



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

# **Previsão do tempo de vida de uma pólvora de base dupla**

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

**Autor**

**Jorge Manuel Rodrigues de Almeida**

**Orientadores**

**José Carlos Miranda Góis**

**Ricardo António Lopes Mendes**

**Júri**

**Presidente Professor Doutor Pedro de Figueiredo Vieira Carvalheira**

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

**Orientador Professor Doutor Ricardo António Lopes Mendes**

**Coimbra, Setembro, 2014**

“Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você jamais a terá.  
A única segurança verdadeira consiste numa reserva de sabedoria, de  
experiência e de competência.”

Henry Ford, em *My life and work*, 1922.

Ao pai Vítor, à mãe Dulcinea e ao mano João Pedro.

## Agradecimentos

O trabalho que aqui se apresenta só foi possível graças à colaboração e apoio de algumas pessoas, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento:

Em primeiro lugar os meus orientadores, Professor Doutor José Carlos Miranda Góis e Professor Doutor Ricardo António Lopes Mendes, sem ajuda dos quais não seria possível a realização desta dissertação. Obrigado pela confiança, disponibilidade, paciência, tempo e conhecimentos transmitidos.

Quero agradecer à Professora Doutora Cristina Maria Gonçalves dos Santos, ao Professor Doutor José Leandro Simões de Andrade Campos, ao Professor Doutor José Manuel Baranda Moreira da Silva Ribeiro, à Professora Doutora Marta Cristina Cardoso de Oliveira e ao Professor Doutor Pedro de Figueiredo Vieira Carvalheira pelo auxílio e conhecimentos transmitidos sempre que solicitados durante este percurso.

Quero agradecer ao Mestre Bruno Tavares, ao Mestre João Pimenta, e à Mestra Patrícia Pedrosa a receptividade, apoio e conhecimento na introdução ao equipamento de análise térmica.

Quero agradecer à Engenheira Sara Almada pela colaboração prestada.

À minha mãe e irmão por todo o amor, esforço e coragem transmitida para que obtivesse sucesso no meu percurso académico.

Aos meus amigos, por tudo aquilo que eles representam.

## Resumo

O estudo da decomposição térmica do estabilizador químico de um propergol em função da temperatura de serviço ou de armazenagem é fundamental para prever o tempo de vida do propergol.

Neste estudo são feitas previsões do tempo de vida de uma pólvora de base dupla WC-870, tendo por critério a decomposição de 50% do estabilizador, difenilamina, segundo as previsões baseadas na aplicação do modelo de Bohn, tendo por base os parâmetros cinéticos do propergol (Energia de Ativação e Fator pré-exponencial), obtidos por análise térmica (Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varrimento) e aplicação dos modelos matemáticos de Kissinger e Ozawa. Para o efeito foram realizados ensaios de análise térmica com as taxas de aquecimento a 0,7, 1,1 e 1,5 °C/min, com amostras e 1 mg.

De modo a validar as previsões alcançadas através do modelo de Bohn, são submetidas a castigo térmico de 90,2 e 74,8 °C, cinco amostras da pólvora de base dupla para os castigos térmicos com periodicidades equidistantes até 648 e 864 horas respetivamente. As amostras foram submetidas a uma análise de Cromatografia de Camada Fina de Alta Eficiência (HPTLC). Os resultados adquiridos da decomposição do estabilizador são comparados com os da previsão.

Os estudos de análise térmica carecem de rigorosos processos de calibração, aquisição e tratamento de dados.

Através da aplicação da Norma AOP-48 é verificada a estabilidade química do propergol, quando armazenado durante 10 anos a 25 °C.

**Palavras-chave:** Análise térmica, Calibração, Castigo térmico, Estabilizador, Modelo de Bohn, Pólvora de base dupla, Tempo de vida útil.

## Abstract

Propellant chemical stabilizers decompose under certain temperatures. The prediction of stabilizer decomposition, as a function of service and storage temperature, is essential to predict the life time of propellants.

In this work, lifetime predictions for the double-base powder WC-870 are made using as criteria the decomposition of 50% of stabilizer diphenylamine. Predictions are made by the application of the Bohn model, based on kinetic parameters of propellants (Activation Energy and Pre-exponential Factor), which are obtained by thermal analysis (Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis) and by the application of the Kissinger and Ozawa methods. Thermal analysis experiments have been performed using heating rates of 0,7, 1,1 and 1,5 °C/min with 1 mg sample.

In order to validate Bohn model predictions applied for the propellant, five samples are exposed to artificial thermal ageing of 90,2 and 74,8 °C, they been removed in equidistant hours, until 648 and 864. The samples are subjected to High Performance Thin Layer Chromatography (HPTLC). The stabilizer decomposition results are compared with the ones obtained by the prediction.

The thermal analysis studies lack rigorous procedures for calibration, data acquisition and processing.

Propellant WC-870 stability under 25 °C and 10 years storage is checked by the application of the NATO standard AOP-48.

**Keywords** Thermal analysis, Calibration, Artificial thermal ageing, Stabilizers, Bohn model, Double-base powder, Lifetime prediction.

## Índice

Índice de Figuras .....	vi
Índice de Tabelas .....	vii
Simbologia e Siglas .....	viii
Simbologia.....	viii
Siglas .....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Enquadramento .....	1
1.2. Objetivo .....	2
1.3. Plano e Organização da Dissertação .....	3
2. AÇÃO DO ESTABILIZADOR NOS PROPERGÓIS DE BASE DUPLA E NORMAS PARA AVALIAÇÃO DO ESTABILIZADOR .....	4
2.1. Compostos dos Propergóis de Base Dupla e sua Finalidade .....	4
2.2. Efeito do Estabilizador na Degradação Química do Propergol .....	5
2.3. Normas para Avaliação da Estabilidade de Propergóis .....	6
3. RESUMO BIBLIOGRÁFICO DE ESTUDOS DE ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL DE PROPERGÓIS .....	8
3.1. Envelhecimento Artificial de Propergol .....	8
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
4.1. Materiais .....	14
4.2. Métodos e Equipamentos .....	15
4.2.1. Análise Térmica.....	15
4.2.2. Métodos de Determinação dos Parâmetros Cinéticos .....	17
4.2.3. Método HPTLC .....	19
4.2.4. Equipamentos .....	20
4.3. Procedimentos de Ensaio .....	22
4.3.1. Ensaio de Castigo Térmico .....	22
4.3.2. Ensaio de TG e DTA.....	23
4.3.3. Ensaio de HPTLC .....	25
5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	26
5.1. Análise de Termogramas .....	26
5.1.1. Comportamento da Pólvora de Base Dupla.....	28
5.1.2. Comportamento de Amostras Submetidas a Castigo Térmico por Análise Térmica.....	33
5.2. Previsão e Validação do Tempo de Vida da Pólvora de Base Dupla WC-870.....	34
5.2.1. Determinação dos Parâmetros Cinéticos .....	34
5.2.2. Previsão da Decomposição do Estabilizador.....	35

---

5.2.3. Determinação da Estabilidade Química da Pólvora de Acordo com a Norma AOP – 48 .....	38
6. CONCLUSÕES .....	40
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	42
ANEXO A – Processos de Calibração .....	45
ANEXO B – Técnicas de Análise Térmica mais Comuns .....	48
ANEXO C – Testes Clássicos de Avaliação da Estabilidade Térmica e Química da Pólvora de Base Dupla.....	49
ANEXO D – Desvantagens dos Métodos Tradicionais (DSC/TGA).....	53
ANEXO E – Estufa .....	54
ANEXO F – Modelos matemáticos de Kissinger e Ozawa.....	57
ANEXO G – Cinética da Degradação Térmica.....	59

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Previsão da diminuição de estabilizador 2NDPA (Bohn e Volk, 1992).....	10
Figura 3.2 - Termograma TG para a taxa de aquecimento 1 °C/min (Marques, 2013).....	13
Figura 4.1 - Esquema de um aparelho DSC e de um modelo (Boersma) DTA (Klancnik et al., 2010).....	16
Figura 4.2 - <i>Rheometric Scientific STA 1500</i> (DEM, 2014).....	21
Figura 4.3 - Esquema do <i>Rheometric Scientific STA 1500</i> (Rheometric Scientific Ltd.,1995). .....	21
Figura 5.1 - STA – Ácido pícrico (DEM, 24.07.2014). .....	26
Figura 5.2 - Típico termograma de DSC/DTA (Agrawal, 2010). .....	27
Figura 5.3 - Sobreposição de 4 ensaios TG a taxas de aquecimento diferentes. ....	28
Figura 5.4 - Sobreposição de TG e DTA à taxa de 1,5 °C/min. ....	30
Figura 5.5 - Termograma de DTA para quatro taxas de aquecimento. ....	31
Figura 5.6 - Termograma de DTA para três taxas de aquecimento.....	31
Figura 5.7 - Análise de picos de fluxo de calor para diferentes taxas de aquecimento (Pelá et al., 2008). .....	32
Figura 5.8 - Temperaturas de pico vs. taxa de aquecimento. ....	32
Figura 5.9 - Análises de DTA previamente submetidas a envelhecimento térmico.....	33
Figura 5.10 - Análises de TG previamente submetidas a envelhecimento térmico. ....	33
Figura 5.11 - Previsão da decomposição de difenilamina. ....	36
Figura 5.12 - Previsão da decomposição de difenilamina (Zoom).....	36
Figura A.1 - Calibração da sensibilidade. ....	46
Figura A.2 - Calibração da temperatura. ....	47
Figura E.1 - Características da estufa. ....	54
Figura E.2 - Programador e display da estufa. ....	54
Figura E.3 - Posicionamento das amostras e do termopar no centro da estufa. ....	55
Figura E.4 - Sistema de aquisição de dados. ....	55
Figura E.5 - Resultados da aplicação do sistema de aquisição de dados.....	56
Figura G.1 - Descrição da cinética de degradação térmica. ....	59
Figura G.2 - Determinação das constantes K. ....	60
Figura G.3 - Determinação do declive teórico. ....	60



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Tempo de ensaio de castigo térmico (adaptado de STANAG 4582, 2004).	7
Tabela 3.1 - Tempo de decomposição do estabilizador 2NDPA (Bohn e Volk, 1992).....	11
Tabela 3.2 - Parâmetros cinéticos para a nitrocelulose, segundo os métodos de Kissinger e de Ozawa (adaptado de Sovizi et al., 2009). .....	12
Tabela 3.3 - Parâmetros cinéticos para a nitrocelulose, segundo os métodos de Kissinger e de Ozawa (adaptado de Marques, 2013). .....	12
Tabela 4.1 - Composição química, pólvora de base dupla WC-870 (Expal Ordnance, S.A.). .....	14
Tabela 4.2 - Amostras submetidas a castigo térmico (Lote 1 a 74,894 °C e Lote 2 a 90,154 °C). .....	25
Tabela 4.3 - Materiais e reagentes utilizados nos ensaios de HPTLC.....	25
Tabela 5.1 - Percentagem de massa por decompor aos 280 °C para diferentes taxas de aquecimento.....	29
Tabela 5.2 - Temperaturas de pico e temperatura média de pico obtidas para cada taxa de aquecimento.....	34
Tabela 5.3 - Parâmetros cinéticos alcançados para resultados experimentais e simulados.	35
Tabela 5.4 - Parâmetros cinéticos obtidos de outros estudos semelhantes (Marques, 2013). .....	35
Tabela 5.5 - Amostras submetidas a castigo térmico (Lote 1 a 90,2 °C e Lote 2 a 74,8 °C). .....	37
Tabela A.1 - Características dos materiais do <i>kit calibration</i> . .....	45
Tabela A.2 - Sensibilidade vs massa ( <i>Simultaneous Thermal Analysers, User Manual</i> ). ..	47
Tabela B.1 - Técnicas de análise térmica mais comuns (Agrawal, 2010).....	48
Tabela C.1 - Resultados dos testes clássicos obtidos ao longo do castigo térmico de uma pólvora DB. .....	52
Tabela F.1 - Cálculo dos parâmetros cinéticos pelo método de Kissinger.....	57
Tabela G.1 - Dados relativos ao estabilizador presente nas amostras analisadas por HPTLC. .....	59
Tabela G.2 - Descrição de cálculo para a obtenção do declive. ....	60

## SIMBOLOGIA E SIGLAS

### Simbologia

$A$  - Fator pré-exponencial [1/s – em reação de 1ª ordem]

$\alpha$  - Grau de conversão

$\beta$  - Taxa de aquecimento [°C/min]

$E$  - Energia de ativação [kJ/mol]

$k$  - Constante de *Arrhenius* [1/s]

$m_i$  - Massa inicial [g]

$m_t$  - Massa no instante  $t$  [g]

$ms$  - Milissegundo [s]

$m_f$  - Massa final [g]

$n$  - Ordem da reação

$R$  - Constante universal dos gases perfeitos [J/mol.K]

$S(0)$  - Valor de conteúdo de estabilizador presente na constituição do propergol após a sua concepção [%]

$S_{limit}$  - Valor de conteúdo de estabilizador limite a atingir na totalidade do propergol [%]

$t$  - Tempo [s]

$T$  - Temperatura [K]

$T_p$  - Temperatura de pico [K]

$T_{mp}$  - Temperatura média de pico [K]

$ty_s$  - Tempo de degradação do propergol para uma determinada decomposição de estabilizador [dias]

$y_s$  - Grau limite de decomposição de estabilizador que se pretende atingir [%]

## Siglas

ADC 2 - *Automatic Developing Chamber*

AK II - Acardite II

CII - *Methyl Centralite*

DB - *Double-Base*

DBP - Dibutilftalato

DEGDN - *Diethylene Glycol Dinitrate*

DEM - Departamento de Engenharia Mecânica

DEP - Dietilftalato

DPA - Difenilamina

DSC - Calorimetria de Varrimento Diferencial

DTA - Análise Térmica Diferencial

EC - *Ethyl Centralite*

FCTUC - Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

HFC - Calorimetria de Fluxo de Calor

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

HPTLC - Cromatografia de Camada Fina de Alta Eficiência

LEDap - Laboratório de Energética e Detónica

MIL - *Military Standard Propellants*

NATO - *North Atlantic Treaty Organization*

NC - Nitrocelulose

NDPA - Nitrodifenilamina

NG - Nitroglicerina

STA - *Simultaneous Thermal Analyser*

TA - Triacetina

TG - Termogravimetria

TGA - Análise Termogravimétrica

TLC - Cromatografia em Camada Fina

TMETN - Trinitato de Trimetiloetano

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Enquadramento

Pela elevada energia que os caracteriza, os materiais energéticos são usados em aplicações militares e civis com o objetivo de gerar altas pressões e temperaturas de modo a: acelerar projéteis, produzir deformação e corte de materiais para efeitos destrutivos ou de conformação, produzir efeitos sonoros e de cor em espetáculos de pirotecnia, desmontar maciços rochosos para produção de inertes ou abertura de túneis. O facto de alguns materiais energéticos poderem libertar toda a energia num curto período de tempo (inferior a 0,1 ms), designados por produtos explosivos (na legislação Portuguesa), torna a sua iniciação não controlada, altamente perigosa. Existindo inúmeros relatos de acidentes com explosivos (Li e Chen, 2006) ou com artigos pirotécnicos (Chen et al., 2002). Para promover a iniciação controlada de produtos explosivos, são usados geralmente dispositivos elétricos comandados à distância, que acionam um material energético mais sensível colocado em contato com o material energético principal, funcionando o material mais sensível como carga de iniciação. A iniciação da reação de um material energético pode ocorrer por choque, fricção, calor ou eletricidade estática. Do ponto de vista da segurança os produtos explosivos são classificados em função da sua sensibilidade aos estímulos atrás descritos.

