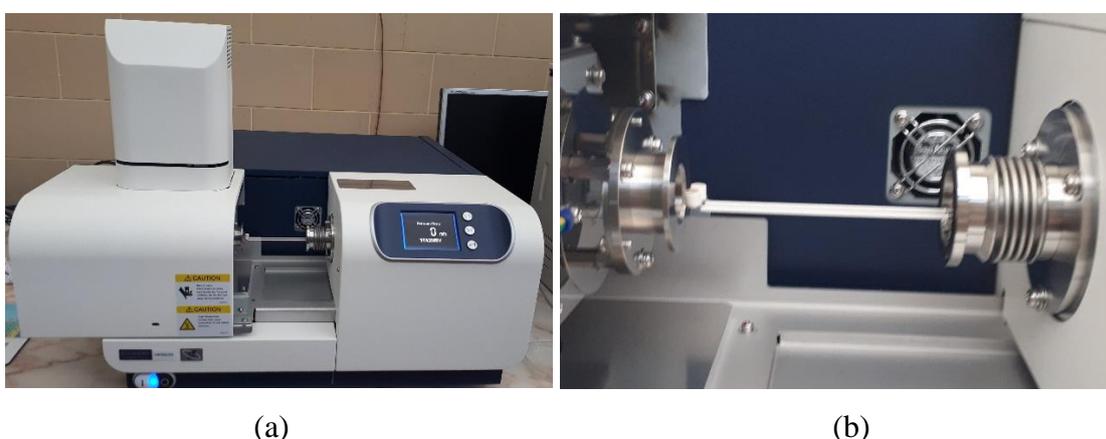


Figura 3.5. Ensaio DSC-TG: (a) HITACHI, (b) Braços com os cadinhos, amostra e referência.

3.2. Caracterização Química Ponderal

As pólvoras de base simples são basicamente constituídos à base de Nitrocelulose. Porém, conforme afirma Defanti et al. (2020), outras substâncias podem ser adicionadas em porções pequenas, como forma de:

- ❖ Melhorar as suas propriedades mecânicas;
- ❖ Reduzir a temperatura de combustão;
- ❖ Modificar a taxa de combustão;
- ❖ Desacelerar a sua degradação química;
- ❖ Facilitar o carregamento de munições;

Uma munição consiste num conjunto confinado, e interligado, de componentes metálicos e constituintes energéticos (combustíveis e oxidantes) cuja energia química armazenada é libertada sob a forma de energia térmica quando o conjunto é submetido a um estímulo externo (Almada, 1998; Almeida, 2014). É comum que as munições sejam armazenadas durante grandes períodos antes de serem utilizadas. Portanto, as munições que

utilizam pólvoras de base simples requerem especial atenção, pois a nitrocelulose sofre uma decomposição espontânea e autocatalítica, o que resulta numa degradação química pronunciada (Defanti et al., 2020).

Tal como já foi mencionado previamente, o material em estudo é uma pólvora de base simples, da qual se apresenta na Tabela 3.3 a composição química.

Tabela 3.3. Composição química da pólvora de base simples em estudo.

Composição Química	Percentagem [%]
Nitrocelulose (NC)	91.14
Cânfora	5.00
Difenilamina (DPA)	1.27
Sulfato de Potássio	0.96
Etanol	0.43
Éter Etilico	0.06
Teor de Humidade	1.14

O principal composto da pólvora é a nitrocelulose, 91.14 % (w/w), assumindo a função de transportador de energia principal da pólvora. A Cânfora, 5.00 % (w/w), devido às suas propriedades químicas e bioquímicas, aliadas à capacidade de rápida sublimação, permite que possa ser usada como difusor térmico em materiais energéticos. Outro constituinte importante da lista, é o Sulfato de Potássio, 0.96 % (w/w), atuando como redutor de chamas. Por fim, no material em estudo tem-se como estabilizador a Difenilamina (DPA), com um conteúdo de 1.27 % (w/w). Encontra-se dentro dos valores típicos, 0.75 % - 1.50 % (w/w). Contudo, o teor de humidade também requer atenção, rondando os 1.14 % (w/w).

Tendo em conta a informação da Tabela 3.3, decidiu-se analisar a percentagem ponderal de cada um dos principais elementos químicos, nomeadamente: Nitrogénio (N), Carbono (C), Hidrogénio (H), Oxigénio (O) e Enxofre (S). Posteriormente, esta informação será comparada com os resultados experimentais obtidos laboratorialmente no CIEPQPF.

Como primeiro passo, identificou-se a fórmula química dos principais compostos presentes na pólvora em estudo (cf. Tabela 3.4). Sendo sabido que o teor de humidade presente vai evaporar ao longo das análises de DSC-TG, através de uma extrapolação calculou-se as percentagens dos compostos aquando da sua ausência. Então, recorrendo-se

aos conhecimentos de química básica, sabe-se que a massa molar do composto é facilmente obtida através de um somatório:

Tabela 3.4. Compostos Químicos em estudo para a caracterização ponderal dos elementos químicos.

Composto	Fórmula Química	% Composto (w/w) Humidade Presente	% Composto (w/w) Humidade Ausente
Nitrocelulose	$C_6H_8(NO_2)_3O_5$	91.14	92.191
Cânfora	$C_{10}H_{16}O$	5.00	5.058
DPA	$C_{12}H_{11}N$	1.27	1.285
Sulfato de Potássio	K_2SO_4	0.96	0.971
Etanol	C_2H_5OH	0.43	0.435

$$M_{composto} = \sum_i^n n_i M_i, \quad (3.1)$$

onde M_i é a massa molecular do elemento químico (kg/kmol) e n_i o número de átomos do elemento presentes na fórmula química do composto.

Tabela 3.5. Massa Molecular dos Elementos Químicos.

Elemento Químico	M_i – Massa Molecular (kg/kmol)
Nitrogénio (N)	14.0067
Carbono (C)	12.0107
Hidrogénio (H)	1.0079
Oxigénio (O)	15.9994
Enxofre (S)	32.0650
Potássio (K)	39.0983

Tendo em conta os dados da Tabela 3.5, pode-se calcular a massa molecular de cada um dos compostos da pólvora através da Equação (3.1), obtendo-se os valores afixados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Massa Molecular dos Compostos Químicos da pólvora em estudo.

Composto	M_u – Massa Molecular (kg/kmol)
Nitrocelulose	298.14
Cânfora	152.23
DPA	169.22
Sulfato de Potássio	174.26
Etanol	46.07

Para se obter a caracterização ponderal da pólvora de base simples, basta agora, para cada elemento químico, recorrer-se a:

$$\% \text{Elemento (w/w)} = \left(\sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \frac{n_{ij} \times M_i}{M_j} \times x_j \right) \times 100. \quad (3.2)$$

Onde i é referente ao elemento químico, j , ao composto em análise e x_j é a fração mássica do composto, obtida na Tabela 3.4. Obtém-se assim, os dados apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Características químicas da pólvora de base simples em estudo, via cálculo.

%Elemento (w/w) via cálculo				
%N (w/w)	%C (w/w)	%H (w/w)	%S (w/w)	%O (w/w)
13.10	27.63	3.18	0.18 ^[2]	55.41

^[2] O Enxofre (S) apresenta 0.18% (w/w), que corresponde a 1800ppm.

Conforme já foi mencionado, amostras de pólvora foram enviadas para o CIEPQPF. Para estas amostras, realizaram-se os ensaios de Análise Elementar e Karl Fisher, obtendo-se os resultados apresentados na Tabela 3.8. Como se pode observar, a %O (w/w) é obtida a partir de uma subtração básica, ou seja, é a quantidade que falta para perfazer os 100 %. Então tem-se que a %O (w/w) = 54.97 %.

Tabela 3.8. Características químicas da pólvora de base simples em estudo, sem envelhecimento.

Ensaio	Resultados			
Análise Elementar	%N (w/w)	%C (w/w)	%H (w/w)	%S (w/w)
	12.395	29.548	3.087	<100 ppm
Karl Fischer	%H ₂ O (w/w)		1.623	

Comparando-se os dados da Tabela 3.7 com os da Tabela 3.8, observou-se que os valores são sensivelmente iguais, sendo o maior desvio evidenciado para %C (w/w), sendo o resultado de laboratório 1.918 % (w/w) superior. No que toca ao teor de humidade, devido ao período de armazenamento já sofrido, estes resultados apresentam valores superiores aos dados pelo fornecedor, mais 0.483 % (w/w). Em suma, pode-se concluir que a pólvora é de muito boa qualidade, e que as informações dadas pelos fornecedores sobre o lote não estão muito longe da realidade.

3.3. Caracterização Física

Como já se referiu previamente, as pólvoras não são estáveis, e durante o seu envelhecimento algumas das suas características físicas podem sofrer alterações, em função do modo como são armazenados, o que resulta em sérios problemas de segurança. Tendo como objetivo estudar as alterações físicas sofridas pela pólvora, amostras foram caracterizadas quanto ao seu aspeto morfológico, à sua densidade e porosidade, recorrendo à análise de SEM, Picnometria de Hélio e Porosometria por intrusão de Mercúrio.

O envelhecimento físico refere-se a alterações nas propriedades físicas provocadas durante estes períodos de armazenamento, como a absorção de humidade, a volatilização do solvente, a descolagem ocorrida entre a pólvora e o cartucho, as fissuras e os poros causados por deformação ou tensão, entre outros (Liang et al., 2020).

Segundo Sun et al. (2018), após os seus estudos às microestruturas e propriedades térmicas dos NEPE, concluiu que a produção de gás, a cristalização e a sudação provavelmente acontecerão durante o tempo de armazenamento, o que causará poros e cristais grosseiros.

As Figuras 3.6 a 3.8 apresentam micrografias dos grãos, obtidas em análise SEM.

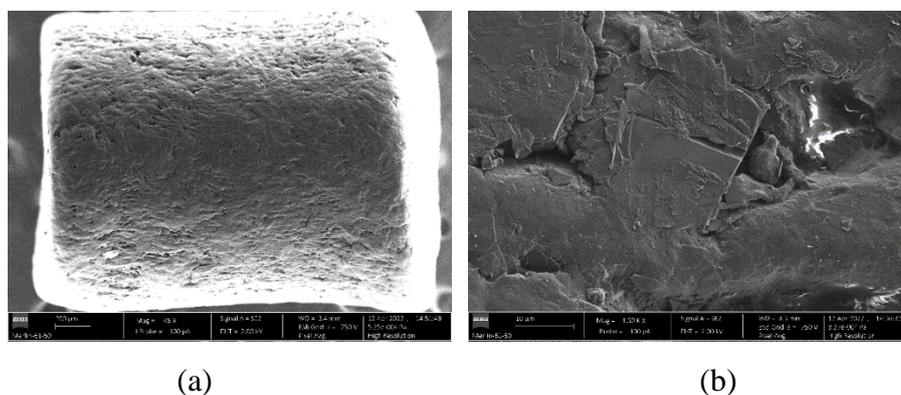
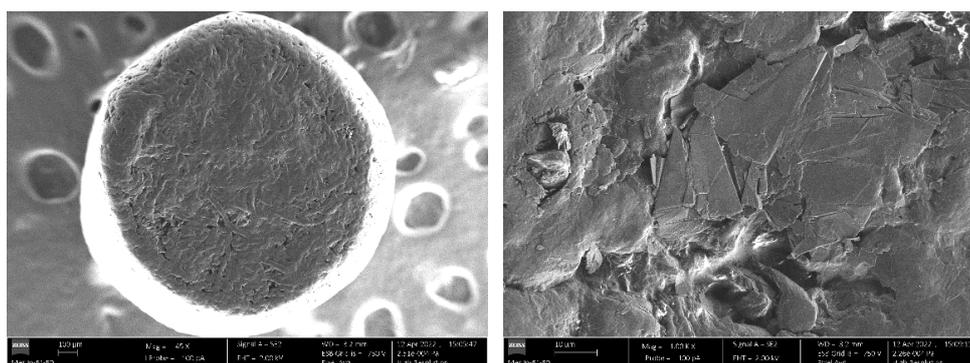


Figura 3.6. Análise SEM à Pólvora de Base Simples: (a) Lateral 45x (b) Lateral 1500x.