A maioria dos produtos explosivos em condições normais de armazenagem e de transporte estão sujeitos a valores de temperatura e humidade relativamente estáveis, próximos das condições climáticas ambientais. No entanto decompõem-se quimicamente, ainda que lentamente, levando a uma diminuição da sua estabilidade química, o que poderá provocar um aumento da sensibilidade aos estímulos mecânicos, térmicos ou elétricos, aumentando assim o risco de explosão acidental. No caso dos propergóis, usados como dispositivos de segurança em aeronaves e veículos automóveis ou como sistemas propulsores em foguetes ou mísseis, podem estar sujeitos ao longo da sua vida a variações significativas de temperatura, humidade e pressão, em função do local e tipo de uso. De

modo a aumentar a resistência dos propergóis à decomposição química por ação da variação da temperatura são adicionados estabilizadores na sua composição.

Através de decomposição térmica acelerada é possível obter parâmetros cinéticos que permitem prever o tempo de vida útil de um material energético. Como os propergóis podem ter diferentes composições, em função da sua finalidade, não existe um modelo único de previsão do tempo de vida. Por norma a previsão é feita pelo fabricante e realizada normalmente para as condições normais de utilização do propergol. Caso este passe toda a sua vida em condições de armazenamento a uma temperatura, humidade e pressão controlada, o período de vida útil indicado pelo fabricante deverá assim estar subestimado. Este facto faz com significativas despesas de reposição de *stocks* e de desmilitarização de propergóis sejam necessárias por questões de segurança. A possibilidade do prolongamento do período de vida em condições de segurança de materiais energéticos representa um benefício em termos económicos e ambientais, pois a desmilitarização implica custos e impactos ambientais significativos que carecem de mitigação a fim de poderem respeitar a legislação ambiental. Desta forma, o estudo da previsão do tempo de vida útil de materiais energéticos reveste-se de enorme interesse.

## 1.2. Objetivo

Tem por objectivo específico avaliar a capacidade do modelo teórico de previsão do tempo de vida proposto por Bohn (1994), tendo como critério a decomposição de 50%, em massa, do material estabilizador (difenilamina). Como a aplicação deste modelo carece da determinação dos parâmetros cinéticos (energia de activação e factor pré-exponencial) do material em estudo, são aplicadas técnicas de análise térmica (Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)). De modo a avaliar o grau de degradação do material estabilizador, para diferentes temperaturas de armazenagem, colocam-se diferentes amostras em estufa a diferentes temperaturas sendo posteriormente aplicada a técnica HPTLC para determinação da percentagem de perda mássica de estabilizador devido ao aumento de temperatura.

Em resumo, este trabalho é uma continuidade do estudo de previsão de vida de uma pólvora de base dupla de Marques (2013), aplicando taxas de aquecimento mais baixas e temperaturas de castigo inferiores, com objectivo de alcançar melhores resultados,

comparar esses resultados com os de Marques (2013) e outros estudos de materiais energéticos semelhantes.

### **1.3. Plano e Organização da Dissertação**

A presente dissertação encontra-se dividida em seis capítulos.

Neste primeiro capítulo, introdutório, é feito o enquadramento do problema em estudo e são referidos os objetivos do trabalho.

No segundo capítulo, é abordada a ação do estabilizador nos propergóis de base dupla e as normas disponíveis para avaliação da perda de estabilizador. É descrita a composição do propergol e a finalidade de cada componente, bem como o efeito do estabilizador no processo de decomposição química que este sofre durante o seu período de vida.

No terceiro capítulo é feita uma revisão bibliográfica de estudos semelhantes, como o de Marques (2013), para uma melhor compreensão do estudo e discussão de resultados.

A descrição do propergol em estudo, métodos de determinação dos parâmetros cinéticos, equipamentos utilizados e procedimentos experimentais adotados encontram-se descritos no quarto capítulo, Materiais e Métodos.

O quinto capítulo, Resultados e Discussão, é dedicado à apresentação e interpretação de resultados experimentais alcançados, comparando-os com os resultados de outros estudos referenciados nesta dissertação.

Por fim, no sexto capítulo, Conclusão, descreve-se a informação importante a reter dos resultados experimentais alcançados e apresentam-se algumas sugestões de futuros trabalhos, em que o tema análise térmica e/ou previsão do tempo de vida de propergóis seja abordado.

---

## 2. AÇÃO DO ESTABILIZADOR NOS PROPERGÓIS DE BASE DUPLA E NORMAS PARA AVALIAÇÃO DO ESTABILIZADOR

### 2.1. Compostos dos Propergóis de Base Dupla e sua Finalidade

Vários estudos atribuem a origem dos produtos explosivos aos chineses e consideram a pólvora negra (mistura de carvão, enxofre e nitrato de potássio) como o primeiro explosivo fabricado, usada durante muito tempo como explosivo e ainda hoje continua como propulsor.

Com o desenvolvimento de nitrocelulose (NC) e da nitroglicerina (NG), no final do século XIX, nasceu na Europa uma nova classe de explosivos, designados por *low explosives*, ou propergóis, cuja principal finalidade é a produção de um grande volume de gases quentes para efeitos propulsores. Entretanto foram desenvolvidos outros materiais com características próximas, os designados propulsores de base simples (SB), base dupla (DB) e base tripla (TB). Estes materiais contêm na sua composição todo o oxigénio necessário para a sua total combustão e conseqüente produção de gases, que os torna capazes de acelerar um projétil ou proporcionar a propulsão de um míssil (Agrawal, 2010).

As substâncias encontradas em maior concentração no fabrico de propergóis são a NC e NG. A NG é um nitrato éster caracterizado pelos grupos O–NO<sub>2</sub> e é conhecida pelas suas propriedades explosivas. Como a NG é líquida à temperatura ambiente, quando misturada com NC é absorvida, criando uma pasta homogénea e gelatinosa. Além da NG pode também ser utilizado dinitrato glicol dietilénico (DEGDN) ou trinitrato de trimetiloletano (TMETN) (Kubota, 2002).

Kubota (2002) refere que dibutilftalato (DBP), dietilftalato (DEP) e triacetina (TA) são plastificantes típicos e estabilizadores usados em propergóis de base dupla. Para estes propergóis possuírem boas características de estabilidade são ainda necessários modificadores da velocidade de queima e supressores da instabilidade de deflagração.

Estes produtos químicos conferem melhores características de formação de grão, melhorando propriedades mecânicas, sensibilidade de choque e estabilidade química. Vários tipos de estabilizadores são ainda utilizados como agentes anti-envelhecimento em propulsores de base dupla.

Os tipos de estabilizadores mais comuns são: difenilamina (DPA), nitrodifenilamina (NDPA), ethyl centralite (EC) e methyl centralite (CII) (Chovancová, 2006).

## 2.2. Efeito do Estabilizador na Degradação Química do Propergol

Segundo Bohn (2001), a decomposição dos propergóis de base simples é assumida como sendo regida pela rotura das ligações dos grupos O-NO<sub>2</sub>, libertando NO<sub>2</sub> e HNO<sub>3</sub>. Posteriormente, estes radicais reagem com a NC promovendo a aceleração do processo de decomposição química. Este evento é conhecido como decomposição autocatalítica<sup>1</sup>, sendo responsável pela degradação do propergol ao longo do período de armazenamento. De modo a evitar este tipo de fenómeno, são adicionados estabilizadores que impedem a decomposição da NC por ligação química com os produtos da sua reação autocatalítica (Bohn e Volk, 1992).

A difenilamina (DPA) é um dos estabilizadores mais usados na composição de propergóis, que através da reação com NO<sub>2</sub> forma produtos que têm efeito estabilizante, são considerados estabilizadores secundários, sendo os mais importantes NNODPA, 2NO<sub>2</sub>DPA e 4NO<sub>2</sub>DPA (Bohn, 2001).

Bohn (2001) considera que o consumo da difenilamina é o factor chave para a determinação do período de serviço em segurança de um propergol com NC, sendo este período de serviço considerado como o tempo de vida em que o propergol com NC não entra em auto ignição, durante o qual as propriedades funcionais do produto se mantêm dentro dos limites de tolerância.

---

<sup>1</sup> A reação autocatalítica pressupõe a participação dos produtos da reação, na aceleração do processo de decomposição e consequentemente o aumento da velocidade de reação.



### 2.3. Normas para Avaliação da Estabilidade de Propergóis

É extremamente necessário a existência de normas para que se estabeleça uma base de entendimento comum, de avaliação e interpretação de resultados.

As normas mais seguidas na avaliação da estabilidade de propergóis para fins militares são as normas STANAG, adotadas pelos países que integram a NATO, as normas MIL<sup>2</sup>, adotadas pelos Estados Unidos da América e outras menos seguidas como a norma adotada pela Sérvia, SORS 8069/91<sup>3</sup>. Em Portugal, a avaliação da estabilidade de propergóis pelas Forças Armadas, rege-se pela norma NATO - STANAG 4582, segundo o Despacho n.º 4735/2009 do Diário da República<sup>4</sup>.

#### NATO - STANAG 4582 (2004)

Esta norma tem como principal objetivo padronizar os procedimentos de teste de estabilidade de propergóis de base simples, dupla e tripla, através de uso de *Heat Flow Calorimeter* (HFC) e do respetivo limite de fluxo de calor libertado.

A norma refere uma tabela, calculada com base em equações cinéticas, que determina o tempo de ensaio de HFC a realizar (para um propergol com  $E=120$  KJ/mol), dependendo da temperatura selecionada, entre 60 °C e 90 °C. Indica ainda o limite de fluxo de calor ( $P$  [ $\mu$ W/g]), que não deve ser ultrapassado no ensaio de HFC, de modo a poder garantir a estabilidade do propergol, por um período mínimo de 10 anos à temperatura de 25 °C.

#### NATO - AOP 48 (2009)

Esta norma define um método de teste, para pólvoras com estabilizadores mais comuns como DPA, 2NDPA, EC e AK II. Este método baseia-se na realização do envelhecimento para apenas uma temperatura, entre 50 e 90 °C. O tempo de ensaio é descrito através da tabela 2.2, que se baseia nos modelos matemáticos apresentados na norma STANAG 4582.

---

<sup>2</sup> Normas Militares Americanas, definidas pelo departamento de defesa dos Estados Unidos da América (2010).

<sup>3</sup> SORS 8069/91, Norma nacional do estado da Sérvia (Grbovic,2006 apud Jelisavac, 2010).

<sup>4</sup> STANAG 4582, JAS (1ª - Edição): «Explosives, Nitrocellulose Based Propellants, Stability Procedure and Requirements Using Heat Flow Calorimetry».

**Tabela 2.1** - Tempo de ensaio de castigo térmico (adaptado de STANAG 4582, 2004).

Temperatura [°C]	Tempo de Envelhecimento [Dias]	Temperatura [°C]	Tempo de Envelhecimento [Dias]
50	301	70	34,8
55	191	75	19,0
60	123	80	10,6
65	64,9	85	5,98
65,5	60,9	90	3,43

O conteúdo de estabilizador é preferencialmente registado por *High Performance Chromotography* (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 de aceitação neste tipo de procedimento são os seguintes:

1. Máxima decomposição de estabilizador durante o envelhecimento  $\leq$  80%.
2. Mínima decomposição de estabilizador depois de envelhecimento  $\geq$  0,2%

Esta norma funde e substitui os seguintes STANAG: 4117, 4527, 4541 e projeto de STANAG 4542, sendo o seu objetivo de validar os métodos para garantir a validade por um período mínimo de 10 anos, quando armazenados a 25 °C.

### 3. RESUMO BIBLIOGRÁFICO DE ESTUDOS DE ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL DE PROPERGÓIS

#### 3.1. Envelhecimento Artificial de Propergol

O envelhecimento artificial de um propergol é uma forma adequada e eficaz de avaliar o seu tempo de vida. Trata-se de um processo de envelhecimento acelerado, que simula o envelhecimento natural do propergol, é normalmente realizado por aquecimento a temperaturas elevadas, que aceleram os processos de decomposição, havendo uma correspondência entre essas temperaturas, o tempo de vida e o correspondente tempo de envelhecimento natural que o propergol teria sob condições ambientais padrão (Chovancová, 2006).

Segundo Theobald e Tod (2001), em certos tipos de munições, é possível prolongar o período de vida de 10 para 15 anos, apenas mantendo um armazenamento em profundidade.

Almada (1998) efetuou estudos através de técnicas de análise térmica, efetuando alguns testes clássicos<sup>5</sup> e métodos calorimétricos de DTA, DSC e TGA, referindo que os métodos calorimétricos têm algumas desvantagens (Anexo C). Descreveu que antes de efetuar os ensaios a pólvora em grão foi moída num moinho elétrico e depois peneirada num peneiro de 850 µm de malha, de modo a ser analisada de forma uniforme, aumentando assim a fiabilidade dos resultados através do refinamento de grão do material.

Andrade et al. (2007) realizaram estudos de envelhecimento em propergóis de base dupla, de modo isotérmico, fixando temperaturas a 60, 70 e 80 °C por períodos de tempo entre 24 e 48 horas, de amostras com 20 g de massa, colocadas em tubos de ensaio de vidro, com 1,5 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento. Os tubos foram fechados e colocados em blocos de envelhecimento previamente aquecidos e estabilizados nas temperaturas previamente citadas. Durante o período de envelhecimento foram sendo retiradas amostras relativas a cada temperatura, as quais foram, então, acondicionadas em

---

<sup>5</sup> Testes clássicos de avaliação de estabilidade térmica e química encontram-se descritos no Anexo C.

frascos de vidro, selados e armazenados num dessecador para posterior quantificação da concentração de estabilizador remanescente.

De acordo com Bohn (1994), a decomposição térmica de um material energético pode ser descrita segundo uma equação baseada nos parâmetros cinéticos que permite descrever a diminuição de estabilizador contido num propergol e o consumo de estabilizadores como, DPA, 2NDPA, AK II e EC. Segundo o mesmo autor, para uma reação de primeira ordem, a decomposição térmica do estabilizador pode ser representada pela seguinte expressão:

$$S(t, T) = S(0) \cdot \exp[-k(T) \cdot t] \quad (3.1)$$

Onde  $S(0)$  trata-se da concentração inicial de estabilizador (após a produção do propergól),  $t$  [s] o tempo em cada instante de ensaio,  $T$  a temperatura a que o ensaio é submetido e  $k(T)$  depende da taxa de reação, dada pela equação de *Arrhenius*:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Onde:

$k$  - Constante da taxa de reação [kJ/mol];

$A$  - Fator pré-exponencial e representa a frequência de colisões, [1/s];

$E$  - Energia de ativação, [kJ/mol];

$R$  - Constante universal dos gases perfeitos, [ $R=8,314$  J/mol.K];

$T$  - Temperatura absoluta a que ocorre a reação [K].

A constante da taxa de reação é diretamente proporcional a  $A$ , por consequência, à frequência de colisões. O sinal negativo associado ao expoente de  $E/RT$  implica que, a constante  $k$  diminui com o aumento de  $E$ , aumenta com a temperatura.

Através da equação 3.3 é possível obter o tempo (em dias) que é necessário submeter um propergol, a uma determinada temperatura, para degradar uma determinada percentagem de estabilizador:

$$ty_s = \frac{1}{k(T)} \ln\left(\frac{1}{y_s}\right) \quad (3.3)$$

Sendo  $y_s$  obtido por:

$$y_s = \frac{S_{\text{limit}}}{S(0)} = \frac{S(ty_s(T))}{S(0)} \quad (3.4)$$

Em que  $S_{\text{limit}}$  representa a percentagem limite de estabilizador presente na totalidade do propergol que se pretende simular na decomposição.

Em 1992, Bohn e Volk, tendo por base a equação 3.1, construíram um gráfico (Figura 3.1) com a previsão da diminuição de estabilizador 2NDPA para o propergol RLC 470/6A sob temperaturas de armazenamento entre 60 °C e 90 °C.

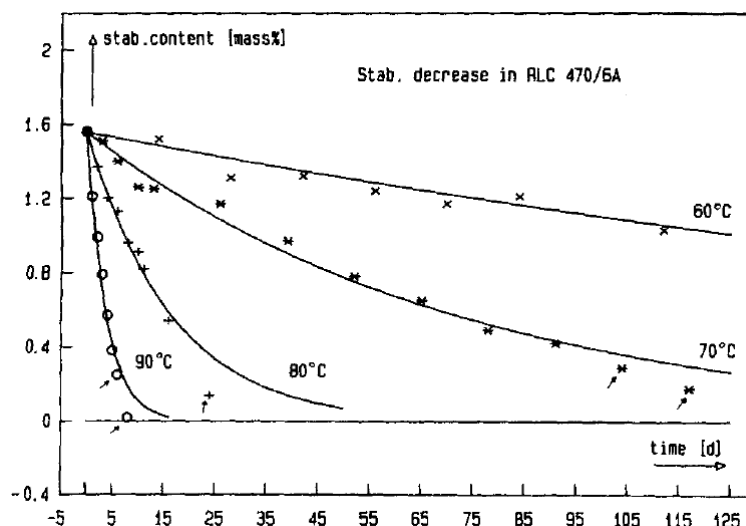


Figura 3.1 - Previsão da diminuição de estabilizador 2NDPA (Bohn e Volk, 1992).

No mesmo estudo, Bohn e Volk (1992), apresentaram ainda uma aplicação da equação (3.3), para determinar o tempo de vida do propergol, baseado na decomposição de 50% de estabilizador<sup>6</sup>, relativamente a um propergol de base dupla RLC 470/6A, cujos parâmetros cinéticos aplicados foram:  $E=144,8$  kJ/mol e  $A=1,905 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ .

Tabela 3.1 mostra a quantidade de estabilizador determinada de modo experimental por aplicação de castigos térmicos a diferentes temperaturas. Através dos parâmetros cinéticos atrás referidos, obtiveram os valores de  $k_s$  para as temperaturas de armazenamento estudadas:  $k_s(60)= 3,77\text{E-}08$  [1/s],  $k_s(70)= 1,73\text{E-}07$  [1/s],  $k_s(80)= 7,27\text{E-}07$  [1/s] e  $k_s(90)= 2,83\text{E-}06$  [1/s].

<sup>6</sup> Como regra, 50% do teor original ou do teor medido após o fabrico do propulsor é tomado como o valor de limitação.

**Tabela 3.1** - Tempo de decomposição do estabilizador 2NDPA (Bohn e Volk, 1992).

T [ °C]	$t_{1/2}(T) = \ln 2/ks (T)$	
	[d]	[a]
20	266146	(729)
30	37500	(103)
40	5988	(16.4)
50	1071	(2.9)
60	212.5	(0.58)
70	46.32	
80	11.01	
90	2.83	

Arrhenius-extrapol.  
 $ks (T) \approx 1.905 \cdot 10^{15} \exp$   
 $(-144.8 \text{ kJ/mol/R/T})$

Com base nestes resultados eles verificaram que a previsão do tempo de vida do propergol em função da temperatura é influenciada pelos valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial.

Bohn (2009) efetuou um estudo de previsão de vida de propergol de base simples (NC), com o objetivo de determinar o estabilizador (DPA e AK II) mais eficiente, realizando os ensaios com ambos e às mesmas condições. Verificou que a difenilamina reage muito mais rápido que a acardite II, prevendo um aumento de 5 anos de vida (33,3%) em relação à DPA, sendo actualmente (2009) considerado o melhor estabilizador para estes propergóis de base simples.

Sovizi et al. (2009) realizaram ensaios de análise térmica, aplicando técnicas de calorimetria de varrimento diferencial (DSC), termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial simultânea (DTA) para estudar a influência do tamanho de grão na degradação da nitrocelulose. Os resultados alcançados revelam que a degradação térmica ocorre na gama de 190 °C a 210 °C. A análise dos resultados de DSC, TG e DTA indicaram que o tamanho da nitrocelulose afeta a estabilidade térmica e que a temperatura de decomposição decresce com o tamanho da partícula de pólvora.

Os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos de Kissinger e de Ozawa para taxas de aquecimento compreendidas entre 5 e 20 °C/min forneceram os seguintes valores:

**Tabela 3.2** - Parâmetros cinéticos para a nitrocelulose, segundo os métodos de Kissinger e de Ozawa (adaptado de Sovizi et al., 2009).

	Taxa de aquecimento [°C/min]	Método	E [kJ/mol]	A [1/s]
Resultados experimentais	5; 10; 15 e 20	Ozawa	105,15 (±0,3)	2,04E+11 (±0,04)
		Kissinger	102,50 (±0,3)	1,02E+11 (±0,03)

Hocaoglu et al. (1999) realizou um estudo sobre o comportamento da amostra ao longo dos ensaios de envelhecimento térmico e verificou um acentuado aumento de stress, dureza e uma diminuição acentuada nos valores de deformação para todos os propulsores na parte inicial do período de envelhecimento. Em outras fases de envelhecimento, apenas ligeiras alterações foram observadas nas propriedades mecânicas.

Um estudo de Zayed et al. (2012) revelou que a nano-clinoptilolita pode ser considerada um bom estabilizador para propergóis de base dupla, sendo que a melhor percentagem se situa nos 4%. Além disso, a utilização de substâncias inorgânicas estabilizadoras podem resolver o problema da reação de estabilizadores orgânicos com óxido de azoto que gera gases passíveis de formar produtos perigosos e voláteis cancerígenos como as nitrosaminas.

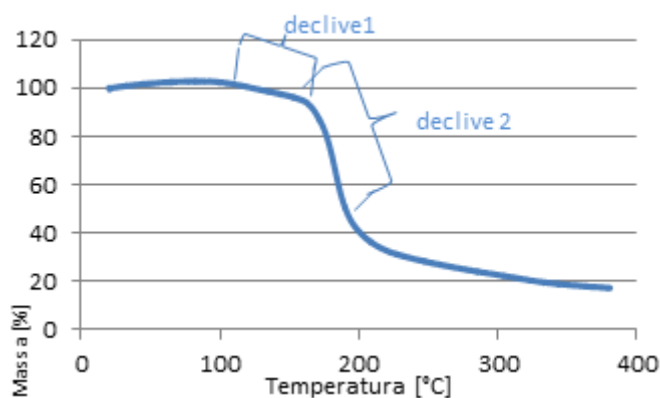
Marques (2013) efectuou estudos de envelhecimento térmico de um propergol de base dupla WC-870, para taxas de aquecimento a 5, 10 e 15 °C/min com amostras de 3mg, e de 1, 2 e 2,5 °C/min com amostras de 1 mg.

**Tabela 3.3** - Parâmetros cinéticos para a nitrocelulose, segundo os métodos de Kissinger e de Ozawa (adaptado de Marques, 2013).

	Taxa de aquecimento [°C/min]	Método	E [kJ/mol]	A [1/s]
Resultados experimentais	5; 10 e 15	Ozawa	407,8	6,95E+45
		Kissinger	400,2	9,80E+44
	1; 2 e 2,5	Ozawa	179,6	4,03E+19
		Kissinger	181,3	6,21E+19

Verificou que apenas os parâmetros cinéticos obtidos para baixas taxas de aquecimento (1, 2 e 2,5 °C/min) e amostras de 1 mg se encontravam dentro dos valores normais para este tipo de propergol, em comparação com outros estudos.

Marques (2013) descreveu que na análise de termogramas TG é perceptível um ligeiro declive inicial de decomposição, correspondente ao “declive 1”, que se inicia acima dos 90 °C e se prolonga até cerca dos 160 °C para taxas entre 1 e 2,5 °C/min (figura 3.2). Este declive, segundo Musanic et al. (2010) e Suceșca et al. (2010) corresponde principalmente à evaporação de nitroglicerina, que se poderá evaporar na totalidade antes do pico de fluxo registado na análise DTA ou DSC, quando utilizadas baixas taxas de aquecimento. O declive 2 corresponde à decomposição da Nitrocelulose. Este segundo declive corresponde à maior parte da decomposição da pólvora (entre 50 a 60% de decomposição da massa inicial).



**Figura 3.2** - Termograma TG para a taxa de aquecimento 1 °C/min (Marques, 2013).



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

O material em estudo é uma pólvora de base dupla WC-870, considerada uma pólvora sem fumo. Esta pólvora é utilizada em munições de armas, nomeadamente as munições M-50, criadas para servir uma arma de artilharia pesada em aeronaves e designada por M61A1/A2 (United States Navy, 2001).

Segundo Almada (1998), uma munição não é mais do que um 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.

A amostra de pólvora foi cedida pela empresa Expal Ordnance, S.A. localizada em Burgos, Espanha. A Tabela 4.1 apresenta a composição química da respetiva pólvora:

**Tabela 4.1** - Composição química, pólvora de base dupla WC-870 (Expal Ordnance, S.A.<sup>7</sup>).

Composição Química - WC 870	%
Nitrocelulose	81,40
Azoto contido na nitrocelulose	13,12
Nitroglicerina	9,60
Difenilamina	1,02
Dibutilftalato	5,00
Nitrato de potássio	0,78
Carbonato de cálcio	0,18
Dióxido de estanho	0,74
Sulfato de sódio	0,08
Grafite	0,27
Totalidade de voláteis	0,95
Humidade e voláteis (2 horas a 100°C)	0,76
Solvente residual	0,19
Poeira e matérias estranhas	0,02

<sup>7</sup> Empresa fornecedora da pólvora WC-870, ordem de despacho datada a 07.02.2013.

O principal composto da pólvora em estudo é a nitrocelulose (81,4%), havendo também uma percentagem significativa de nitroglicerina (9,6%). É importante salientar a quantidade de azoto presente na nitrocelulose (13,12%) e referir que esta substância é utilizada em materiais explosivos num intervalo que varia entre 12,0% e 13,5%. Esta presença adiciona à nitrocelulose estabilidade e uma maior insensibilidade a choques e atritos. No entanto, provoca uma aceleração na decomposição deste grupo quando exposta a raios ultravioletas (UV), afetando a sua estabilidade (Agrawal, 2010). Outros constituintes importantes são o estabilizador, difenilamina (1,02%) e o plastificante, dibutilftalato (5%).

## 4.2. Métodos e Equipamentos

### 4.2.1. Análise Térmica

As técnicas de análise térmica<sup>8</sup> utilizadas no decorrer deste estudo são descritas nos seguintes subcapítulos:

#### 4.2.1.1. TG/TGA

Termogravimetria (TG) ou Análise de Termogravimetria (TGA) é uma técnica de análise térmica que consiste na medição da variação da massa de um material em função do tempo para uma determinada temperatura (processo isotérmico), ou para uma taxa de aquecimento predeterminada (processo não-isotérmico). A técnica de TG consiste na aquisição de dados através de numa balança milimétrica (ordem de mg), colocada no interior de um forno, ligada a um computador através de uma interface, permitindo registar todos os ganhos ou perdas de massa (Ramachandran et al., 2002). A TG permite o estudo das variações de perda de massa, associadas a transformações físicas ou químicas (Agrawal, 2010). A TG é bastante utilizada no estudo dos mecanismos de degradação associados à previsão de tempo de vida em serviço (Flynn, 1989, apud Ramachandran et al., 2002).

#### 4.2.1.2. DSC/DTA

A Calorimetria Diferencial de Varrimento, DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), baseia-se na medição da variação da taxa de fluxo de calor entre o material

---

<sup>8</sup> No Anexo B encontram-se enumeradas as diferentes técnicas de análise térmica.

(amostra) e uma referência material, quando submetidos a um mesmo programa de temperatura controlada. É também uma técnica alternativa para a determinação as temperaturas da fase em transições como ponto de fusão ou evaporação, início da solidificação ou recristalização (Höhne et al., 2003 apud Klancnik et al., 2010).

No DSC, a amostra e a referência são colocadas em dois fornos a uma determinada taxa de aquecimento, a temperatura dos dois é monitorizada, não sendo possível que a amostra esteja a uma temperatura diferente da amostra de referência. Em suma, sempre que a temperatura da amostra é diferente da amostra de referência, o equipamento reduz o fornecimento de calor a uma das células e adiciona à outra, de modo a manter a diferença de temperatura nula. A diferença de energia necessária para manter a ocorrência deste processo de equilíbrio, é registada em função do tempo (Liberato, 2007).

A Análise Térmica Diferencial, DTA (*Differential Thermal Analyser*), é uma técnica semelhante à técnica de DSC, em que o aparelho avalia a diferença de temperatura entre a amostra e a referência através de termopares, sendo que ambas as amostras são aquecidas pelo mesmo forno. A diferença de temperatura é convertida, por calibração prévia, num fluxo de calor. Contrariamente à técnica de DSC em que o fluxo de calor é obtido diretamente do aquecimento da amostra (Ramachadran et al., 2002).

De acordo com Ramachadran et al. (2002), a grande maioria dos instrumentos de DTA são baseados no princípio de Boersma, em que apenas os cadinhos estão em contato com os termopares. A configuração do DTA de Boersma, pode ser considerado o elo entre a técnica DTA e DSC.

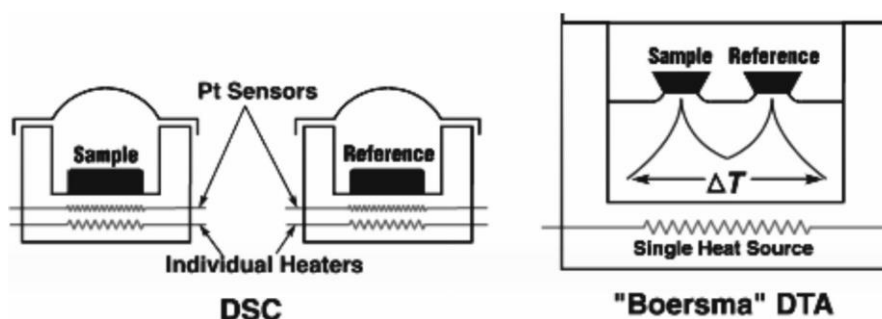


Figura 4.1 - Esquema de um aparelho DSC e de um modelo (Boersma) DTA (Klancnik et al., 2010).