(a)

(b)

Figura 3.7. Análise SEM à Pólvora de Base Simples: (a) Frontal 45x (b) Frontal 1000 x.

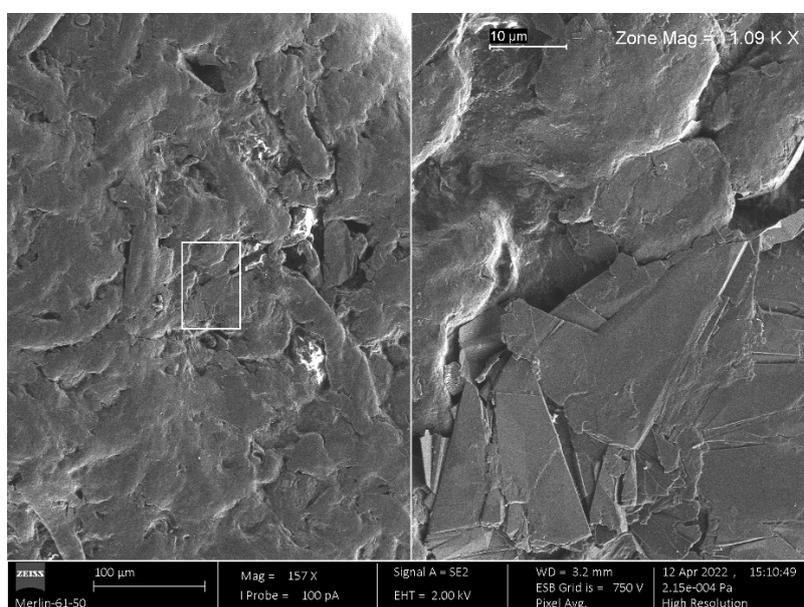


Figura 3.8. Análise SEM à Pólvora de Base Simples, ampliação de 157x e 11090x, respetivamente.

Na Tabela 3.9, são apresentados os resultados obtidos para estas amostras, sem envelhecimento, por Porosometria por intrusão de Mercúrio e Picnometria de Hélio.

Tabela 3.9. Características Físicas da pólvora de base simples (30mm) em estudo, sem envelhecimento.

Ensaio	Resultados			
Porosometria	Intrusão de Volume Total (cm ³ /g)	Área Total de Poros (m ² /g)	Diâmetro Médio dos Poros (µm)	Porosidade (%)
	0.0568	9.62	0.0236	7.9329
Picnometria de Hélio	Massa Volúmica Real (g/cm ³)			
	1.5472			

Na análise de SEM, pode-se evidenciar uma superfície sensivelmente laminar, com presença de algumas lascas nas fibras de nitrocelulose. Relativamente aos ensaios laboratoriais da Tabela 3.9, destaca-se uma porosidade de 7.9329 % e uma massa volúmica real de 1.547 g/cm³, que é consideravelmente superior à massa volúmica mencionada pelo fornecedor, 1.025 g/cm³.

3.4. Caracterização Térmica

A degradação das pólvoras pode ser consideravelmente afetada pela temperatura, e como tal, a análise térmica torna-se uma técnica útil para a sua caracterização, uma vez que as reações da degradação são exotérmicas.

É importante notar que existe uma diferença entre avaliar a estabilidade e determinar o comportamento de envelhecimento de amostras de pólvoras. A estabilidade é utilizada como forma de prever o estado da pólvora a qualquer momento em condições específicas, enquanto o envelhecimento pode ser empregue para avaliar o comportamento do material ao longo dos tempos e temperatura (Trache and Tarchoun, 2019).

Recorre-se a ensaios de castigo térmico com o intuito de se obter as características do envelhecimento, e usando as técnicas DSC e TG obter os dados necessários para o cálculo dos parâmetros cinéticos pelos métodos de Kissinger e Ozawa. É de salientar que a amostra referente aos 35 de castigo térmico não foi ensaiada por DSC-TG.

3.4.1. Análise de amostras por DSC

A DSC permite obter informações sobre qualquer transformação ou reação envolvendo absorção ou libertação de calor. Na Figura 3.9, através de comparação, estuda-se a influência da taxa de aquecimento na temperatura de pico e na quantidade de energia libertada.

Verificou-se a partir das curvas DSC que as taxas de aquecimento mais rápidas produzem temperaturas de início, e por consequente, de pico mais elevadas, enquanto o pico do fluxo máximo de calor libertado, aumenta proporcionalmente com a taxa de aquecimento. Conforme se pode ver na Figura 3.9, as temperaturas de início rondam os 180 – 190 °C, já as do ponto máximo do pico exotérmico, os 190 – 198 °C. No que toca à quantidade de energia libertada, as quantidades de energia situa-se entre os 18000 – 27000 μW.

Também é notável que não houve processos exotérmicos impactantes para a pólvora abaixo dos 140 °C, indo de encontro à demonstração de Sućeska et al. (2010).

Os resultados obtidos, estão também de acordo com a literatura, conforme mostraram Liang et al. (2020), Luo et al. (2017), Mušanić et al. (2010), e Trache e Khimeche (2013).

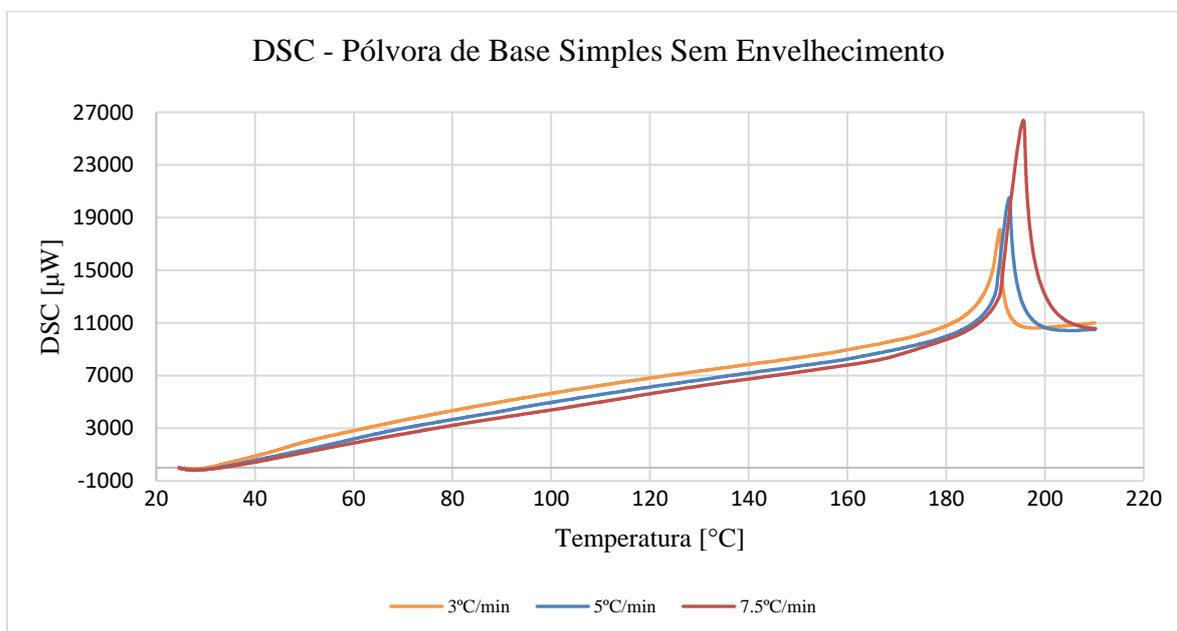


Figura 3.9. Análise DSC para três taxas de aquecimento para uma amostra de pólvora de base simples, sem envelhecimento.

Os resultados para todas as repetições efetuadas é apresentado com mais detalhe no Apêndice A, mostrando a uniformidade de resultados.

Na Figura 3.10 apresenta-se a evolução das curvas de DSC da pólvora com o decorrer do ensaio de envelhecimento acelerado. Para a demonstração, selecionaram-se alguns dos ensaios referentes a cada um dos tempos calculados na subsecção 3.1.

Conforme se pode notar, existe a tendência não só de o pico exotérmico, ou seja, o fluxo de calor libertado, aumentar com decorrer do tempo, mas também de este ser atingido cada vez a temperaturas mais altas. Apesar de não haver uma grande diferença da quantidade de energia libertada no ponto máximo do pico exotérmico, é possível evidenciar-se que durante todo o processo houve maiores fluxos de calor a serem libertados. Selecionando uma temperatura de forma aleatória, por exemplo 140 $^{\circ}\text{C}$, é se observado que a amostra referente a 17 dias de castigo térmico liberta cerca de 8000 μW , enquanto a da amostra sem castigo térmico, liberta cerca de 5000 μW . Devido a este comportamento, os declives durante o processo exotérmico são cada menos acentuados.