#### 4.2.2. Métodos de Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Segundo Brown et al. (2000), quando se obtém dados de confiança através da utilização das técnicas TG, DSC/DTA e se considera como insignificante<sup>9</sup> o ruído aleatório nos dados, estão reunidas as condições para proceder ao tratamento matemático por aplicação de métodos de decomposição térmica.

Importa referir que, de acordo com Flynn (1997), Brown e Galwey (2002) mencionaram que o mesmo estudo feito por diferentes investigadores pode originar resultados com variações fora do aceitável. Podendo estar na base de uma inconsciente definição de vários termos, como a definição da amplitude do espaço amostral em função das aplicações pretendidas ou simples aproximações de cálculo.

##### 4.2.2.1. Taxa de Reação Associada à Decomposição Térmica

A taxa da reação é influenciada pelo valor da energia de ativação (E) 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 necessária energia de ativação, entrando em reação (Akhavan, 2004).

Agrawal (2010) menciona que a taxa de reação aumenta em função do decréscimo do tamanho das partículas, devido a iniciarem mais facilmente a ignição devido ao maior contato entre combustível e partículas.

O aumento de temperatura provoca também um aumento da agitação molecular, conseqüentemente um maior número de colisões (Chaves, 1999 apud Marques, 2013). A taxa de reação aumenta de forma exponencial como o aumento da temperatura, como se pode verificar na equação 4.1, conhecida por equação de *Arrhenius* (Ramachadran et al., 2002):

$$k = A. \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.1)$$

##### 4.2.2.2. Métodos de Determinação da Energia de Ativação e do Fator Pré-Exponencial

Brown et al. (2000), relacionaram os parâmetros de *Arrhenius* (energia de ativação (E) e o fator pré-exponencial (A)) com o modelo de reação  $f(\alpha)$ , também conhecido por função de conversão, dado pela equação 4.2:

---

<sup>9</sup> Considera-se que, ruído insignificante é aquele que não tem influência direta nos resultados, mas que quando eliminado simplifica a análise do termograma.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4.2)$$

Para aquecimento a taxa constante,  $\beta = dT/dt$ , podendo  $d\alpha/dt$  ser substituído na equação 4.2 por  $\beta d\alpha/dT$ .

Chiang (2007), demonstra também que  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ . Em que  $n$  é a ordem de reação, obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \left[ A \cdot \frac{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{\beta} \right] dT \quad (4.3)$$

Onde  $\beta$  é a taxa de aquecimento e  $\alpha(t)$  representa o grau de conversão instantâneo, sendo este parâmetro obtido através da equação 4.4:

$$\alpha(t) = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (4.4)$$

Onde:

$m_i$  – Massa inicial [g]

$m_t$  – Massa no instante  $t$  [g]

$m_f$  – Massa final [g]

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos são propostos diferentes métodos. Neste estudo são usados os métodos de Ozawa e de Kissinger.

### Método de Ozawa

O método de Ozawa para determinação dos parâmetros cinéticos é baseado na temperatura de pico ( $T_p$ ) registada nos termogramas de DSC ou DTA a diferentes taxas de aquecimento ( $\beta = dT/dt$ ) na gama de temperatura que permite a decomposição total da amostra (Ozawa, 1965).

Segundo Zelic et al. (2007), a energia de ativação é determinada sem que um modelo de reação seja escolhido, através da utilização da aproximação linear de Doyle. Sendo a equação da cinética da reação para o modelo de Ozawa dada pela equação 4.5:

$$\log(\beta) \cong -0,4567 \left(\frac{E}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T_{mp}}\right) \quad (4.5)$$

É possível a partir da determinação do declive da curva, que tem como ordenada o logaritmo da taxa de aquecimento média,  $\log(\beta)$  e o inverso da temperatura de pico médio,  $1/T_{pm}$ , no eixo das abcissas. O declive alcançado permite a determinação da energia de ativação (E).

### Método de Kissinger

No método de Kissinger, tal como no método Ozawa, assume-se que a temperatura de pico obtida por DTA é também a temperatura em que a reação é máxima (Henderson, 1979). Sendo que a maior taxa de reação ocorre quando a derivada da equação é zero, obtendo-se o valor da energia de ativação (E) pela equação 4.6, que traduz o declive entre os valores de  $\ln(\beta/T_{mp}^2)$  e  $1/T_{mp}$  (Kissinger, 1956):

$$\frac{d\left[\ln\left(\frac{\beta}{T_{mp}^2}\right)\right]}{d\left(\frac{1}{T_{mp}}\right)} = -\frac{E}{R} \quad (4.6)$$

À semelhança do método de Ozawa é necessário proceder à obtenção de vários resultados de  $T_p$  para diferentes taxas de aquecimentos ( $\beta$ ), sendo o cálculo efetuado para os valores médios de  $T_p$  e  $\beta$ .

### Fator Pré-Exponencial

A determinação do fator pré-exponencial para ambos os métodos é obtida pela equação 4.7 (Chaves, 1999 apud Marques, 2013):

$$A = -\left(\frac{\beta.E}{R.T_{mp}^2.f'(\alpha)}\right).e^{\left(\frac{E}{R.T}\right)} \quad (4.7)$$

Sendo  $f'(\alpha)=-1$ , considerando a reação de 1ª ordem.

### 4.2.3. Método HPTLC

A Cromatografia de Camada Fina de Alta Eficiência (HPTLC) é uma forma de Cromatografia em Camada Fina (TLC), que proporciona grande poder de separação quando usado em materiais de revestimento otimizado. Esta técnica promove uma grande eficiência de separação, baixo tempo de análise, utilização de uma pequena quantidade de fase móvel e uma aquisição e processamento de dados muito eficiente (Srivastava, 2011).

HTPLC e HPLC desempenham papéis fundamentais e complementares no mundo científico, sendo uma das características mais evidentes a utilização de fases

reversas na técnica HPLC e de sílica gel não modificada em HPTLC, resultando em cromatografia de partição e de adsorção respetivamente (Andola e Purohit, 2010).

Ao contrário de outros métodos, produz cromatogramas com informação complexa sobre toda a amostra, sendo possível visualizar várias amostras de modo simultâneo, facilitando a comparação entre elas (Andola e Purohit, 2010).

#### 4.2.4. Equipamentos

##### *Rheometric Scientific STA 1500*

Os ensaios de TG e DTA foram realizados com um equipamento *Rheometric Scientific STA 1500* (Figura 4.2), que permite realizar análises simultâneas (STA) de DTA e TG. O equipamento é composto por um forno e uma balança de grande precisão. A haste, que liga à balança dispõe de dois pratos simétricos onde são colocados os dois cadinhos com a amostra. O equipamento pode ser programado para aquecer até 1500°C com taxas de aquecimento que podem variar de 0,2 até 60 °C/min, em passos crescentes de 0,1 °C. Existe também a possibilidade de efetuar aquecimento com uma taxa na gama atrás referida e manter a temperatura atingida de modo constante durante o tempo programado, assim como efetuar este procedimento através de patamares de aquecimento. O equipamento não permite o estudo de arrefecimento.

A balança do equipamento permite medir amostras com massa até 400 mg. O equipamento permite efetuar a análise em atmosfera controlada, para um vasto número de gases, para um determinado caudal.

Para refrigeração do forno, existe um circuito de água fria regulado à pressão de 1 bar. A seleção das condições do ensaio e a aquisição de dados é efetuada através do *software* “Plus V v6.5.5”, sendo a interface de comunicação entre o computador e o forno.

Os resultados de DTA e de TG podem ser influenciados pela dimensão e homogeneidade da amostra, natureza do gás usado e estabilidade de caudal, taxa de aquecimento, superfície de contacto da amostra com o fundo do cadinho e o posicionamento deste no porta-amostras da haste.



Figura 4.2 - Rheometric Scientific STA 1500 (DEM, 2014).

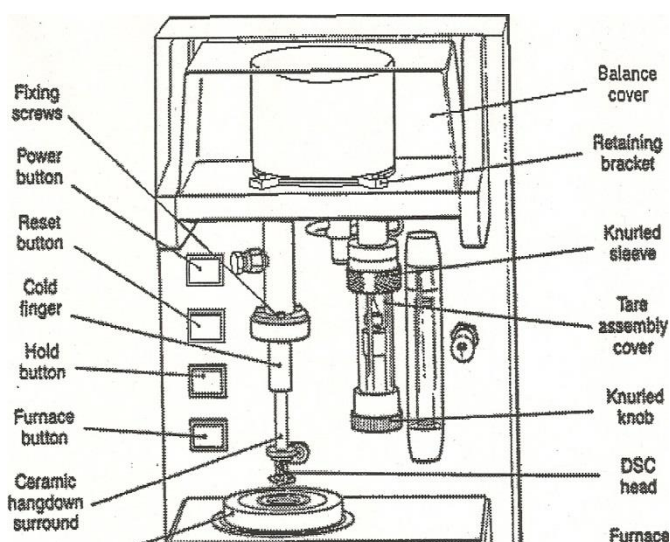


Figura 4.3 - Esquema do Rheometric Scientific STA 1500 (Rheometric Scientific Ltd.,1995).

## CAMAG ADC 2

O equipamento *CAMAG ADC 2* oferece reprodutibilidade, segurança e conveniência para o desenvolvimento das técnicas de placas e folhas de TLC e HPTLC, em formato 20x10 e 10x10 cm.

A fase mais crítica do processo HPTLC é o desenvolvimento do cromatograma. No entanto, através da câmara de revelação automática ADC 2, este processo é automático e reproduzível. A atividade e pré-condicionamento da camada,



saturação da câmara, distância de desenvolvimento e a secagem final são parâmetros facilmente controlados e pré-definidos pelo equipamento.

A introdução de parâmetros e obtenção de resultados é efetuada através do *software Windcats*.

### **4.3. Procedimentos de Ensaio**

#### **4.3.1. Ensaios de Castigo Térmico**

##### **Preparação das amostras**

Este processo decorreu nas instalações do LEDap. Foram preparados vários tubos de ensaio com amostras (com massa<sup>10</sup> compreendida entre 2 e 3), que foram colocados em estágio em estufa e posteriormente retirados semanalmente.

Este processo foi realizado duas vezes, para o estudo de castigo térmico a 74,8 e 90,2 °C, a 36 e 27 dias respetivamente.

##### **Protocolo de ensaio**

O procedimento na execução dos ensaios foi criado de acordo com a experiência dos diferentes utilizadores que foram registando alguns passos importantes para a segurança e o melhor funcionamento do equipamento:

- 1- Ligar a estufa;
- 2- Programar a temperatura pretendida (anexo D) e aguardar que estabilize;
- 3- Inserir os tubos de ensaio no centro da estufa num suporte que permita a sua estabilidade posicional;
- 4- Fechar a porta da estufa e certificar que está bem selada, aguardar e certificar que a temperatura estabilize;
- 5- Periodicamente (3 em 3 dias) confirmar a estabilidade da temperatura;
- 6- De acordo com a data prevista, retirar um tubo de ensaio;
- 7- Repetir o passo nº4 e conseqüentemente os números 5 e 6 as vezes programadas para o estudo em causa;
- 8- Após a remoção do último tubo de ensaio, desligar a estufa;

---

<sup>10</sup> **Mettler AE240** – Balança analítica com capacidade para medir massas entre 0 e 205 g ou 0 e 41 g, consoante a precisão escolhida de 0,1 mg ou 0,01 mg, respetivamente.

### **4.3.2. Ensaios de TG e DTA**

#### **Preparação das amostras – WC-870**

Dado que se trabalha com amostras de dimensões reduzidas (na ordem das mg), é fundamental seguir sempre o mesmo procedimento na preparação da amostra a cada ensaio. Foram usadas pequenas quantidades de amostra de modo a não danificar o equipamento, visto não ser aconselhável o estudo de materiais reativos com amostras superiores a 2 mg devido a perigosidade de existir uma deflagração violenta (Almada, 1998).

Segundo a mesma autora, os grãos de pólvora devem ser triturados e peneirados para uma granulometria por volta dos 850  $\mu\text{m}$ .

As amostras de pólvora foram pesadas na balança analítica, dentro do cadinho. Devido a granulometria das esferas de pólvora, para a obtenção de massas na ordem de 1 ( $\pm 0,10$ ) mg, foi necessário uma conjugação de duas esferas que combinassem o peso pretendido visto cada uma pesar 0,55 ( $\pm 0,30$ ) mg.

Devido à reduzida massa e forma esférica da pólvora, houve alguma dificuldade em manter uma distribuição uniforme da massa no cadinho em todas as amostras. Contudo, procurou-se manter as esferas de pólvora o mais próximas possível entre si e no meio do cadinho, tendo tornado o processo moroso.

#### **Protocolo de ensaio de TG e DTA**

O equipamento *Rheometric Scientific STA 1500* encontra-se instalado no laboratório de termodinâmica do DEM e dada a altura do ano em que foram realizados os ensaios, a temperatura inicial no interior do forno era de  $30 \pm 3$  °C. O procedimento na execução dos ensaios foi criado de acordo com o manual do equipamento e com a experiência dos diferentes utilizadores que foram registando alguns passos importantes para a segurança e o melhor funcionamento do equipamento:

- 1- Ligar a alimentação de água;
- 2- Ligar o forno STA 1500, a interface e o computador.
- 3- Abrir o forno e retirar o cadinho;
- 4- Na balança analítica pesar a massa do cadinho vazio e registar;
- 5- Colocar a massa da amostra no cadinho e registar;

6- Colocar o cadinho no forno, recorrendo ao uso de uma lupa, verificar se está bem assente na base da haste, depois de estabilizar visualizar se está concêntrica com o sistema e fechar;

7- Abrir a válvula de segurança da garrafa de N<sub>2</sub> e regular a pressão para 0,11MPa<sup>11</sup>;

8- Através da válvula de regulação fina no forno, ajustar o fluxo de N<sub>2</sub> de modo a que verifique 58% no visor de fsr (*ful scale deflection*);

9- Verificar que a temperatura no forno se encontra estabilizada;

10- Introduzir os parâmetros do ensaio no programa e dar início ao ensaio<sup>12</sup>;

11- Terminado o ensaio guardar os dados;

12- Fechar a válvula de segurança do gás e deixar arrefecer a temperatura do forno;

14- Quando a temperatura do forno estiver abaixo de 45 °C, abrir e aguardar que a temperatura desça abaixo dos 35 °C e retirar o cadinho;

15- Limpar o cadinho com álcool etílico no seu interior;

16- Como processo alternativo, realizar um ensaio com o cadinho vazio, até temperaturas elevadas (cerca de 1000 °C) para decompor todas as substâncias que possam estar presentes;

17- Caso o forno esteja a temperatura ambiente pode ser agora desligado, tal como a interface e o computador;

18- Desligar o fornecimento de gás da garrafa de N<sub>2</sub> e válvula de segurança.

19- Por fim desligar o fornecimento de água.

Os ficheiros “x.data” foram tratados em Excel<sup>®</sup> para tornar a sua manipulação e análise mais fácil. O *software Plus V* foi usado para explorar alguns pontos dos termogramas.

---

<sup>11</sup> Foi utilizado azoto puro (N<sub>2</sub>), com fluxo de aproximadamente 72 ml/min a uma pressão de 0,11 MPa. O fluxo era mantido constante, no entanto para ensaios de longa duração (com taxa de aquecimento de 0,7 °C/min, em que a duração rondou as 8 horas) verificaram-se oscilações até 5 ml/min.