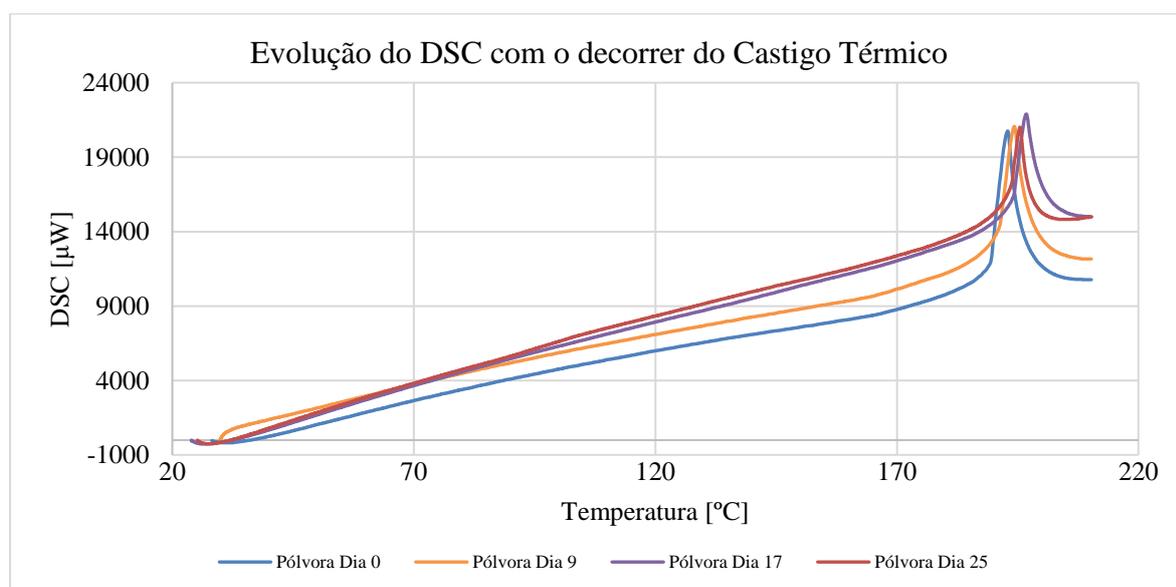


Figura 3.10. Evolução das curvas de DSC da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 7.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Nesta representação gráfica depara-se com uma curva que não só não está de acordo com o espectável, tendo em conta o padrão de comportamento que as amostras anteriores tinham vindo a realizar, como também não vai de encontro à literatura – a curva referente aos 25 dias de castigo térmico. Não se sabe exatamente o fenómeno responsável por tal comportamento, mas suspeita-se que poderá estar relacionado com a maneira como as amostras são preparadas e ensaiadas. Ao longo do decorrer do estudo, houve a familiarização com as técnicas e normas, que em conjunto com a prática adquirida, resultou em alterações ao modo como as amostras eram preparadas, variando assim a sua morfologia (ex. massa, geometria, heterogeneidade).

Durante os ensaios, a morfologia da amostra pode impedir que esta se encontrasse no centro do cadinho, uniformemente, levando a uma discrepância de valores igualmente. É claro, também existe a possibilidade de erros de calibragem do equipamento aquando do ensaio. Para se ter a certeza deveriam ser refeitos os ensaios, mas por incompatibilidade de tempo, ficarão para trabalho futuro.

Apenas se apresentou aqui os resultados referentes à taxa de aquecimento 7.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, devido ao semelhante comportamento evidenciado para as outras amostras com taxas de aquecimento de 3 e 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sendo estas apresentadas no Apêndice A.

3.4.2. Análise de amostras por TG

A análise TG permite obter informações sobre a perda de massa. Na Figura 3.11, são apresentadas as curvas referentes às três taxas de envelhecimento usadas, para através de comparação se estudar o impacto que proporcionam na perda de massa.

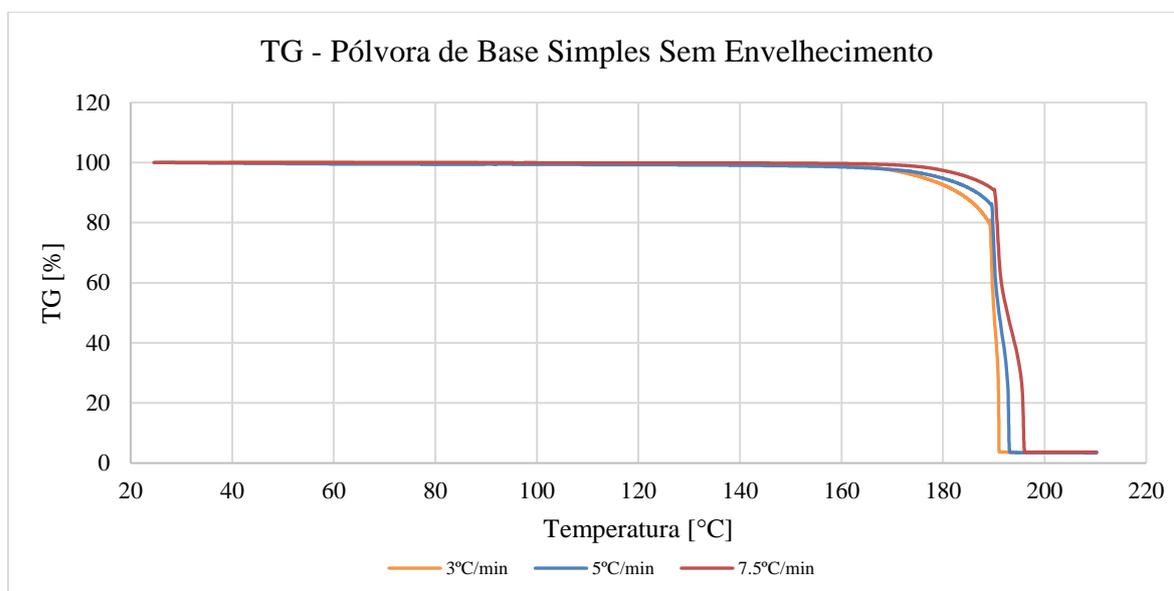


Figura 3.11. Termograma para três taxas de aquecimento para uma amostra de pólvora de base simples, sem envelhecimento.

Conforme se pode evidenciar, abaixo dos 150 °C, a perda de massa ocorre a um ritmo praticamente insignificante. Porém, é visível que a partir do 150 °C, ocorre um decréscimo da massa, cada vez mais abrupta, até atingir valores entre os 0 – 5 % de massa, relativamente ao valor inicial.

No que toca ao impacto das taxas de aquecimento, nota-se que a maior perda de massa é apresentada para as taxas mais baixas, conforme se observa na fase final da degradação, isto é, pré-combustão. Devido às taxas mais baixas, ocorre maior degradação da matriz, sendo exposta à temperatura por períodos de tempo superior (Mušanić et al., 2010; Sućeska et al., 2010).

Os resultados onde são apresentados com mais detalhe todas as repetições efetuadas são apresentados no Apêndice B mostrando a uniformidade de resultados.

A evolução das curvas TG com o castigo térmico apresenta-se na Figura 3.12. No que toca à temperatura inicial (T_i), a literatura afirma que o seu decréscimo deveria ocorrer com o envelhecimento, evidenciando o declínio da segurança térmica. A libertação de calor da decomposição dos EN aumenta e torna-se provável a acumulação de energia na região.

Portanto, as transformações físicas que ocorrem durante o armazenamento, são uma das principais razões do envelhecimento nesta classe de materiais energéticos (Sun et al., 2018).

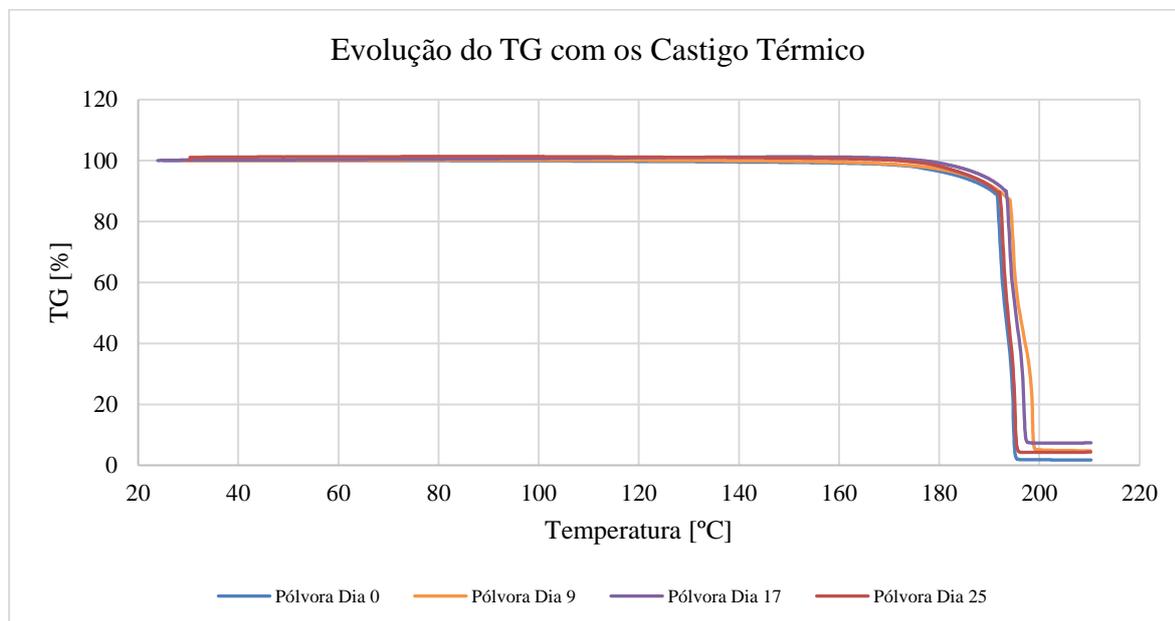


Figura 3.12. Evolução das curvas de TG da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 7.5°C/min.

Apesar de na Figura 3.12 estarem apresentadas curvas que, de certa maneira, vão de encontro com a literatura (tirando a referente à amostra sem envelhecimento), se for feita uma consulta ao Apêndice B, onde estão os gráficos referentes a todas as amostras, poderá ser constatado que houve uma parte considerável de resultados a não seguir o comportamento espectral. Porém, conclui-se que aos 198 °C já houve decomposição total da pólvora.

Apenas se apresentou aqui os resultados referentes à taxa de aquecimento 7.5 °C/min, devido ao semelhante comportamento evidenciado para as outras amostras com taxas de aquecimento de 3 e 5 °C/min, sendo estas apresentadas no Apêndice B.

4. ANÁLISE DE RESULTADOS

4.1. Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Por aplicação dos modelos matemáticos de Ozawa e de Kissinger, enunciados nas subsecções 2.2.3.2 e 2.2.3.3 respetivamente, é possível através dos dados obtidos pela análise térmica DSC-TG obter os parâmetros cinéticos da pólvora, Energia de Ativação (E_a) e Fator Pré-Exponencial (A). Estes parâmetros são dependentes das temperaturas de pico (T_p) e das taxas de aquecimento (β) realizadas a 3, 5 e 7.5 °C/min.

Segundo a literatura, dois critérios podem ser usados para a seleção das temperaturas. Para o primeiro, recorre-se aos dados experimentais DSC, onde se seleciona a temperatura máxima à qual se regista o pico exotérmico. Posteriormente, para todas as amostras com o mesmo tempo de castigo térmico, é realizada a média dos resultados referentes à mesma taxa de aquecimento, ficando os parâmetros dependentes da β e da média das temperaturas de pico máximo (T_{mp}) (Lee et al., 2002; McDonald, 2011).