<sup>12</sup> Foram utilizadas diferentes taxas de aquecimento de 0,7; 1,1 e 1,5 °C/min.

### 4.3.3. Ensaios de HPTLC

Foram submetidas a envelhecimento térmico artificial as seguintes amostras de propergol:

**Tabela 4.2** - Amostras submetidas a castigo térmico (Lote 1 a 74,894 °C e Lote 2 a 90,154 °C).

LOTE	T [°C]	Duração [h]
Loriginal <sup>13</sup>	-	-
L1t07	90,2	168
L1t14	90,2	336
L1t21	90,2	504
L1t27	90,2	648

LOTE	T [°C]	Duração [h]
L2t08	74,9	192
L2t15	74,9	360
L2t21	74,9	504
L2t28	74,9	672
L2t36	74,9	864

Das 10 amostras de 2 a 3 g foram retiradas 20 amostras de 800 mg, de modo a realizar dois ensaios de HPTLC para cada temperatura de envelhecimento.

Os materiais e reagentes utilizados na técnica HPTLC são apresentados na seguinte tabela:

**Tabela 4.3** - Materiais e reagentes utilizados nos ensaios de HPTLC.

<b>Materiais</b>	Placas de vidro 20x10 cm
	Sílica Gel 60 F 254
<b>Reagentes</b>	Diclorometano
	Tolueno
	Padrão de difenilamina

Na preparação das amostras, as amostras de 800 mg, assim como o padrão de difenilamina de 10 mg, foram dissolvidos em 4 ml de diclorometano.

Procedimento de ensaio:

- a) Amostras e amostra padrão são aplicadas na placa;
- b) Eluição da placa (com tolueno) no ADC 2;
- c) Scanner da placa e recolha de imagem;
- d) Quantificação com recurso ao *Wincats*.

<sup>13</sup> Devido a um erro de fornecimento da pólvora, este valor não foi credível. Deste modo utilizaram-se os valores do mesmo lote original que Marques (2013) estudou.

## 5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Com base no modelo de Bohn, descrito no terceiro capítulo, segue-se o estudo de previsão do tempo de vida de uma pólvora esférica de base dupla WC-870. Este modelo é baseado nos parâmetros cinéticos da referida pólvora, energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (A), sendo obtidos pela análise dos termogramas adquiridos por análise térmica, termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varrimento (DTA). Todos os termogramas decorreram desde a temperatura ambiente até aos 300 °C. No entanto, devido às oscilações iniciais, os estudos foram realizados após ocorrer estabilidade.

Para efeitos de validação do estudo referido no anterior parágrafo, são efetuadas análises experimentais pela técnica de HPTLC para a determinação da perda do estabilizador da pólvora, após estar sujeita a castigo isotérmico. São efetuadas simulações através de modelos matemáticos da cinética de degradação para definir os parâmetros cinéticos ideais e realizar uma comparação com os alcançados através da análise térmica.

### 5.1. Análise de Termogramas

Através da potencialidade do equipamento, *Simultaneous Thermal Analysis* (STA), os ensaios de TG e DTA foram realizados em simultâneo para a determinação do comportamento da perda de massa, energia de ativação e fator pré-exponencial.

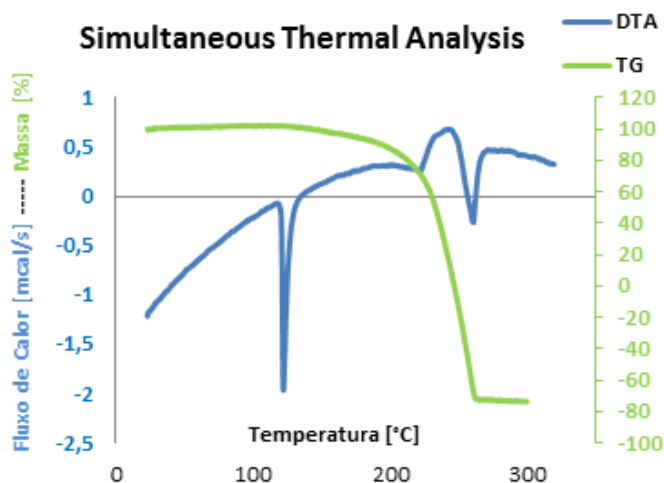


Figura 5.1 - STA – Ácido pícrico (DEM, 24.07.2014).

A figura 5.1 descreve a representação do primeiro ensaio efetuado, a substância analisada foi ácido pícrico. O ensaio foi programado a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, tendo-se verificado uma taxa real de 9,88 °C/min, representando por isso um desvio de resultados.

### Análise térmica diferencial - DTA

No ensaio de DTA verificou-se um pico máximo de fluxo aos 122,3 °C verificando deste modo o seu ponto de fusão (122,5 °C), o outro pico, aos 271,9 °C, não verifica a condição de ponto de explosão, aproximadamente aos 300 °C.

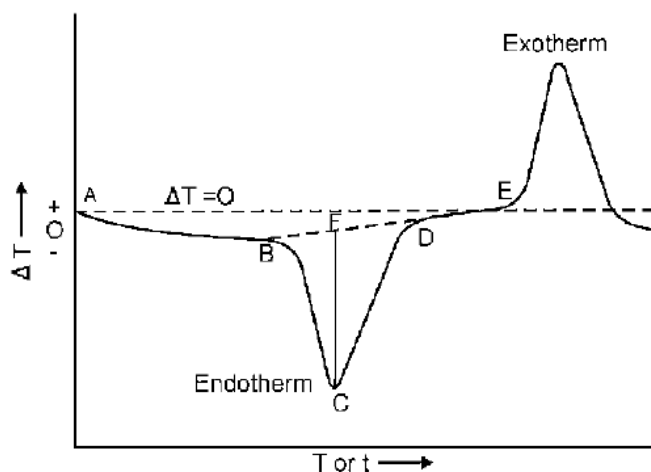


Figura 5.2 - Típico termograma de DSC/DTA (Agrawal, 2010).

Analisando a figura 5.2 é possível verificar que o ponto de fusão e ebulição do ácido pícrico estão a comporta-se de modo errado, como picos endotérmicos, enquanto ocorrem reações de violenta libertação de energia, ou seja, reações exotérmicas.

### Termogravimetria - TG

No estudo de TG foram pesadas cerca de 1,5 mg de substância, sendo o valor introduzido no software. Após análise do termograma verificou-se que este apresenta menos 74,3% de perda de massa, concluindo-se que foi introduzido inicialmente mais de 2,615 g de amostra no cadinho. Verificou-se também que o pico de ebulição registado em DTA descreve concordância com a análise em termogravimetria.

Deste modo e devido às inúmeras divergências de resultados, foi possível proceder à análise da pólvora de base dupla WC-870 de um modo ainda mais prudente e

rigor de análise. A utilização do equipamento (cf. 4.2.4) foi precedida do estudo e devida calibração antes e após o ensaio de 24.07.2014 de modo a tentar retificar estas divergências apresentadas (anexo A).

### 5.1.1. Comportamento da Pólvora de Base Dupla

O termograma de TG (figura 5.3) apresenta com clareza a perda de massa ocorrida entre os 50 e os 280 °C para quatro taxas de aquecimento, três delas próximas e equidistantes e uma fora do padrão para se estudar outros comportamentos.

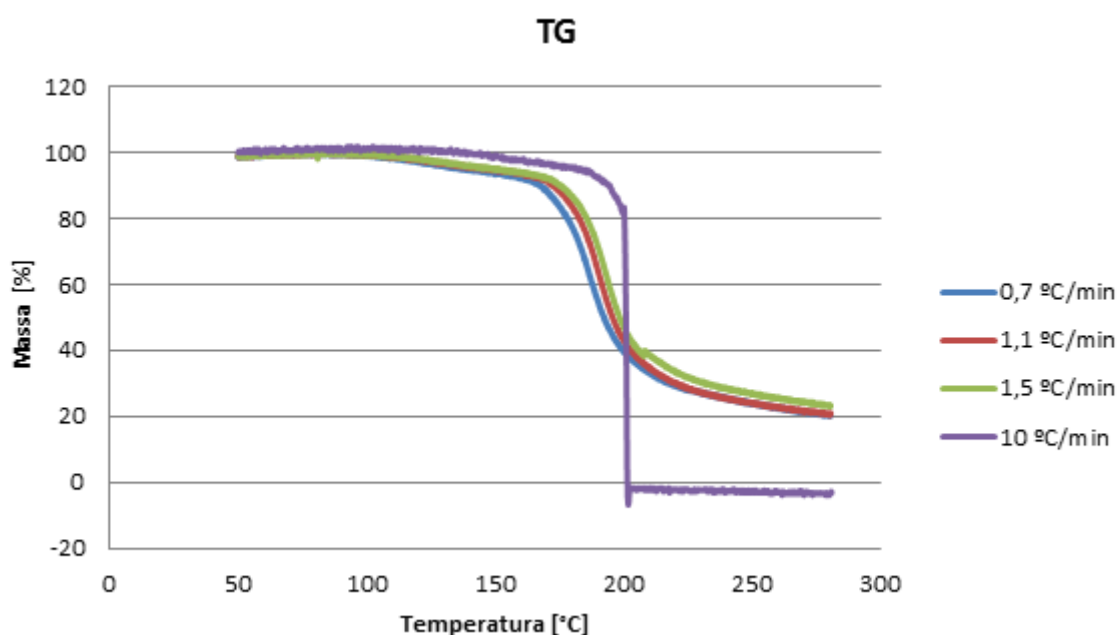


Figura 5.3 - Sobreposição de 4 ensaios TG a taxas de aquecimento diferentes.

A temperatura a que ocorre a decomposição que corresponde ao pico de deflagração do DTA acontece para valores mais altos quando usadas taxas de aquecimento mais elevadas.

A realização de um ensaio a 10 °C/min, taxa elevada relativamente ao estudo em causa, demonstra em pleno o impulso gerado pela violência da reação da forte degradação de massa provocando irregularidades no início e fim da reação, correspondente ao pico exotérmico. Até à temperatura de sensivelmente 100 °C, não se regista perda de massa considerável.

As perdas de massa registam uma suave perda no intervalo de temperatura de 100 °C até ao início da reação de deflagração. Este valor de perda de massa corresponde à

evaporação da Nitroglicerina (NG) presente na composição em 9,6% e há decomposição da Nitrocelulose (NC) (81.4%), como afirmam Musanic et al. (2010).

Musanic et al. (2010) e Suceška et al. (2010) referem que a maior perda de massa é registada para taxas de aquecimento mais baixas, devido ao maior tempo que o propergol está exposto à temperatura, provocando uma maior evaporação da NG. No ensaio com uma taxa a 10 °C/min não é observada essa tendência. Nesse ensaio, a amostra não foi pesada, no entanto, sabendo que a massa de cada esfera é de 0,55 ( $\pm$  0,30) mg (cf.4.3.2) e tendo sido colocadas duas, definiu-se uma massa de 1mg, verificando-se uma perda de massa de 108%, deste modo é notório que a amostra tinha um valor superior a 1,08 mg, devido a existem sempre resíduos. No entanto, a taxa mais baixa representar-se como a mais degradada de acordo com o teóricamente espetável.

**Tabela 5.1** - Percentagem de massa por decompor aos 280 °C para diferentes taxas de aquecimento.

Taxa de aquecimento [°C/min]	Nº de ensaio	Percentagem de massa por decompor à T=280 °C [%]	Percentagem média da massa por decompor à T=280 °C [%]
0,7	1	19,05	19,98
	2	17,20	
	3	23,70	
1,1	1	20,60	20,12
	2	17,37	
	3	22,39	
1,5	1	18,31	22,66
	2	23,92	
	3	25,76	

Musanic et al. (2010) confirma que para taxas de aquecimento elevadas não há tempo suficiente para a evaporação de uma quantidade substancial de NG, pelo que a quantidade de NG restante irá assim contribuir para um maior pico exotérmico registado no termograma de DTA, na figura seguinte:



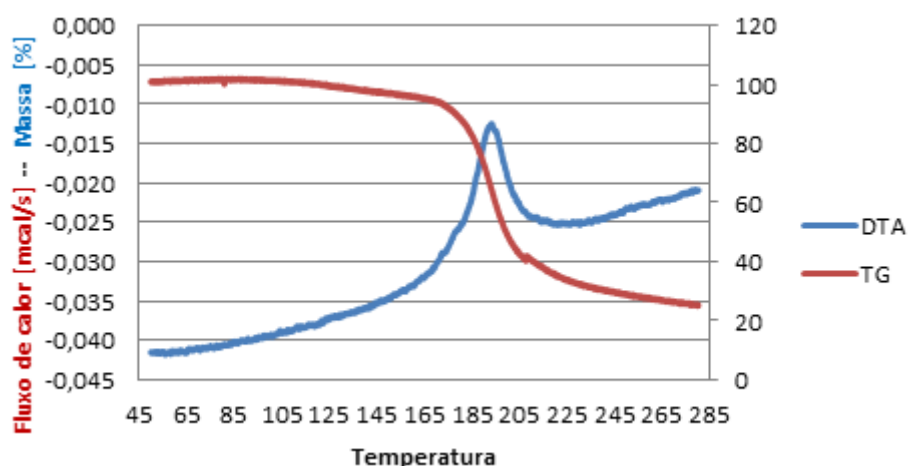


Figura 5.4 - Sobreposição de TG e DTA à taxa de 1,5 °C/min.

A figura 5.4 mostra em maior detalhe, para a taxa de aquecimento de 1,5 °C/min, a gama de temperatura onde ocorre a reação exotérmica. Sendo uma taxa considerada baixa a perda de massa torna-se suave em comparação a uma taxa elevada como se verifica na figura 5.3. É visível a oscilação no termograma de DTA correspondente ao início da reação exotérmica ser coincidente com a oscilação no termograma TG. Nem sempre se verifica coincidência de uma reação endotérmica ou exotérmica do comportamento de DTA e TG como demonstra a figura 5.1. Verifica-se que tem um comportamento TG diferente em reação de fusão e em reação de ebulição.

No termograma representado na figura 5.4, pode-se verificar que a termogravimetria apresenta uma oscilação por volta dos 80 e 210 °C, estas variações se devem a uma oscilação de fluxo de gás. É perceptível os diferentes declives que Marques (2013), Musanic et al (2010) e Sucasca et al (2010) referem e é citado no terceiro capítulo.

Na figura 5.5 e 5.6 compara-se a influência da taxa de aquecimento na temperatura de pico exotérmico e quantidades de energia libertada. Uma vez mais, neste estudo foram utilizadas quatro taxas de temperatura. A análise e comparação de uma taxa desviada (10 °C/min) do estudo tem como fundamento alertar para a interpretação, não só das grandes variações possíveis como da fiabilidade do estudo ser menor à medida que a taxa de aquecimento aumenta.