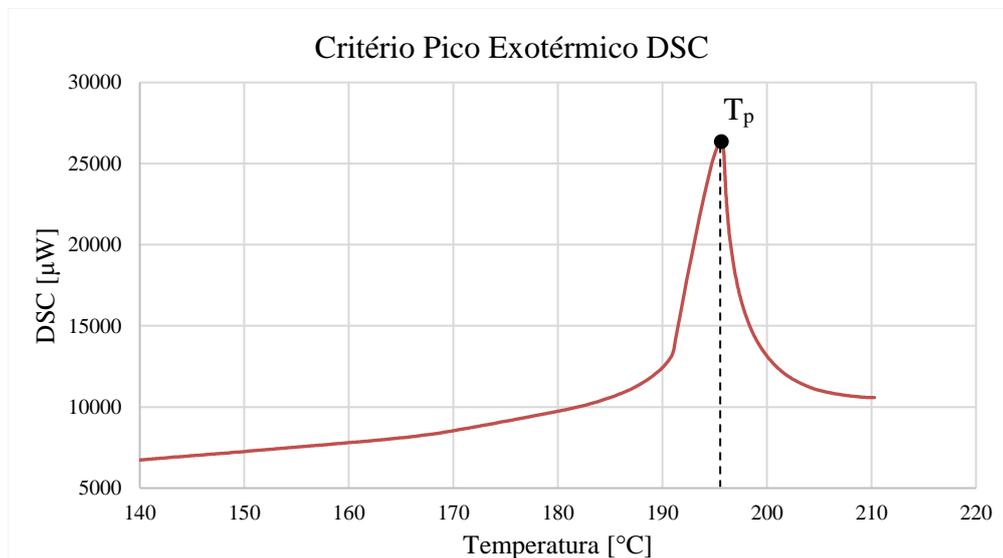


Figura 4.1. Critério 1 de seleção de Temperatura, Pico máximo DSC.

Para o segundo critério, são usados os dados experimentais do TG, onde se seleciona a temperatura referente a uma perda de massa, previamente selecionada. Após todas as temperaturas recolhidas, também se calcula a T_{mp} (Lu et al., 2014; Luo et al., 2017; Park et

al., 2016). É se referido que devido à presença de voláteis, não devem ser seleccionadas perdas de massa inferiores a 5 % do nível inicial, então optou-se por seleccionar 5 % e 10 %.

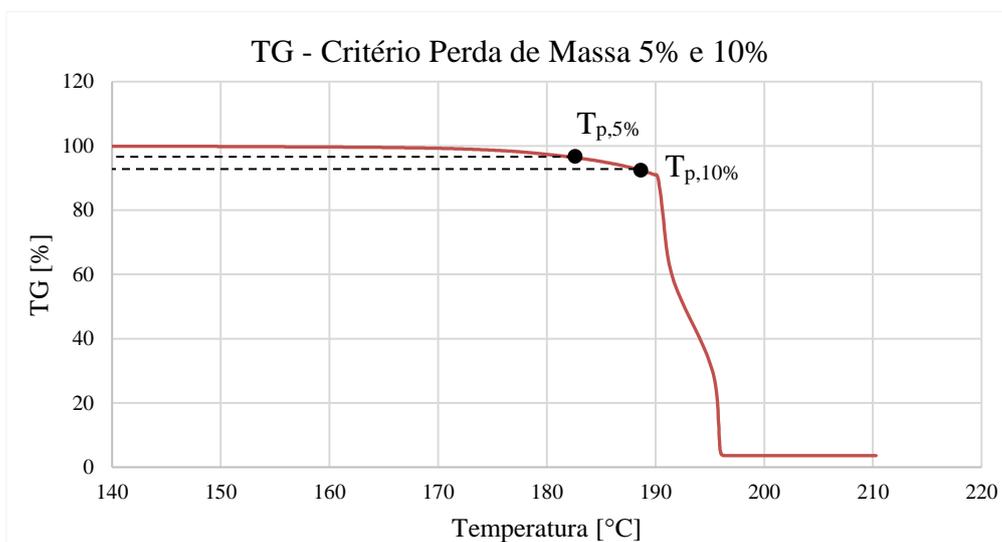


Figura 4.2. Critério 2 de seleção de Temperatura, 5 e 10 % Perda de Massa.

Na Tabela 4.1 apresenta-se os resultados obtidos comumente na literatura. Conforme se poder notar, os valores de E_a mais usuais encontram-se na gama dos 190 - 220 kJ/mol, podendo ocasionalmente atingir valores mais altos, devido a alterações de composição por parte do fabricante.

Tabela 4.1. Parâmetros Cinéticos presentes na literatura, Critério de Perda de Massa.

Autor	E_a [kJ/mol]	A [s^{-1}]
Park et al., 2016	335.77	3.48E+37
Lu et al., 2014	212.10	3.70E+21

Análises térmicas concluídas, e critérios estabelecidos, obteve-se os resultados que se apresentam nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4 para os respetivos critérios e métodos enunciados.

Conforme já se referiu na subsecção 3.4, os resultados obtidos para um castigo térmico para 25 dias, não seguem o comportamento padrão, nem a literatura, e como resultado, os valores de E_a e A obtidos são superiores aos da literatura, conforme se comprova nas Figuras 4.1 e 4.2 com o desvio efetuado pela amostra dos 25 dias de castigo térmico. Através da análise da evolução da Energia de Ativação com o decorrer do castigo térmico, conclui-se que há um decréscimo, com tendência a estabilizar, para as amostras mais envelhecidas. Por análise dos dados das Tabelas 4.2 a 4.4 para o Fator Pré-Exponencial, evidencia-se o mesmo tipo de comportamento.

Tabela 4.2. Parâmetros Cinéticos obtidos com o critério DSC, Método de Ozawa e Kissinger respectivamente.

Castigo Térmico [dias]	Ozawa E_a [kJ/mol]	Ozawa A [s^{-1}]	Kissinger E_a [kJ/mol]	Kissinger A [s^{-1}]
0	531.25	9.3699E+57	550.91	1.5610E+60
9	390.82	1.0018E+42	403.23	2.5314E+43
17	378.14	2.9017E+40	389.86	6.0963E+41
25	677.40	1.8839E+74	704.58	2.1581E+77
Média	494.40	4.7098E+73	512.15	5.3953E+76

Tabela 4.3. Parâmetros Cinéticos obtidos com o critério 5%, Método de Ozawa e Kissinger respectivamente.

Castigo Térmico [dias]	Ozawa E_a [kJ/mol]	Ozawa A [s^{-1}]	Kissinger E_a [kJ/mol]	Kissinger A [s^{-1}]
0	205.14	3.9907E+21	208.18	9.0677E+21
9	192.39	1.0938E+20	194.75	2.0699E+20
17	192.15	9.6465E+19	194.48	1.8040E+20
25	285.47	1.9206E+30	292.61	3.9385E+31
Média	218.79	4.8015E+29	222.51	9.8463E+30

Tabela 4.4. Parâmetros Cinéticos obtidos com o critério 10%, Método de Ozawa e Kissinger respectivamente.

Castigo Térmico [dias]	Ozawa E_a [kJ/mol]	Ozawa A [s^{-1}]	Kissinger E_a [kJ/mol]	Kissinger A [s^{-1}]
0	251.67	4.5267E+26	257.02	1.8704E+27
9	210.27	6.7553E+21	213.47	1.5807E+22
17	199.30	3.2405E+20	201.91	6.4700E+20
25	256.66	1.2500E+27	262.23	5.4404E+27
Média	229.48	4.2567E+26	233.66	1.8277E+27

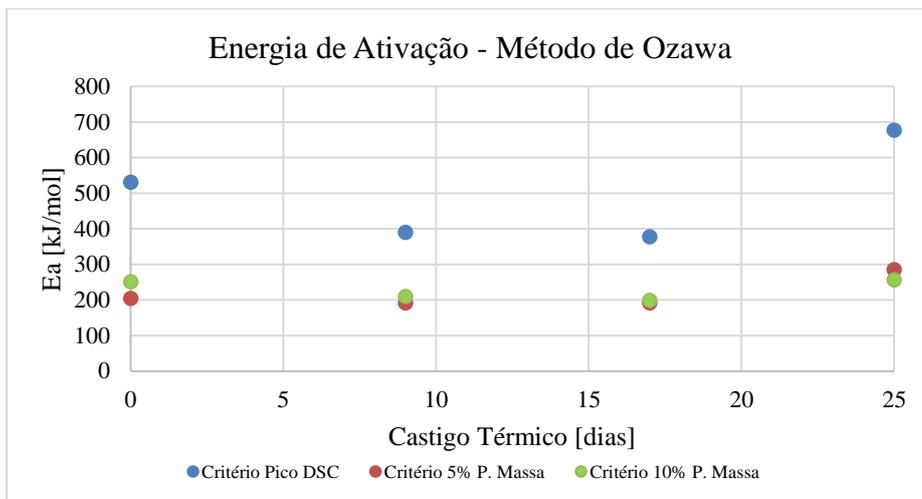


Figura 4.3. Evolução da Energia de Ativação com o decorrer do castigo térmico para os três critérios usados, Método de Ozawa.

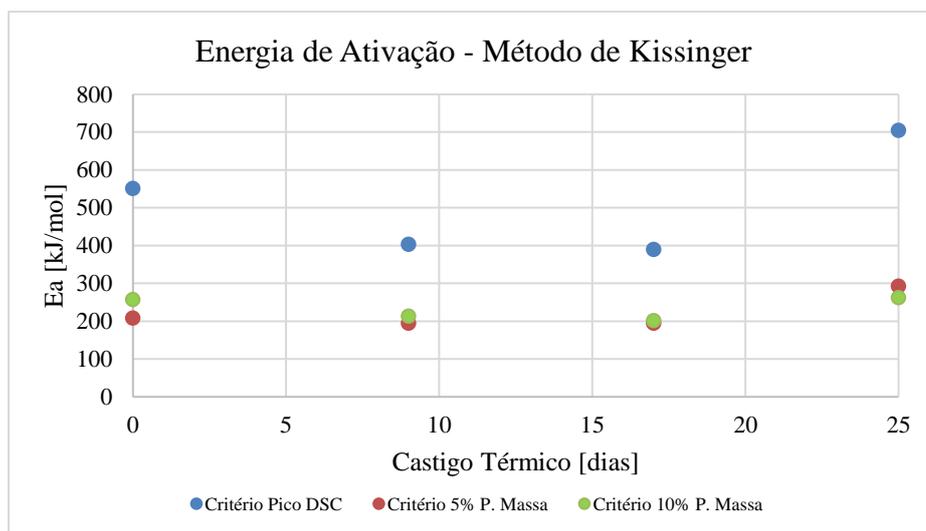


Figura 4.4. Evolução da Energia de Ativação com o decorrer do castigo térmico para os três critérios usados, Método de Kissinger.

É também possível verificar que apesar de os modelos matemáticos de Ozawa e Kissinger fornecem resultados bastante parecidos, a convergência é mais rápida pelo Método de Ozawa.

Devido à extensa quantidade de informação obtida, nas Tabelas 4.2 a 4.4, apresentou-se apenas um resumo dos dados, sendo estes resultados apresentados com maior pormenor no Apêndice C.

4.2. Perdas de Massa

Para colmatar a instabilidade inerente das pólvoras, estabilizadores são usualmente incorporados na constituição dos materiais energéticos, como o caso da DPA no material em estudo. Estes não impedem a decomposição química dos ésteres nítricos, apenas reagem com os produtos de decomposição inicial para evitar a reação de autocatálise, sendo consumidos no processo, permitindo assim que os grãos formados tenham melhores características, aprimorando assim a estabilidade química.

O envelhecimento é uma consequência do dano cumulativo nos grãos do material energético, com a deterioração de inúmeras propriedades pertinentes, como a redução de teores de estabilizante, e diminuição da massa molecular média da NC. Luo et al. (2017), através da realização de análises SEM, constatou que o tamanho das fibras de nitrocelulose diminui com o aumento da temperatura. Anteriormente, Sovizi et al. (2009), já tinha estudado também o efeito da dimensão das partículas na decomposição térmica da nitrocelulose. Os seus estudos demonstraram que a dimensão das partículas de NC poderia afetar a sua estabilidade, e que a sua temperatura de decomposição diminuiria com a diminuição da dimensão das partículas.

Por outro lado, Liang et al. (2020), estudou de que forma a libertação de gases, associados à quebra da estrutura molecular da nitrocelulose, poderia afetar o envelhecimento e degradação das pólvoras. Para tal, ensaiaram-se amostras seladas para 50, 60 e 70 °C, constatando-se que a libertação de NO_x e CO_2 é mais rápida quanto mais elevada for a temperatura. Durante o envelhecimento, a libertação aumenta exponencialmente, levando ao amolecimento da pólvora e afetando assim a sua integridade estrutural.

Como durante o envelhecimento existe a libertação de gases, conforme já referido anteriormente, foi avaliado durante os ensaios de envelhecimento acelerado, descritos na subsecção 3.1, para amostras envelhecidas em frascos fechados e abertos, qual a perda de massa relativamente à massa inicial (amostra não envelhecida). Pretende-se com esta avaliação perceber se a perda de massa é significativa durante o envelhecimento. Este ensaio pode ser utilizado como complemento à avaliação da estabilidade da pólvora, uma vez que perdas elevadas de massa podem estar associadas à emissão dos gases NO_x , que por sua vez, significa que os estabilizadores foram consumidos e não conseguem captar o NO_x associado ao processo de quebra da molécula da nitrocelulose.

O ensaio foi realizado para amostras com frascos fechados e abertos com o intuito de perceber se existe variações na perda de massa nestas duas formas de executar o envelhecimento acelerado. Nas Tabelas 4.5 e 4.6 são apresentados os dados referentes às perdas de massa, através de uma comparação do pré e pós envelhecimento acelerado. É de salientar que em todos os ensaios realizados, e apresentados, até ao presente momento, são usadas amostras envelhecidas em frascos fechados.

Tabela 4.5. Perdas de Massa ocorridas com o decorrer do Castigo Térmico, para Frasco Fechado.

Dias	0	9	0	17	0	25	0	35
Frasco [g]	9.5861	9.5861	9.6058	9.6058	9.5927	9.5927	9.5859	9.5859
Tampa [g]	1.8795	1.8795	1.9184	1.9184	1.9183	1.9183	1.9421	1.9421
Amostra [g]	2.0127	1.9897	2.0552	2.0303	2.0750	2.0465	2.0195	1.9931
Total [g]	13.4783	13.4553	13.5794	13.5545	13.5860	13.5575	13.5475	13.5221
Perda de Massa [g]	0.0230		0.0249		0.0285		0.0264	
Perda de Massa [%]	0.17		0.18		0.21		0.19	

Tabela 4.6. Perdas de Massa ocorridas com o decorrer do Castigo Térmico, para Frasco Aberto.

Dias	0	9	0	17	0	25	0	35
Frasco [g]	9.5717	9.5717	9.5835	9.5835	9.5757	9.5757	9.5856	9.5856
Tampa [g]	-	-	-	-	-	-	-	-
Amostra [g]	2.0154	1.9927	2.0007	1.9758	2.0735	2.0410	2.0482	2.0213
Total [g]	11.5871	11.5644	11.5842	11.5593	11.6492	11.6167	11.6338	11.6069
Perda de Massa [g]	0.0227		0.0249		0.0325		0.0269	
Perda de Massa [%]	0.20		0.21		0.28		0.23	

Como se pode evidenciar, o aumento da perda de massa é quase constante, apesar de mais uma vez, a amostra referente aos 25 dias de castigo térmico não se enquadrar no comportamento padrão. Por comparação dos resultados das tabelas, é possível afirmar-se que há uma maior perda, apesar de pouco significativa, nas amostras envelhecidas a frasco aberto. Para frasco fechado, a maior perda registada foi de 0.0285 g, e para aberto 0.0325 g, porém, as perdas superiores deveriam ter sido as referentes aos 35 dias de castigo térmico.

5. CONCLUSÕES

Com o foco da obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica na especialidade de Energia e Ambiente, foi realizado para a presente Dissertação um estudo relativo ao impacto da temperatura em pólvoras de base simples. Estas apresentam como um dos seus principais componentes uma matriz polimérica de nitrocelulose, altamente instável e facilmente degradável devido a fatores externos ao longo do seu tempo de vida. Tendo em vista a análise das suas propriedades térmicas, ensaios foram efetuados relativamente à caracterização térmica, física e química.

O estudo teve como ponto de partida uma abordagem mais teórica, onde se efetuou um aprofundamento das normas pelas quais estas pólvoras são regidas, e de que forma a sua composição típica influencia a maneira como se degrada.

Para a realização das caracterizações física e química, amostras foram ensaiadas por: Análise de SEM, Análise Elementar, Karl Fischer, Porosometria por intrusão de Mercúrio e Picnometria de Hélio. Na caracterização da química ponderal, tendo em conta a informação dado pelo fornecedor para o lote, decidiu-se calcular a percentagem ponderal de cada um dos principais elementos químicos do material energético, e posteriormente compará-los com os do laboratório. Estes resultados foram bastante semelhantes, com um desvio padrão máximo de 1.918 % (w/w) evidenciado. É de notar que esta pólvora apresenta um teor de humidade um pouco superior ao ideal. Na caracterização física, os resultados laboratoriais revelaram que a superfície da pólvora de base simples é sensivelmente laminar, e que a densidade indicada pelo fornecedor é aproximadamente 0.5 g/cm^3 inferior à real.

Para a caracterização térmica, foi realizado um ensaio de envelhecimento acelerado, onde amostras foram envelhecidas de modo a recriar um estado de armazenamento correspondente a 10 anos para uma isotérmica de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Seguidamente, ensaios de análise térmica foram realizados com as técnicas DSC-TG para diferentes taxas de aquecimento de 3, 5 e $7.5 \text{ }^\circ\text{C/min}$, com massas a variar entre os 0.8 mg e as 2 mg. Posteriormente, foram implementados modelos matemáticos, como Kissinger e Ozawa, com o intuito de se descobrir os parâmetros cinéticos do material, nomeadamente a Energia de Ativação e o Fator Pré-Exponencial.

Nas análises realizadas em DSC-TG, foi evidenciado que a pólvora com o decorrer do envelhecimento ficava mais sensível a estímulos externos, resultando em temperaturas de início de combustão mais baixas e picos exotérmicos superiores, ou seja, há maiores

quantidades de energia a ser libertada. Por outro lado, as taxas de aquecimento mais baixas resultam numa diminuição da temperatura do pico exotérmico e aumento de perda de massa.

Através da aplicação dos Métodos de Kissinger e Ozawa, não se conseguiu obter valores finais expectáveis para a pólvora, devido a uma das amostragens ter um comportamento fora do expectável, acabando-se por obter valores superiores aos indicados na literatura. Não se sabe exatamente o problema por de trás de tal acontecimento, mas acredita-se que possa ser algo relacionado com a preparação e/ou ensaio das amostras. Contudo, se não se tiver em conta esta amostra, pode-se notar que a pólvora se comportou como previsto ao longo do envelhecimento, havendo um decréscimo dos valores dos parâmetros cinéticos.

Relativamente às perdas de massa, apesar de a amostra referente aos 25 dias de castigo térmico não se enquadrar no comportamento padrão, constata-se que há um aumento quase constante. Amostras envelhecidas em frascos abertos apresentam perdas de massa maiores, apesar de serem acréscimos pouco significativos.

Em termos genéricos, da caracterização térmica concluiu-se que em análises térmicas, é necessário haver um grande rigor na obtenção de resultados, com várias repetições a serem efetuadas para reduzir, ou mesmo evitar, que amostras erráticas tenham impacto nos resultados da propriedade em estudo, e também que uniformidades na preparação levem a incongruências.

Como trabalhos futuros, propunha a análise dos seguintes pontos: realização de ensaios de castigo térmico em estufa para pelo menos três temperaturas; realização de ensaios para amostras que sofreram castigo térmico em frascos abertos; a caracterização física e química deve ser realizada para pré e pós envelhecimento acelerado das amostras; pesquisa de técnicas que permitam preparar amostras morfologicamente mais uniformes; aumentar o número de repetições em ensaios DSC-TG e obter os parâmetros cinéticos, com base no TG, para uma mais variada gama de percentagens de perda de massa.

Para concluir, salienta-se que as pólvoras estudadas, pólvoras de base simples, apenas representam uma pequena parte do mercado desta classe material energético, com pólvoras de base dupla e tripla a coexistirem. Devido à segurança associada aos materiais energéticos, é de levada importância a realização de estudos deste tipo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akhavan, J. (2004), *“The Chemistry of Explosives.”*, Royal Society of Chemistry. 3ªEd. College of Science. 3ª Ed. Págs. 1-22

Almada, S. J. (1998), *“Explosão Térmica de Materiais Energéticos.”*, LEDap, Laboratório de Energia e Detónica, Condeixa, Coimbra.

Almeida, J. (2014), *“Previsão do tempo de vida de uma pólvora de base dupla.”*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica na especialidade de Energia e Ambiente, DEM, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Portugal.

Andrade, J., Iha, K., Atílio J., Rocco, F. F., Ferreira, G., Pinheiro, M., Moreira, E. D., e Suárez-Iha, M. (2008), *“Tempo de vida útil de propelentes base-simples”*, Quim Nova 31(3), 569-573.

AOP – 48 (2008), *“North Atlantic Treaty Organization – Explosives, Nitrocellulose-Based Propellants, Stability test procedures and requirements using Stabilizer Depletion”*, Military Agency for Standardization, NATO Headquarters, Bruxelas, Bélgica, 2ªEd.

Vogelsanger, B. e Ossola, B. (2001), *“Ballistic Shelf Life of Propellants for médium and small calibre ammunition – Influence of Deterrent Diffusion and Nitrocellulose Degradation.”*, 19th International Symposium of Ballistics, 7-11 May, Interlaken, Switzerland.

David Gerald Royal Ordnance Factory Davies (n.d.), *“Double base propellant compositions.”*. <https://patents.google.com/patent/EP0133798B1/en>, acedido a 10 de abril de 2022.

Defanti, B. F., Mendonça, L. G., e Nichele, J. (2020), *“Effect of ageing on the combustion of single base propellants”*, Combustion and Flame 221, 212-218.

Elbasuney, S., Fahd, A., Mostafa, H. E., Mostafa, S. F., e Sadek, R. (2018), *“Novel approach to quantify the chemical stability and shelf life of modified double-base propellants”*, Defence Technology, 14(6), 720-724.

Gassen, A. (2019), *“Pólvora.”*. <https://gassentiro.com.br/polvora/>, adedido a 16 de abril de 2022.

Kissinger, H. E. (1956). *“Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis”*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 57(4), 217.

Kubota, N. (2002), “*Thermochemical Aspects of Combustion. Propellants and Explosives*”, Journal Advances in Military Technology 10(15), 10-200.