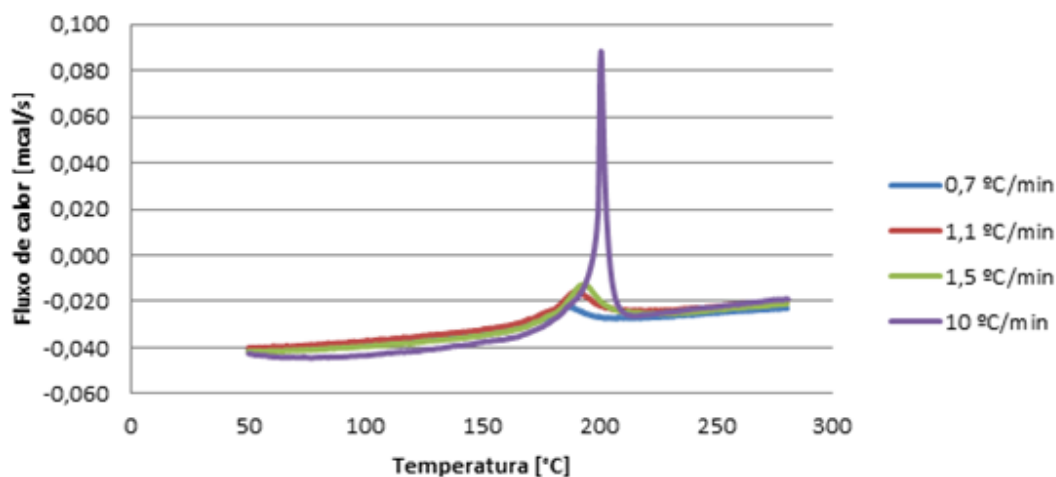


Figura 5.5 - Termograma de DTA para quatro taxas de aquecimento.

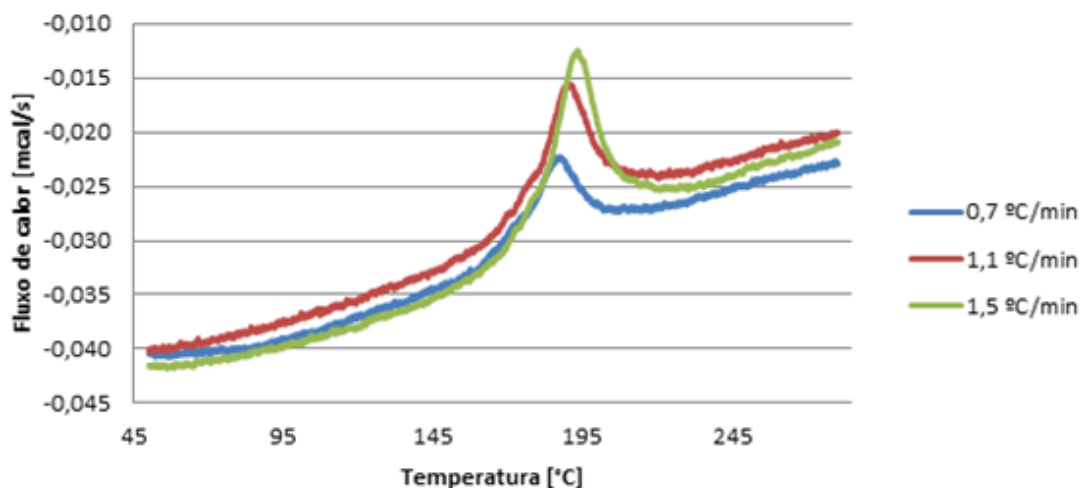
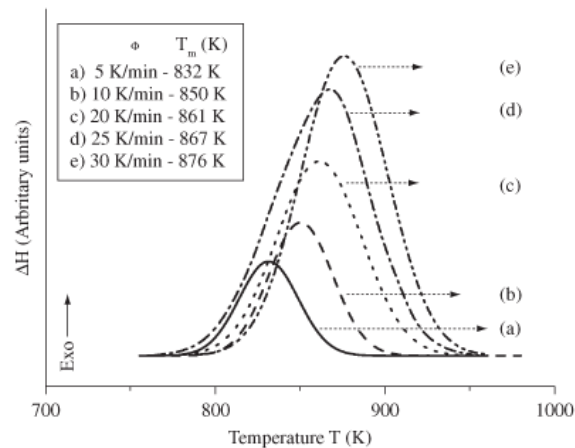


Figura 5.6 - Termograma de DTA para três taxas de aquecimento.

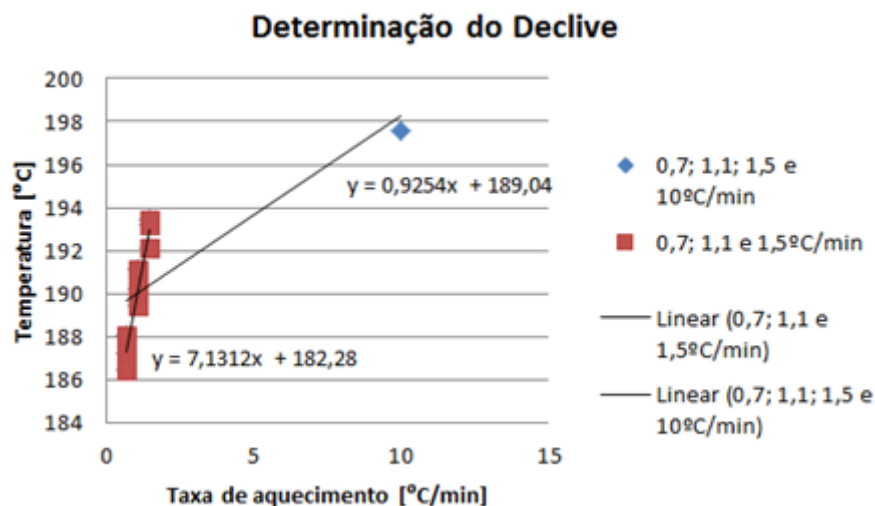
O aumento da taxa de aquecimento faz aumentar a temperatura a que ocorre o pico exotérmico, verificando-se igualmente um aumento do fluxo de calor libertado. O mesmo tipo de resultado foi obtido por Musanic et al. (2010) e Pelá et al. (2008) para o estudo através da técnica de DTA, utilizando diferentes taxas de aquecimento (figura 5.7). Musanic et al. (2010) afirma que a utilização de taxas de aquecimento elevadas, gera um aumento do gradiente de temperatura entre o interior e o exterior da amostra. Esse gradiente poderá fazer com que a reação de toda a massa da amostra só ocorra quando a temperatura exterior for muito elevada, tendo como consequência um aumento de fluxo de calor, influenciando a determinação dos parâmetros cinéticos.



**Figura 5.7** - Análise de picos de fluxo de calor para diferentes taxas de aquecimento (Pelá et al., 2008).

A determinação dos parâmetros cinéticos tem por base os modelos matemáticos de Kissinger e Ozawa. A obtenção da energia de ativação é dependente do valor de um declive respeitante à taxa de aquecimento e às temperaturas de pico. Será abordado no próximo subcapítulo.

A figura 5.8 mostra a influência da taxa de aquecimento na temperatura do pico exotérmico, evidenciando a tendência anteriormente explicitada e a importância do estudo com taxas de aquecimento baixas.



**Figura 5.8** - Temperaturas de pico vs. taxa de aquecimento.

### 5.1.2. Comportamento de Amostras Submetidas a Castigo Térmico por Análise Térmica.

As amostras do segundo lote de ensaios submetidas a castigo isotérmico a 74,89 °C (tabela 4.2), foram submetidas a dois ensaios de TG e DTA. Tendo sido possível verificar a influência que o castigo isotérmico tem sobre a análise térmica.

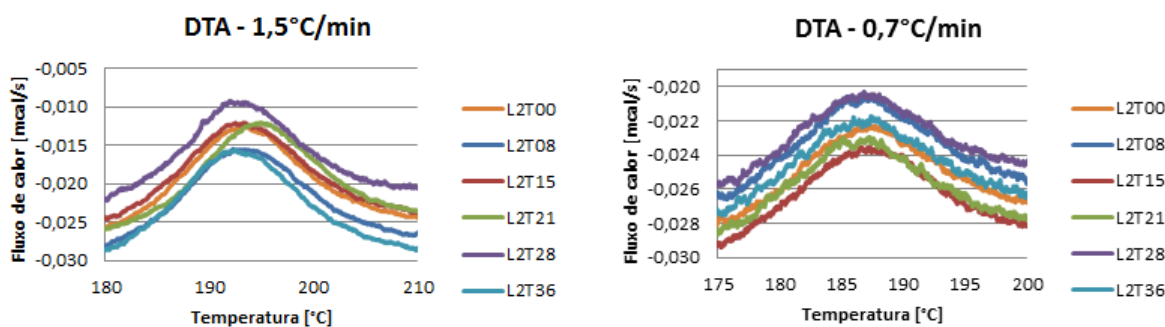


Figura 5.9 - Análises de DTA previamente submetidas a envelhecimento térmico.

De acordo com a figura 5.9, pode-se verificar que tanto o pico de deflagração como a energia libertada não demonstram nenhuma tendência, concluindo que o castigo térmico não tem influência direta na análise térmica por DTA.

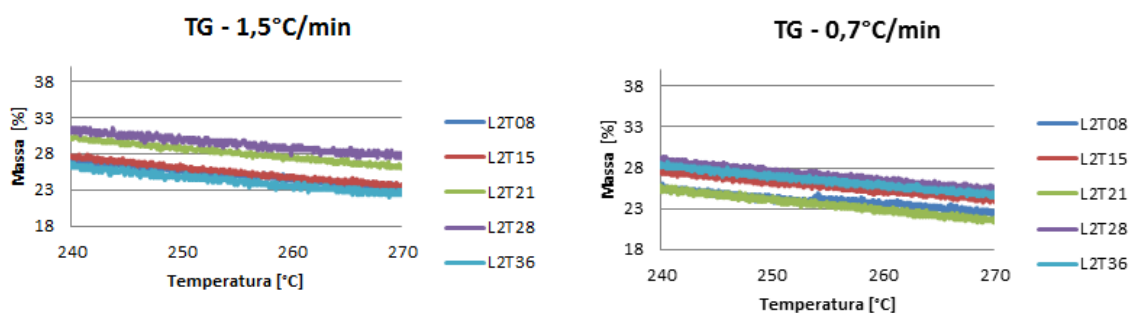


Figura 5.10 - Análises de TG previamente submetidas a envelhecimento térmico.

As análises de termogravimetria para estes parâmetros de castigo térmico não revelaram oscilações nem tendências muito acentuadas como demonstra a figura 5.10, no entanto de acordo com um estudo por espectrofotometria de Almada (1998), sabendo que, em teoria uma amostra submetida a um maior tempo de envelhecimento térmico perde menos massa (anexo C), verifica-se que para a taxa de aquecimento de 1.5 °C/min apenas a amostra de 36 dias não corresponde ao espetável, enquanto para a taxa de 0,7 °C/min se verifica que a amostra com 21 e 36 dias não revela o comportamento de tendência. Estes fatos possivelmente devem-se a pequenos desvios de peso e/ou ao fato de apenas terem sido efetuados dois ensaios para cada uma destas amostras.

## 5.2. Previsão e Validação do Tempo de Vida da Pólvora de Base Dupla WC-870

### 5.2.1. Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos foram aplicados os métodos matemáticos de Kissinger e de Ozawa (cf. 4.2.2.2). Ambos os modelos carecem de um estudo mínimo de três comportamentos de DTA a taxas de aquecimento diferentes, tendo sido efetuados ensaios a taxas de 0,7, 1,1 e 1,5 °C/min para amostras de 1 mg. No entanto, através de uma análise detalhada, taxa de aquecimento vs. tempo, verificou-se que nos registos de STA existe um pequeno desvio nestes valores, mas de uma considerável relevância. Assim, deste modo obteve-se taxas de aquecimento reais de 0,66, 1,04 e 1,42 °C/min.

Os valores da energia de ativação (E) e fator pré-exponencial (A) foram obtidos através do procedimento ilustrado no anexo F. Os valores de temperatura de pico para cada ensaio foram adquiridos pela análise dos termogramas de DTA. Para cada taxa de aquecimento ( $\beta$ ), é apresentada uma média das temperaturas de pico designada por temperatura média de pico ( $T_{pm}$ ), através das quais são calculados os parâmetros cinéticos.

**Tabela 5.2** - Temperaturas de pico e temperatura média de pico obtidas para cada taxa de aquecimento.

$\beta$ [°C/min]	1,5	1,1	0,7
$\beta$ [°C/min]	1,42	1,04	0,66
$T_p$ [°C]	192,16	190,18	187,18
	193,18	189,48	188,04
$T_{pm}$ [°C]	193,41	191,12	186,41
	192,92	190,26	187,21

Ao analisar a tabela 5.2 pode-se verificar que o desvio padrão na temperatura de pico é de 0,83, 0,76 e 0,86 °C para as respetivas taxas de aquecimento de 0,66, 1,04 e 1,42 °C/min.

**Tabela 5.3** - Parâmetros cinéticos alcançados para resultados experimentais e simulados.

	Taxa de aquecimento [°C/min]	Método	E [kJ/mol]	A [1/s]
Resultados experimentais	0,66, 1,04 e 1,42	Ozawa	228,10	1,19E+23
		Kissinger	232,18	3,48E+23
Ozawa		172,61	5,08E+16	
Kissinger		173,82	6,99E+16	
Resultados da simulação				

Da análise das tabelas 5.3 e 5.4 pode-se verificar que os valores alcançados através dos resultados experimentais, tendo por base os valores médios, estão um pouco sobredimensionados relativamente a outros estudos (tabela 5.4), no entanto se calcularmos (de acordo com anexo F) com temperaturas extremas dentro do seu desvio padrão, consegue-se obter resultados dentro da gama de resultados que outros autores alcançaram.

**Tabela 5.4** - Parâmetros cinéticos obtidos de outros estudos semelhantes (Marques, 2013).

	Taxa de aquecimento [°C/min]	Método	E [kJ/mol]	A [1/s]
Resultados experimentais	5, 10 e 15	Ozawa	407,8	6,95E+45
		Kissinger	400,2	9,80E+44
	1, 2 e 2,5	Ozawa	179,6	4,03E+19
		Kissinger	181,3	6,21E+19
Yi et al (2010)	5, 10, 15 e 20	Kissinger	193,9	2,46E+19
		Ozawa Flynn Wall	192,0	-
Bohn (1992)	-	-	144,8	2,00E+15
Matecic (2010)	Baixas	Ozawa	142,0	-
	Altas		173,0	-
Andrade et al. (2007)	-	-	122,0	8,46E+11

### 5.2.2. Previsão da Decomposição do Estabilizador

Através aplicação do método apresentado por Bohn e Volk (1992) é possível determinar a previsão da decomposição do estabilizador DPA presente no propergol WC-870. A representação gráfica dessa decomposição é apresentada na figura seguinte, através

de curvas correspondentes a quatro temperaturas de armazenamento diferentes. Estas curvas de decomposição foram obtidas recorrendo aos parâmetros cinéticos obtidos para a taxa de aquecimento 0,66, 1,04 e 1,42 °C/min., através do método Ozawa (resultados experimentais:  $E=228,10$  [kJ/mol],  $A=1,19E+23$  [1/s], e resultados simulados:  $E=172,61$  [kJ/mol],  $A=5,08E+16$  [1/s]). São ainda apresentados no mesmo gráfico os pontos experimentais de concentração de DPA, obtidos por HPTLC, após envelhecimento em estufa a 74,8 °C e 90,2 °C (Anexo E). Os resultados da análise de HPTLC (cf. 4.3.3), encontram-se também presente na tabela 5.5.

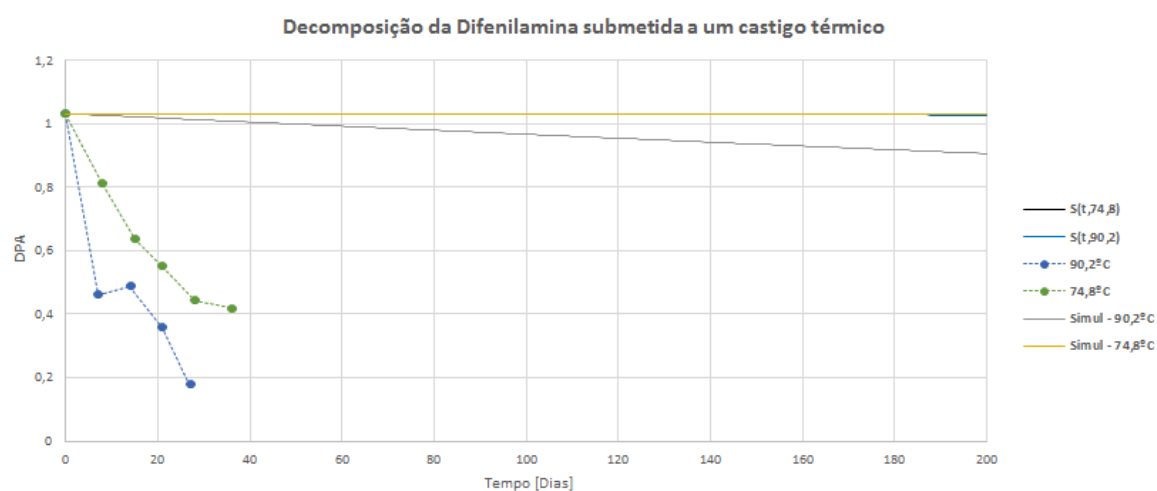


Figura 5.11 - Previsão da decomposição de difenilamina.

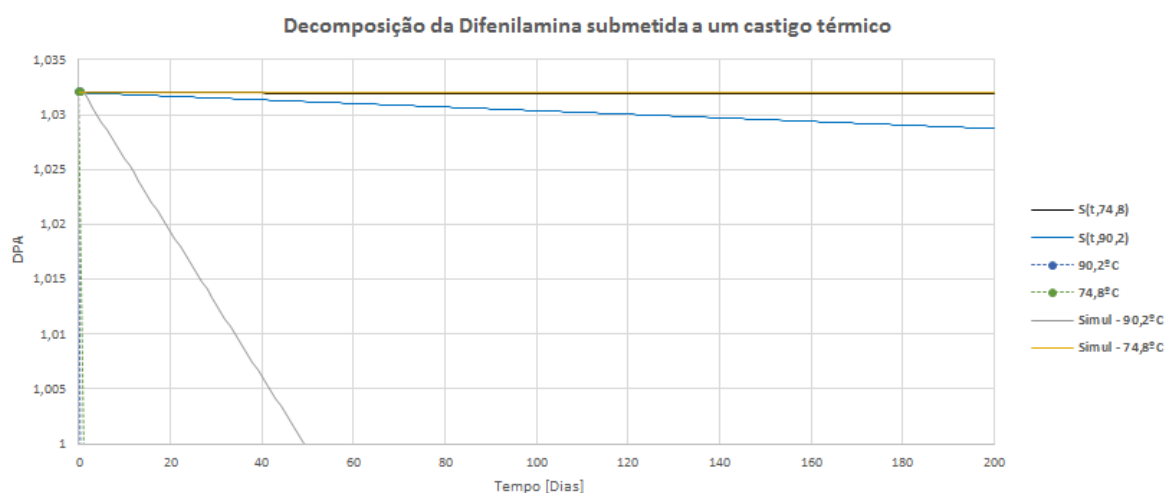


Figura 5.12 - Previsão da decomposição de difenilamina (Zoom).

Quando sobrepostos os resultados de HPTLC com as previsões teóricas (figura 5.11), verifica-se que os pontos experimentais não coincidem com as curvas de previsão a 74,8 e 90,2 °C, encontrando-se extremamente afastados. Tal significa que os parâmetros

cinéticos obtidos para as taxas de 0,66, 1,04 e 1,42 °C/min, não serão os mais corretos para aplicação no modelo de Bohn. De acordo com os dados da simulação presente, efeito de sensibilidade, apenas a previsão de 90,2 °C demonstra uma ligeira tendência de decaimento, a 74,8 °C, praticamente não demonstra tendência. A análise da figura 5.12 permite visualizar que apenas para 90,2 °C é visível uma pequena tendência, à temperatura de 74,8 °C não se verifica alteração, encontrando-se sobreposto o ensaio e o resultado da simulação.

A aplicação matemática da cinética de degradação térmica (anexo G) é relativamente próxima do modelo de simulação, obtendo declives com uma diferença de 1,4%, -9614 e -9481,9 respetivamente.

**Tabela 5.5** - Amostras submetidas a castigo térmico (Lote 1 a 90,2 °C e Lote 2 a 74,8 °C).

Lote	°C	Horas	Dias	% DPA
L original		0	0	1,032
L1T07	90,2	168	7	0,461
L1T14	90,2	336	14	0,49
L1T21	90,2	504	21	0,357
L1 T27	90,2	648	27	0,177
L2T08	74,8	192	8	0,81
L2T15	74,8	360	15	0,634
L2T21	74,8	504	21	0,549
L2T28	74,8	672	28	0,441
L2T36	74,8	864	36	0,419

Pela análise dos resultados obtidos por HPTLC, é possível verificar que no envelhecimento a 90,2°C a percentagem de DPA obtida para 336 horas de envelhecimento térmico (0,490%) é superior à percentagem de DPA registada no ensaio para 168 horas (0,461%). Uma vez que a tendência do estabilizador é a sua decomposição de acordo com a progressão do envelhecimento, este valor (0,490%) não assume evidentemente essa tendência. No entanto através da interpretação do trabalho de Bohn (2001), uma explicação para esta maior concentração de DPA é o aparecimento de estabilizadores secundários, adjacentes da reação com os produtos da decomposição da nitrocelulose, dióxido de azoto



(NO<sub>2</sub>) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). No decaimento de percentagem de difenilamina a 74,8 °C revela-se a tendência desejada.

O momento de decomposição de 50% de estabilizador investigado por HPTLC para o envelhecimento a 90,2 °C encontra-se entre o lote original e as 168 horas, visto que para temperaturas elevadas o envelhecimento inicial é muito rápido. Deste modo verificamos que estudos para estas gamas de temperatura carecem de uma recolha de dados numa periodicidade menor que a efetuada no estudo. No caso de envelhecimento a 74,8 °C o momento de decomposição de 50% encontra-se entre as 504 e 672 horas. Dado que a taxa de degradação é superior a temperaturas mais elevadas, os resultados encontram-se de acordo com a degradação espetável.

A previsão de vida segundo o modelo Bohn e Volk, como estes realizaram na tabela 3.1, é bastante distante da realidade, como verificamos na figura 5.1.

### **5.2.3. Determinação da Estabilidade Química da Pólvora de Acordo com a Norma AOP – 48**

De acordo com a edição 2 da norma AOP-48 (2009), existe um conjunto de procedimentos que permitem avaliar a estabilidade de um propergol por um período mínimo de 10 anos, quando armazenado a 25 °C. Este conjunto de procedimentos inclui numa primeira fase ensaios de castigo térmico e numa segunda fase a determinação da quantidade de estabilizador. De acordo com a consulta da tabela 2.2, o tempo de ensaio necessário para realizar um ensaio a 90 °C é 3,43 dias e a 75 °C é de 19 dias. No entanto por desconhecimento desta norma no momento dos trabalhos<sup>14</sup>, o ensaio com duração mais próxima a 3,43 e 19 dias foi o de 7 dias e 21 dias respetivamente. A análise foi assim efetuada para 7 e 21 dias de envelhecimento. De seguida são apresentados os critérios de estabilidade da norma e verificação dos mesmos:

---

<sup>14</sup> Dado ser um trabalho de longa duração para apenas um semestre, é necessário avançar com os castigos térmicos logo de início, deste modo existir pouca informação assimilada sobre o estudo numa fase inicial.

1. Máxima decomposição de estabilizador durante o envelhecimento  $\leq$  80%. Verificado, uma vez que a percentagem de estabilizador decomposto durante o envelhecimento é de 53,92% e 45,08%;
2. Mínima decomposição de estabilizador depois de envelhecimento  $\geq$  0,2%. Verificado, uma vez que a percentagem final de estabilizador é de 53,92% e 45,08%.

Uma vez que o tempo de envelhecimento conduz à diminuição da estabilidade do propergol, o fato do tempo de envelhecimento passar o limite estabelecido pela tabela 2.2, não constituirá problema, além de que os valores se encontram confortavelmente longe dos limites de concentração estabelecidos pela norma.

## 6. CONCLUSÕES

De acordo com a proposta de estudo, foi realizada uma previsão do tempo de vida útil de uma pólvora esférica de base dupla WC-870, incidindo na decomposição do estabilizador DPA, tendo sido realizada uma avaliação com base no modelo de Bohn e Volk (1994). Foram alcançados os parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) do material, para as taxas de aquecimento e de 0,66, 1,04 e 1,42 °C/min, com amostras de 1 mg. Foi verificado que os parâmetros cinéticos alcançados, não se encontram dentro dos valores normais para este tipo de propergol, estando muito distantes dos obtidos por outros autores para propergóis semelhantes.

O estudo teve por base a continuidade de Marques (2013), confirmou-se a credibilidade e a importância de estudar taxas mais lentas de aquecimento. Foi realizado um teste a 10 °C/min, verificando-se o decaimento abrupto de massa devido às reações violentas, enquanto para taxas mais baixas, revelam suavidade nos comportamentos de análise térmica. Existe uma maior aquisição de dados para taxas de aquecimento mais baixas, garantindo maior fiabilidade ao estudo. No entanto, é necessário que se avalie o tempo disponível para a realização de um trabalho de análise térmica para se definir bem o tipo de estudo que se pretende efetuar.

Foram realizados três ensaios para cada taxa de aquecimento, tendo-se verificado um possível fator para os resultados alcançados não serem credíveis. Realizou-se uma simulação dentro dos valores obtidos nos ensaios mas não através da média destes, e verificou-se um comportamento de decomposição e parâmetros cinéticos semelhantes a outros autores, o que verifica que esta pequena variação altera completamente os resultados, tratando-se portanto de um fator de sensibilidade. Dado a pequena massa das amostras a colocação das mesmas no cadinho no forno é um fator que pode contribuir para o erro. Só a repetição do número de análises poderá minimizar o erro, como referido anteriormente. Eventualmente o esmagamento da pólvora com um triturador e peneiro poderá proporcionar um maior preenchimento do fundo do cadinho.

Foram realizados dois ensaios STA para as amostras submetidas a envelhecimento térmico a fim de estudar o seu comportamento, verificou-se que na termogravimetria existe uma tendência obtida por outros autores, no entanto é perceptível que das pequenas discrepâncias que se verificam provavelmente devem-se à minuciosidade e importante rigor do peso da amostra visto as taxas em causa serem muito baixas e próximas.

A estabilidade do propergol WC-870 foi avaliada por aplicação da norma NATO AOP 48, tendo sido verificada a estabilidade do propergol por um período mínimo de 10 anos quando armazenado a 25 °C.

Verificou-se que o equipamento disponível não se encontra nas melhores condições e rigor, tornando necessário muitos ajustes dada a instabilidade dos mesmos. O aparelho de STA foi submetido a um arranjo pós acidente do último utilizador, e a sua calibração foi um processo muito moroso, até a obtenção de resultados credíveis. Este equipamento tem um sistema de refrigeração aberto e debita sensivelmente 1 litro por minuto. Entre ensaios, limpezas e calibrações o equipamento foi utilizado cerca de 200 horas, o que representa um gasto na ordem dos 120 mil litros de água. Visto estes fatores, penso que é de considerar equipar a máquina com um sistema de refrigeração fechado.

Quando estamos a falar de um estudo de análise térmica é necessário um grande rigor na obtenção de dados, deste modo, penso que na fase de envelhecimento térmico é muito importante que exista um sistema contínuo de aquisição de dados. A pólvora em estudo foi adquirida pela faculdade em fevereiro de 2013, nesse mesmo ano, no estudo de Marques (2013) a análise da pólvora original, identificava 1,03% de estabilizador, sendo que o fabricante indica 1,02%, uma possível variação no lote de produção. No entanto, foi o valor utilizado no estudo mas tendo noção que passado 12 meses este já se decompôs algo por mínimo que seja, condicionando também o estudo. Esta situação é facilmente contornável, bastando submeter uma nova análise de HPTLC à amostra original.

Devido à segurança necessária associada aos materiais energéticos, é de tamanha importância este tipo de estudos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agrawal, J. P. (2010). *High Energy Materials - Propellants, Explosives and Pyrotechnics*. WILEY-VCH.
- Akhavan, J. (2004). "The chemistry of explosives" (2 ed.). Royal Military. College of Science.
- Almada, S. J. (1998). "Explosão Térmica de Materiais Energéticos". LEDap, Laboratório de Energética e Detónica, Condeixa, Coimbra.
- Andola, H. C., & Purohit, V. K. (2010). "High Performance Thin Layer Chromatography (HPTLC): A Modern Analytical tool for Biological Analysis". *Nature and Science*, 8, no.10, 58-61.
- Andrade, J., Ilha, J., Rocco, K., Franco, J., Moreira, G., & Suarés-Ilha, M. (2007). "Estudo da cinética de consumo do estabilizante 2NDPA no propelente de base dupla". *Eclética Química*, 32, no.4.
- AOP 48. (2007). "NATO Allied Ordnance Publication (NATO AOP) 48", 2, 1110. Brussels, Belgium: Military Agency for Standardization, NATO Headquarters.
- Bohn, M. A. (1994). "Prediction of life times of propellants - Improved kinetic description of the stabilizer consumption". *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 19, pp. 266-269.
- Bohn, M. A. (2001). "Kinetic modelling of the concentrations of the Stabilizer DPA and some of its consecutive products as function of time and temperature". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65, 103-120.
- Bohn, M. A., & Volk, F. (1992). "Aging behavior of propellants investigated by heat generation stabilizer consumption and molar mass degradation". *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 17, pp. 171-178.
- Bohn, M. E. (2009). Prediction of In-Service Time Period of Three Differently Stabilized Single Base Propellants. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 34, 252-266.
- Brown, M. E. (1988). "Introduction to thermal analysis - techniques and applications" (2<sup>o</sup> ed.). Kluwer Academic Publishers.
- Brown, M. E., & Galwey, A. K. (2002). "The significance of "compensation effects" appearing in data published in "computational aspects of kinetic analysis": ICTAC project, 2000". *Thermochimica Acta*, no. 387, 173-183.
- Brown, M. E., Maciejewski, M., Vyazovkin, S., Nomen, R., Sempere, J., Burnham, A., . . . Mitsuhashi, T. (2000). Computational aspects of kinetic analysis Part A The ICTAC kinetics project data, methods and results. *Thermochimica Acta*, no. 335, 125-143.
- CAMAG ADC 2. (1961). Obtido em 29 de Agosto de 2014, de CAMAG: [http://www.camag.com/en/tlc\\_hptlc/products/chromatogram\\_development/automatic\\_developing\\_chamber\\_adc\\_2.cfm](http://www.camag.com/en/tlc_hptlc/products/chromatogram_development/automatic_developing_chamber_adc_2.cfm)
- Chen, X.-L., Wang, Y.-J., Wang, C.-R., & Li, S.-S. (2002). "Gunpowder explosion burns in fireworks factory". *Journal of the International Society for Burn Injuries*, 28, no.7, 655-658.
- Chiang, C., Chang, R., & Chiu, Y. (2007). "Thermal stability and degradation kinetics of novel organic.inorganic epoxy hybrid containing nitrogen.silicon.phosphorus by sol-gel method". *Thermochimica Acta*, no. 453, 97-104.