Lee, J. S., Hsu, C. K., e Chang, C. L. (2002). “*A study on the thermal decomposition behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX*”, Thermochimica Acta, 392(393), 173–176.

Lee, S. B., Seo, J.-W., Choi, K. S., e Kim, S. B. (2015). “*The Shelf-life Prediction of Single-Base Propellants by applying the Kinetic Model of n-th Order*”, Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society, 16(5), 3633–3642.

Liang, Y., Zhang, M., Ren, H., e Jiao, Q. (2020). “*Comprehensive Evaluation of the Accelerated Aging Law of NEPE Propellants*”, Journal of Chemistry, 2020.

Liberato, A. (2007), “*Análise térmica de materiais energéticos.*”, Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica na especialidade de Energia e Ambiente, DEM, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Portugal.

Lu, K. T., Li, J. S., e Yeh, T. F. (2014), “*Study thermal stability single base.*”. Journal of C.C.I.T, 43(2).

Luo, Q., Ren, T., Shen, H., Zhang, J., e Liang, D. (2017), “*The Thermal Properties of Nitrocellulose: From Thermal Decomposition to Thermal Explosion*”, Journal of C.C.I.T, 190(4), 579–590.

Mattar, H., Baz, Z., Saleh, A., Shalaby, A. S. A., Azzazy, A., Salah, H., e Ismail, I. (2020), “*Nitrocellulose: Structure, Synthesis, Characterization, and Applications*”, Water, Energy, Food and Environment Journal, 1(3), 1-15.

McDonald, B. A. (2011), “*Study of the Effects of Aging under Humidity Control on the Thermal Decomposition of NC/NG/BTTN/RDX Propellants*”. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 36(6), 576–583.

Mušanić, S. M., Houra, I. F., e Sućeska, M. (2010), “*Applicability of non-isothermal DSC and Ozawa method for studying kinetics of double base propellant decomposition – CROSBI*”. Central European Journal of Energetic Materials, 7(3), 233-251.

Nuno, R. (2013), “*Caracterização Química de Resíduos de Pólvora na Identificação de Munições*”, Dissertação de Mestrado em Química na especialidade de Química, Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.

OzawaTakeo. (1965), “*A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data*”, Bulletin of The Chemical Society of Japan, 38(11), 1881–1886.

Park, S. S., Hwang, I. S., Kang, M. S., Jeong, H. J., e Hwang, J. (2016), “*Thermal decomposition characteristics of expired single-based propellant using a lab-scale tube furnace and a thermo-gravimetric analysis reactor*”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(2), 657–665.

Pourmortazavi, S. M., Hosseini, S. G., Rahimi-Nasrabadi, M., Hajimirsadeghi, S. S., e Momenian, H. (2009), “*Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose*”, *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 1141–1144.

Sovizi, M. R., Hajimirsadeghi, S. S., e Naderizadeh, B. (2009), “*Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocellulose*”, *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 1134–1139.

Spencer Lima, L. (2015). “*Energia de ativação*”. *Revista de Ciência Elementar*, 3(2).

STANAG 4515 (2013), “*Explosives, Thermal Analysis using Differential Thermal Analysis (DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Heat Flow Calorimetry (HFC), and Thermogravimetric Analysis (TGA)*.”, Military Agency for Standardization, NATO Headquarters, Bruxelas, Bélgica, 2ªEd.

STANAG 4582 (2004), “*Explosives, nitrocellulose-based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry*.”, Military Agency for Standardization, NATO Headquarters, Bruxelas, Bélgica, 2ªEd.

Sučeska, M., Mušanić, S. M., e Houra, I. F. (2010), “*Kinetics and enthalpy of nitroglycerin evaporation from double base propellants by isothermal thermogravimetry*”. *Thermochimica Acta*, 510(1–2), 9–16.

Sun, Y., Ren, H., & Jiao, Q. (2018), “*Comparison of thermal behaviors and decomposition kinetics of NEPE propellant before and after storage*”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(1), 101–111.

Trache, D., e Khimeche, K. (2013), “*Study on the influence of ageing on thermal decomposition of double-base propellants and prediction of their in-use time*”. *Fire and Materials*, 37(4), 328–336.

Trache, D., e Tarchoun, A. F. (2019), “*Analytical Methods for Stability Assessment of Nitrate Esters-Based Propellants*”. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 49(5), 415–438.

Tunnell, R., Dale, R., King, I., & Tod, D. (2018), “*Using thermal methods to understand the interactions between a rocket propellant and igniter material*”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(1), 379–395.

GLOSSÁRIO

Autocatálise – Reação química na qual um dos produtos formados atua como catalisador da própria reação. Inicialmente, a reação é lenta, e conforme o catalisador (produto) se constitui, a velocidade vai aumentando.

Catálise – Aumento da velocidade de uma reação devido à adição de um catalisador.

Depleção - Perda de concentração/quantidade de um elemento ou substância.

Hidrólise – É qualquer reação química na qual uma molécula de água quebra uma ou mais ligações químicas.

Radicais livres – são átomos ou moléculas que contém um número ímpar de elétrons na sua última camada eletrônica e, devido a este não emparelhamento, são muito instáveis e têm alto poder reativo.

Termólise – Reação química onde uma substância química se decompõe em pelo menos duas substâncias químicas quando aquecida. A reação é usualmente endotérmica, já que o arrefecimento é requerido para romper as ligações químicas do composto durante a decomposição.

APÊNDICE A – GRÁFICOS DSC

Conforme mencionado previamente, apresenta-se aqui restantes gráficos DSC com maior detalhe. A Figura A.1 é referente ao impacto da taxa de aquecimento, com todos os ensaios efetuados para a amostra sem envelhecimento, o mesmo comportamento é evidenciado para os restantes castigos térmicos. Já as Figuras A.2 a A.4 são referentes ao impacto do castigo térmico para as três taxas de aquecimento consideradas no estudo.

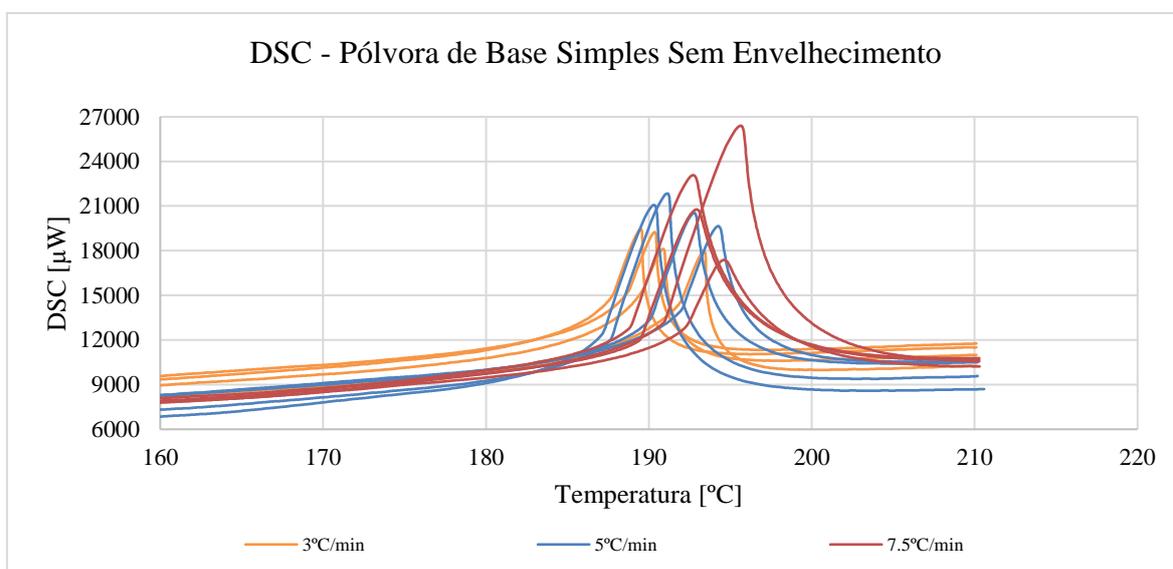


Figura A.1. Análise DSC para 3 taxas de aquecimento para uma amostra de pólvora de base simples, para a amostra Sem Envelhecimento.

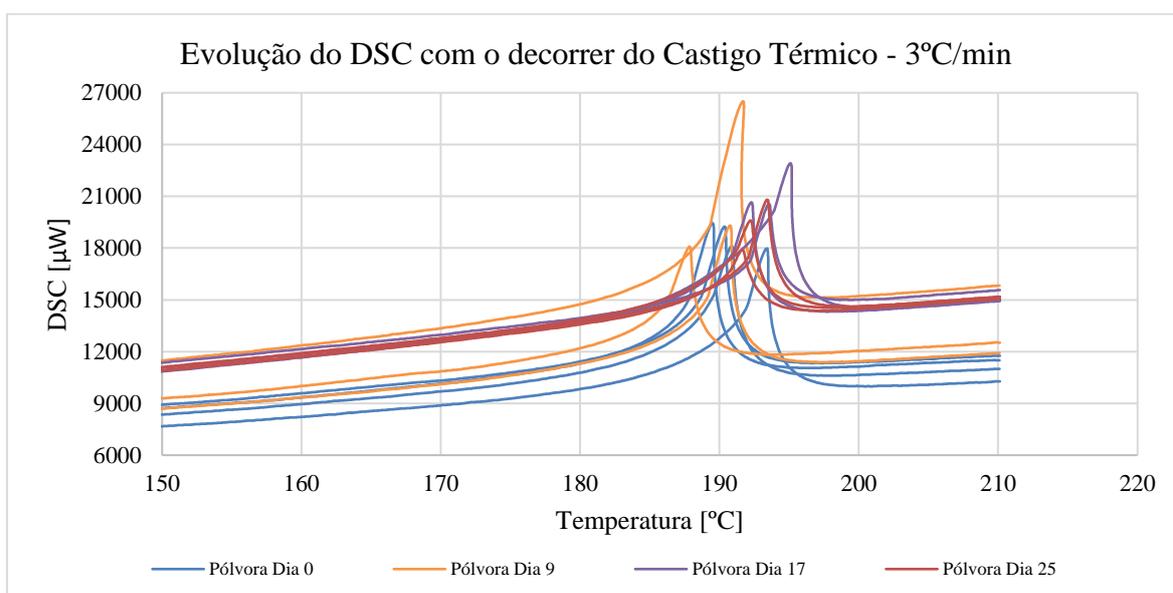


Figura A.2. Evolução das curvas de DSC da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 3°C/min.

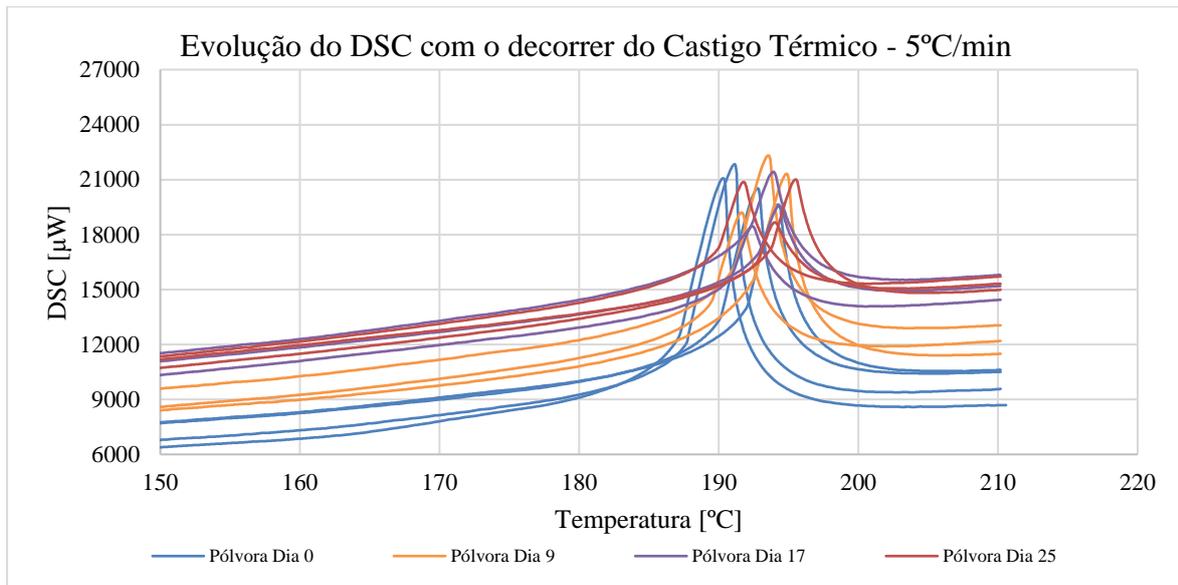


Figura A.3. Evolução das curvas de DSC da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 5°C/min.

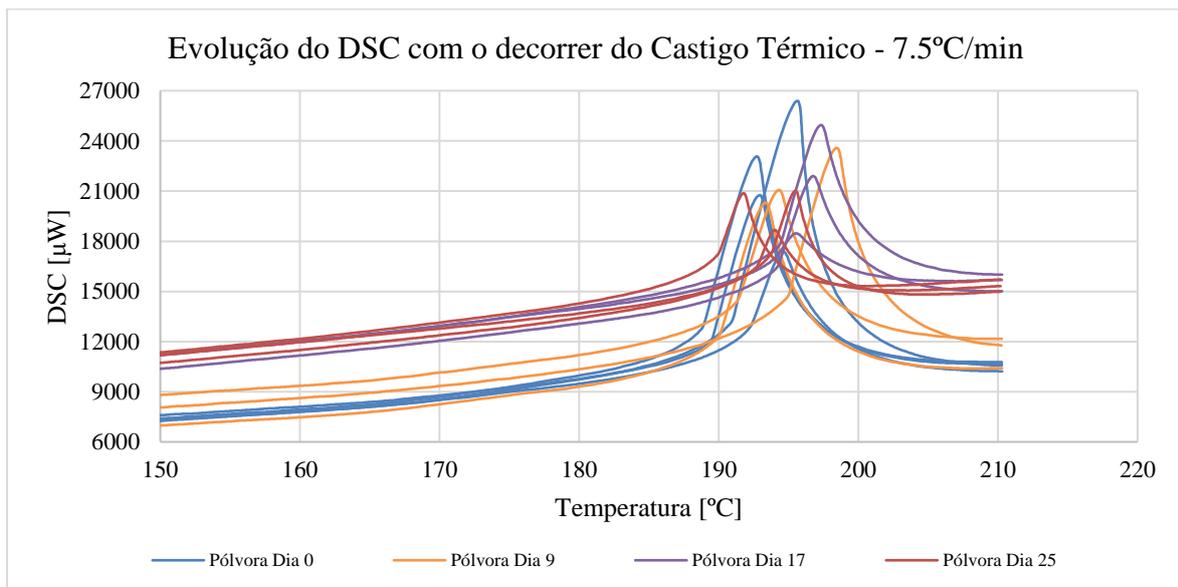


Figura A.4. Evolução das curvas de DSC da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 7.5°C/min.

APÊNDICE B – GRÁFICOS TG

Conforme mencionado previamente, apresenta-se aqui restantes gráficos TG com maior detalhe. A Figura B.1 é referente ao impacto da taxa de aquecimento, com todos os ensaios efetuados para a amostra sem envelhecimento, o mesmo comportamento é evidenciado para os restantes castigos térmicos. Já as Figuras B.2 a B.4 são referentes ao impacto do castigo térmico para as três taxas de aquecimento consideradas no estudo.

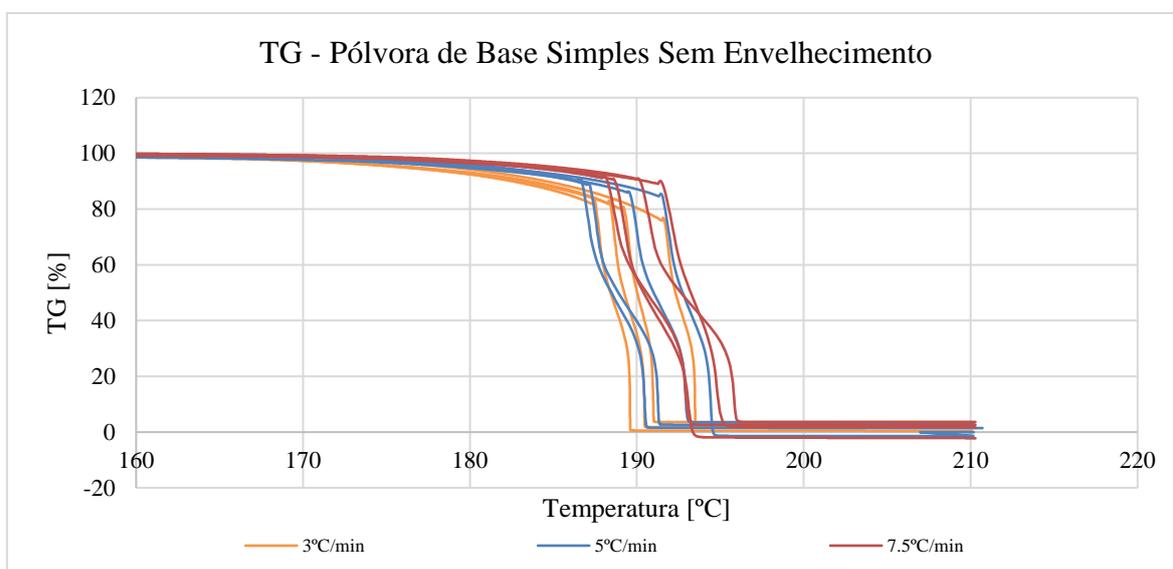


Figura B.1. Análise TG para 3 taxas de aquecimento para uma amostra de pólvora de base simples, para a amostra Sem Envelhecimento.

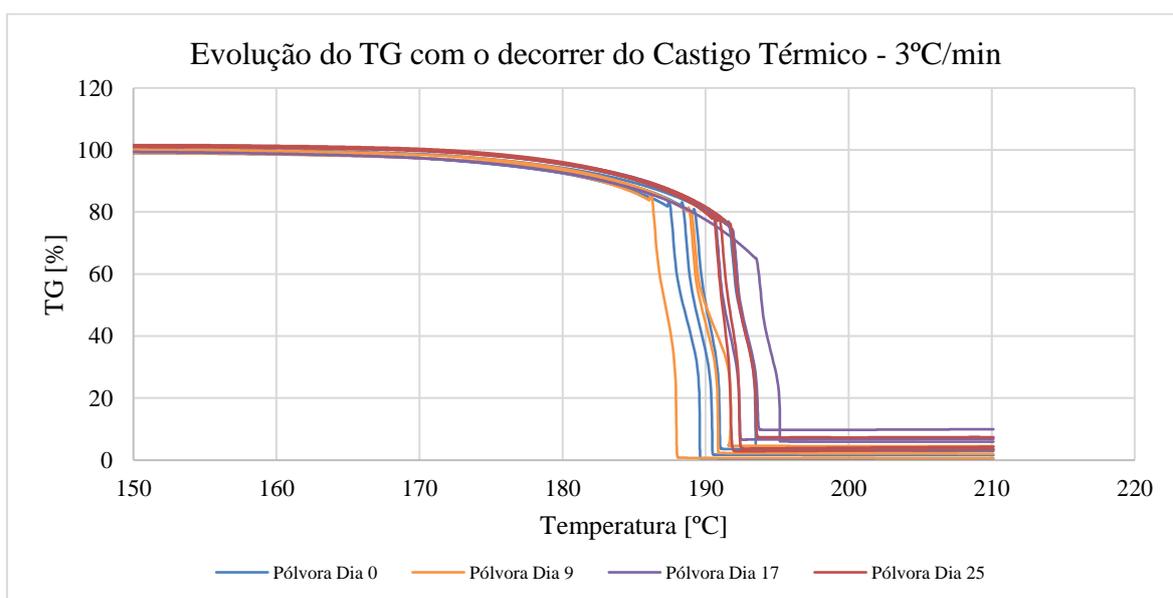


Figura B.2. Evolução das curvas de TG da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 3°C/min.

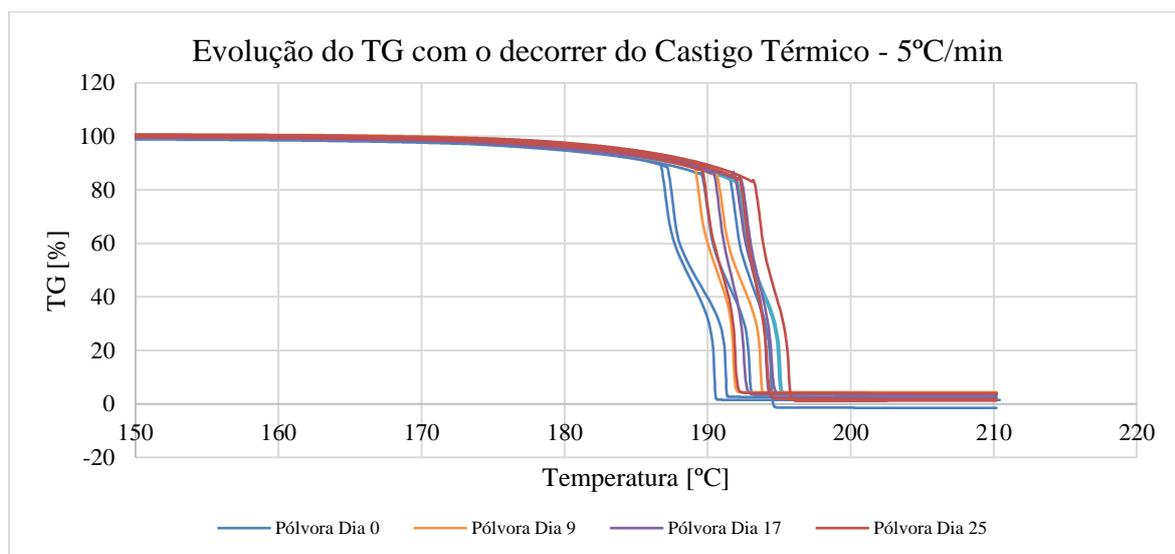


Figura B.3. Evolução das curvas de TG da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 5°C/min.

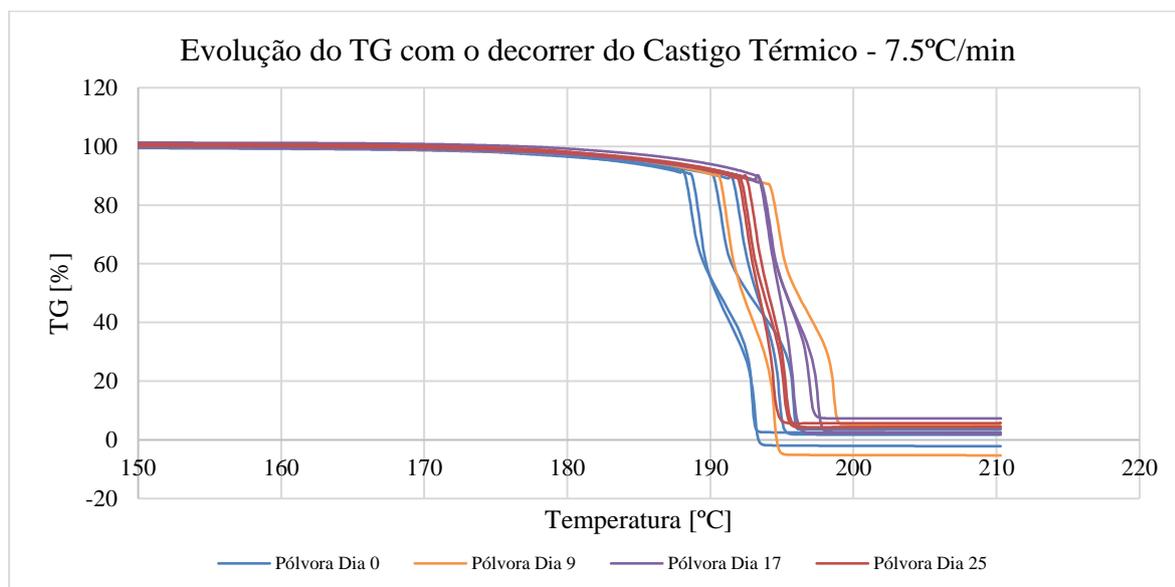


Figura B.4. Evolução das curvas de TG da pólvora com o decorrer do Castigo Térmico, para 7.5°C/min.

APÊNDICE C – DETERMINAÇÃO PARÂMETROS CINÉTICOS

Conforme mencionado previamente, apresenta-se aqui detalhadamente os resultados obtidos através da análise térmica DSC-TG, e aplicação dos modelos matemáticos de Ozawa e Kissinger para os parâmetros cinéticos.

Tabela C.1. Parâmetros Cinéticos obtidos com base no critério DSC, Método de Ozawa.

Dias	β [°C/min]	DSC [μ W]	T_{mp} [°C]	$1/T_{mp}$ [s ⁻¹]	$\text{Log}(\beta)$	R^2	E_a [kJ/mol]	A [s ⁻¹]
0	3	18692.97	191.038	0.002154	-1.301	0.9871	531.25	9.3699E+57
	5	20777.79	192.133	0.002148	-1.079			
	7.5	21905.94	193.979	0.002141	-0.903			
9	3	20747.00	191.336	0.002153	-1.301	0.9958	390.82	1.0018E+42
	5	20951.17	193.350	0.002144	-1.079			
	7.5	21662.23	195.371	0.002134	-0.903			
17	3	21366.87	193.653	0.002142	-1.301	0.6586	378.14	2.9017E+40
	5	19821.77	193.537	0.002143	-1.079			
	7.5	21776.07	196.552	0.002129	-0.903			
25	3	19438.03	192.452	0.002148	-1.301	1.0000	677.40	1.8839E+74
	5	20189.27	193.761	0.002189	-1.079			
	7.5	19117.23	194.781	0.002178	-0.903			
Média	-	-	-	-	-	-	494.40	4.7098E+73

Nota: As possíveis razões para a discrepância de valores registada para 25 dias de castigo térmico foram enunciadas na subsecção 3.4.1.

Tabela C.2. Parâmetros Cinéticos obtidos com base no critério DSC, Método de Kissinger.

Dias	β [°C/min]	DSC [μ W]	T_{mp} [°C]	$1/T_{mp}$ [s ⁻¹]	$\ln(\beta/T_{mp}^2)$	R ²	E _a [kJ/mol]	A [s ⁻¹]
0	3	18692.97	191.038	0.002154	-15.28	0.9867	550.91	1.5610E+60
	5	20777.79	192.133	0.002148	-14.77			
	7.5	21905.94	193.979	0.002141	-14.37			
9	3	20747.00	191.336	0.002153	-15.28	0.9956	403.23	2.5314E+43
	5	20951.17	193.350	0.002144	-14.78			
	7.5	21662.23	195.371	0.002135	-14.38			
17	3	21366.87	193.653	0.002142	-15.29	0.6497	389.86	6.0963E+41
	5	19821.77	193.537	0.002143	-14.78			
	7.5	21776.07	196.552	0.002129	-14.38			
25	3	19438.03	192.452	0.002148	-15.28	1.0000	704.58	2.1581E+77
	5	20189.27	193.761	0.002189	-14.73			
	7.5	19117.23	194.781	0.002177	-14.34			
Média	-	-	-	-	-	-	512.15	5.3953E+76

Nota: As possíveis razões para a discrepância de valores registada para 25 dias de castigo térmico foram enunciadas na subsecção 3.4.1.

Tabela C.3. Parâmetros Cinéticos obtidos com base no critério 5% Perda de Massa, Método de Ozawa.

Dias	β [°C/min]	DSC [μ W]	T _{mp} [°C]	1/T _{mp} [s ⁻¹]	Log(β)	R ²	E _a [kJ/mol]	A [s ⁻¹]
0	3	10410.50	176.866	0.002222	-1.301	0.9995	205.14	3.9907E+21
	5	9728.36	180.748	0.002203	-1.079			
	7.5	10.379.46	184.141	0.002187	-0.903			
9	3	12181.65	177.723	0.002218	-1.301	0.9933	192.39	1.0938E+20
	5	11851.23	182.534	0.002195	-1.079			
	7.5	11141.40	185.414	0.00218	-0.903			
17	3	13698.70	179.293	0.00221	-1.301	0.9186	192.15	9.6465E+19
	5	13859.97	181.497	0.00220	-1.079			
	7.5	14603.07	186.639	0.00217	-0.903			
25	3	14265.30	180.908	0.00220	-1.301	0.9999	285.47	1.9206E+30
	5	14279.33	183.704	0.00219	-1.079			
	7.5	14265.30	186.207	0.00218	-0.903			
Média	-	-	-	-	-	-	218.79	4.8015E+29

Nota: As possíveis razões para a discrepância de valores registrada para 25 dias de castigo térmico foram enunciadas na subseção 3.4.1.

Tabela C.4. Parâmetros Cinéticos obtidos com base no critério 5% Perda de Massa, Método de Kissinger.

Dias	β [°C/min]	DSC [μ W]	T_{mp} [°C]	$1/T_{mp}$ [s ⁻¹]	$\ln(\beta/T_{mp}^2)$	R ²	E _a [kJ/mol]	A [s ⁻¹]
0	3	10410.50	176.866	0.002222	-15.21	0.9994	208.18	9.0677E+21
	5	9728.36	180.748	0.002203	-14.72			
	7.5	10.379.46	184.141	0.002187	-14.33			
9	3	12181.65	177.723	0.002218	-15.22	0.9897	194.75	2.0699E+20
	5	11851.23	182.534	0.002195	-14.73			
	7.5	11141.40	185.414	0.00218	-14.34			
17	3	13698.70	179.293	0.00221	-15.23	0.9877	194.48	1.8040E+20
	5	13859.97	181.497	0.00220	-14.72			
	7.5	14603.07	186.639	0.00217	-14.34			
25	3	14265.30	180.908	0.00220	-15.23	1.0000	292.23	3.9385E+31
	5	14279.33	183.704	0.00219	-14.73			
	7.5	14265.30	186.207	0.00218	-14.34			
Média	-	-	-	-	-	-	222.51	9.8463E+30

Nota: As possíveis razões para a discrepância de valores registada para 25 dias de castigo térmico foram enunciadas na subsecção 3.4.1.

Tabela C.5. Parâmetros Cinéticos obtidos com base no critério 10% Perda de Massa, Método de Ozawa.

Dias	β [°C/min]	DSC [μ W]	T_{mp} [°C]	$1/T_{mp}$ [s ⁻¹]	$\text{Log}(\beta)$	R^2	E_a [kJ/mol]	A [s ⁻¹]
0	3	11515.40	183.413	0.002190	-1.301	0.9994	251.67	4.5267E+26
	5	11465.08	186.906	0.002174	-1.079			
	7.5	12068.18	189.479	0.002162	-0.903			
9	3	13348.65	183.499	0.002190	-1.301	0.9928	210.27	6.7553E+21
	5	13372.37	188.112	0.002168	-1.079			
	7.5	12873.87	190.673	0.002156	-0.903			
17	3	14604.70	184.712	0.002184	-1.301	0.9126	199.30	3.2405E+20
	5	15120.13	188.234	0.002167	-1.079			
	7.5	16097.33	192.422	0.002148	-0.903			
25	3	15562.80	185.551	0.002180	-1.301	0.9999	256.66	1.2500E+27
	5	15370.13	188.862	0.002164	-1.079			
	7.5	15562.80	191.570	0.002152	-0.903			
Média	-	-	-	-	-	-	229.48	4.2567E+26

Nota: As possíveis razões para a discrepância de valores registrada para 25 dias de castigo térmico foram enunciadas na subseção 3.4.1.

Tabela C.6. Parâmetros Cinéticos obtidos com base no critério 10% Perda de Massa, Método de Kissinger.

Dias	β [°C/min]	DSC [μ W]	T_{mp} [°C]	$1/T_{mp}$ [s ⁻¹]	$\ln(\beta/T_{mp}^2)$	R ²	E _a [kJ/mol]	A [s ⁻¹]
0	3	11515.40	183.413	0.002190	-15.21	0.9993	257.02	1.8704E+21
	5	11465.08	186.906	0.002174	-14.72			
	7.5	12068.18	189.479	0.002162	-14.33			
9	3	13348.65	183.499	0.002190	-15.24	0.9890	213.47	1.5807E+22
	5	13372.37	188.112	0.002168	-14.75			
	7.5	12873.87	190.673	0.002156	-14.36			
17	3	14604.70	184.712	0.002184	-15.25	0.9867	201.91	6.4700E+20
	5	15120.13	188.234	0.002167	-14.75			
	7.5	16097.33	192.422	0.002148	-14.37			
25	3	15562.80	185.551	0.002180	-15.25	1.0000	262.23	5.4404E+27
	5	15370.13	188.862	0.002164	-14.76			
	7.5	15562.80	191.570	0.002152	-14.36			
Média	-	-	-	-	-	-	233.66	1.8277E27

Nota: As possíveis razões para a discrepância de valores registada para 25 dias de castigo térmico foram enunciadas na subsecção 3.4.1.