- Chovancová, M., Ocko, P., Pechová, A., & Lopuch, J. (2006). "Lifetime prediction of propellants according to nato standarts". Military Technical and Testing Institute, Zahorie, República Eslovaca.
- Ford, H., & Crowther, S. (1922). *"My Life and Work"*. New York: Doubleday, Page & company.
- Henderson, D. W. (1979). "Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 30, no.3, 301-315.
- Hocaoglu, O., Ozbelge, T., Pekel, F., & Ozkar, S. (1999). "Aging of HTPB/AP-Based Composite Solide Propellants, depending on the NCO/OH and Triol/Diol ratios". Department of Chemistry Middle East Technical University, Ankara, Turquia.
- Jelisavac, L. (2010). "Life-Tome Prediction of Double-Base Propellants in Accordance with Serbian and Nato Standarts". *Scientific Technical Review*, 60, no.1, 12-18.
- 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, no.4, 2712.
- Klančnik, G., Medved, J., & Mrvar, P. (2010). Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation. *RMZ – Materials and Geoenvironment*, 57, no.1, 127-142.
- Kubota, N. (2002). *Propellants and Explosives - Thermochemical aspects of combustion*. WILEY-VCH.
- Li, G., & Chen, B. (2006). "Human erros and dust explosion prevention and protection". *International Journal on Engineering Performance-Based Fire Codes*, 8, no. 1, 1-5.
- Liberato, A. (2007). "Análise térmica de materiais energéticos". *Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica*. DEM, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Portugal.
- Lindblom, T. *"Reactions in the system Nitro-cellulose, diphenylamine with special reference to the formation of a stabilizing product bonded to nitro-cellulose"*. Faculdade de Ciências e Tecnologias de Upsala.
- Marques, J. C. (2013). "Previsão do tempo de vida de uma pólvora de base dupla". *Dissertação de Mestrado de Engenharia Mecânica*. DEM, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, Portugal.
- Mettler AE240. (1979). Obtido em 29 de Agosto de 2014, de Ietltd: [http://www.ietltd.com/pdf\\_datasheets/Mettler%20AE240%20Data%20Sheet.pdf](http://www.ietltd.com/pdf_datasheets/Mettler%20AE240%20Data%20Sheet.pdf)
- Ozawa, T. (1965). "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data". *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 38, n°11, 1881-1886.
- Pelá, R. R., Cividanes, L. S., Brunelli, D. D., Zanetti, S. M., & Thim, G. P. (2011). "Kinetic study of a-BZN crystallization obtained from chemical method". *Materials Reserch*, 11, no.3.
- Ramachandran, V. S., Paroli, R. M., Beaudoin, J. J., & Delgado, A. H. (2002). *"Handbook of Thermal analysis of construction materials"*. Institute for Research in Construction - National Research Council of Canada.
- Rheometric Scientific Ltd. (1995). *"STA - Simultaneous Thermal Analyser - User Manual"*. Surrey, United Kingdom: Thorn Scientific Services Ltd.
- Sovizi, M. R., Hajimirsadeghi, S. S., & Naderizadeh, B. (2009). "Effect of particle size on thermal decomposition of nitrocelulose". *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1134-1139.

- Srivastava, M. (2011). *"High Performance Thin Layer Chromatography HPTLC"*. Índia: Springer.
- STANAG 4582 . (2004). "Explosives, nitrocellulose based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry" . North Atlantic Treaty Organization.
- Suceska, M., Musanic, S., & Houra, I. F. (2010). "Kinetics and enthalpy of nitroglycerin evaporation from double base propellants by isothermal thermogravimetry". *Thermochimica Acta*, 510, 9-16.
- Teixeira, H. (9 de Fevereiro de 2009). Despacho n.º 4735/2009. *Diário da República*, p. 30.
- Theobald, J., & Tod, D. (2001). "The development of environmental logging devices for munition life assessment". *32nd International Annual Conference of ICT : Energetic Materials - Ignition, Combustion and Detonation*, (pp. 1299-1305). Karlsruhe, Alemanha.
- United States Navy. (2001). *"Aviation ordnanceman"*. Obtido em 29 de Agosto de 2014, de Globalsecurity:  
[http://www.globalsecurity.org/jhtml/jframe.html#http://www.globalsecurity.org/military/library/policy/navy/nrtc/14313\\_ch7.pdf](http://www.globalsecurity.org/jhtml/jframe.html#http://www.globalsecurity.org/military/library/policy/navy/nrtc/14313_ch7.pdf)
- USA, Department of Defense . (2010). *"Military Standart Propellants, Solid. Sampling, Examination and Testing"*. United States of América.
- Zayed , M. A., El-Begawy, S., & Hassan, H. (2012). "Enhancement of stabilizing properties of double-base propellants using nano escale inorganic compounds" . *Journal of Hazardous Materials*, 227-228, 274-279.
- Zelic, J., Ugrina, L., & Jozic, D. (2007). "Application of termal methods in the chemistry of cement: kinetic analysis of portlandite from non-isothermal thermogravimetric data". *The first international proficiency testing conference*. Sinaia, Roménia.

## ANEXO A – Processos de Calibração

### Calibração do fluxo de calor e da temperatura

O processo de calibração do fluxo de calor impõe a realização de três processos de aquecimento separados realizados à mesma taxa de aquecimento e para a mesma gama de temperatura: (1) cadinho vazio, (2) cadinho com um material que não sofra qualquer transformação física ou decomposição química e (3) cadinho com um material que sofra uma transformação física. O material é escolhido de uma lista de materiais padrão que acompanha o equipamento (tabela A.1), onde constam os valores da temperatura e calor de fusão respetivos.

**Tabela A.1** - Características dos materiais do *kit calibration*.

Material	Temperatura de fusão [°C]	Calor de fusão [mcal/mg]
Safira	2030	-
Mercúrio	-38,84	2,82
Índio (In)	156,66	6,79
Estanho (Sn)	231,88	14,24
Chumbo (Pb)	327,42	5,50
Zinco (Zn)	419,50	102,09

A taxa de aquecimento e gama de temperatura aplicada, assim como os materiais selecionados para a calibração, são selecionados em função da gama de temperatura desejada para os ensaios. Steve Thorn, indicou que a calibração a 10 °C/min, é suficientemente segura para usar o equipamento a taxas mais baixas, daí não haver necessidade de efectuar uma calibração para cada taxa de temperatura pretendida.

Sendo o material objeto de estudo uma pólvora de base dupla, cuja temperatura de degradação deverá situar-se próximo dos 200°C, tendo em conta resultado de outros profergóis de base dupla, foi selecionado o Índio cuja temperatura de fusão é 156,66°C.



Para material inerte foi escolhida a Safira, cuja temperatura de fusão é 2030°C. O intervalo de temperatura utilizado em todas as calibrações foi entre 25 e 1500 °C.

Depois de seleccionada a área para registo dos dados seguem-se as seguintes fases:

### Fase 1

Nesta primeira fase, são efetuados dois ensaios, um com o cadinho vazio e um segundo com a amostra de safira, cuja massa é tabelada. Estes ensaios decorrem com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min desde a temperatura de 25 até 1500 °C.

### Fase 2

Nesta fase é utilizada para a mesma taxa e gama de aquecimento a segunda amostra. Foi utilizada uma amostra de Índio com 3,5 mg.

Após a aquisição de dados é necessário realizar o processo de ajuste. Primeiro faz-se a seleção do ensaio de calibração com cadinho vazio e com a safira, de modo a gerar uma curva de calibração (um polinómio de grau 4) através da comparação entre as duas curvas.

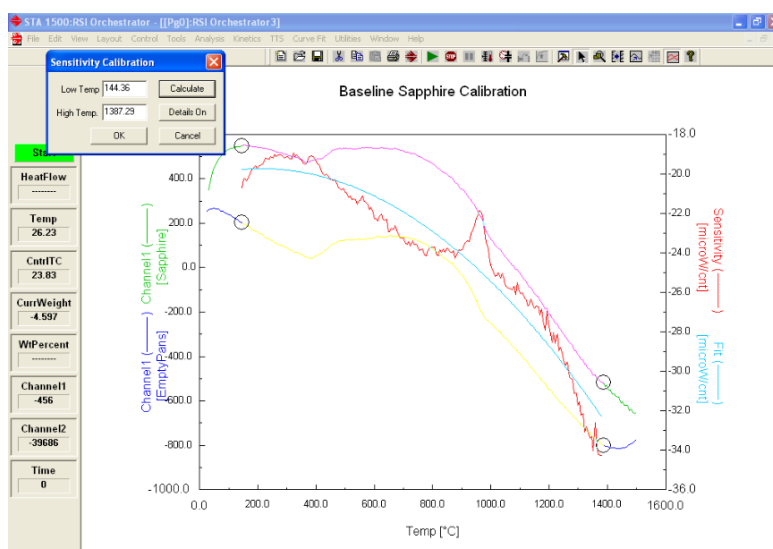


Figura A.1 - Calibração da sensibilidade.

De seguida é seleccionado o ensaio da segunda amostra (Índio), e no termograma é fixado o intervalo onde ocorre a fusão, através das ferramentas matemáticas do programa calcula-se o valor de calor de fusão, para depois comparar com o valor tabelado, estabelecendo-se assim um fator de correção.

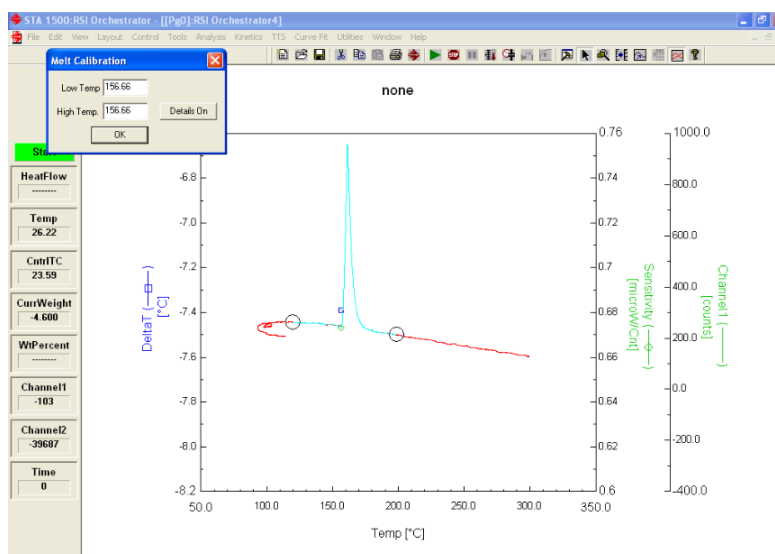


Figura A.2 - Calibração da temperatura.

### Calibração da balança

A calibração da balança é feita criando uma situação de equilíbrio entre a massa do contrapeso e com a massa da haste e dos cadinhos vazios. A sensibilidade da calibração deve ser escolhida através do *software*, em função do valor da massa das amostras a estudar. Este procedimento é feito sem fluxo de gás.

Tabela A.2 - Sensibilidade vs massa (*Simultaneous Thermal Analysers, User Manual*).

Sensibilidade	Massa aproximada (±mg)	Resolução aproximada (µg)
0 (x1)	200	3,6
1 (x2)	100	1,8
2 (x4)	50	1,0
3 (x8)	25	0,5
4 (x16)	12	0,3
5 (x32)	6	0,1

## ANEXO B – Técnicas de Análise Térmica mais Comuns

Uma substância sujeita a um aumento de temperatura pode ficar sujeita a processos físico-químicos como perda de massa, transições cristalinas, alteração de propriedades mecânicas, entálpicas, óticas, acústicas, suscetibilidade magnética, etc. (Ramachandran et al., 2002).

A análise térmica é constituída por um conjunto de técnicas em que uma propriedade física de um explosivo é medida segundo um programa de temperatura controlada sob uma atmosfera inerte, oxidante ou redutora (Agrawal, 2010). A análise térmica é dependente de valores com precisão aos seguintes níveis: massa inicial da amostra, da geometria e da natureza física da amostra, atmosfera envolvente, gás de purga e taxa de fluxo e de aquecimento (Ramachandran et al., 2002).

A uma dada temperatura elevada, a decomposição inicia-se por decompor as fronteiras com imperfeições (Brown, 1988).

**Tabela B.1** - Técnicas de análise térmica mais comuns (Agrawal, 2010).

Technique	Parameter measured	Apparatus
TG	Weight change	Thermobalance
Derivative TG	Rate of weight change	Thermobalance or derivative thermobalance
DTA	Temperature difference between sample and reference material	DTA apparatus
Derivative DTA	Derivative of temperature difference between sample and reference material	DTA apparatus
DSC	Amount of heat necessary to establish zero temperature difference between sample and reference material	Differential scanning calorimeter
STA	DTA, TGA, DSC (Cal.) and derivatives of DTA/TGA	Simultaneous thermal analyzer
Evolved gas analysis	Nature and composition of gas liberated during thermal analysis.	Gas analyzer

## **ANEXO C – Testes Clássicos de Avaliação da Estabilidade Térmica e Química da Pólvora de Base Dupla**

### **“Prova Abel**

A Prova Abel dá-nos uma ideia de estabilidade das pólvoras através da medição de resistência à temperatura (baseando-se o resultado no tempo de viragem de um papel indicador, impregnado em iodeto de potássio e amido, que é sensível à presença de óxidos nitrosos). O limite de deteção do método é da ordem das  $135 \times 10^{-6}$  mg, pelo que o resultado é extremamente sensível, quer à presença de impurezas, quer à própria temperatura ambiente. Assim, apesar da facilidade e rapidez do método, são sempre necessários testes complementares

### **Determinação da percentagem de estabilizador por espectrofotometria**

O método normalmente usado para complementar a Prova Abel é a determinação da percentagem de estabilizador por espectrofotometria. A pólvora em estudo é misturada com uma solução de  $\text{NaOH}$ , em etanol, e é mantida em refluxo durante 30 minutos. O estabilizador é extraído através de uma destilação por arrastamento de vapor. O destilado é diluído e medida a sua absorvência no comprimento de onda característico do estabilizador que se pretende quantificar. Com base em curvas de calibração (gráficos de absorvência vs. concentrações padrões sintéticos) estima-se, por interpolação, a percentagem de estabilizador em causa.

É de salientar que este método não permite diferenciar o estabilizador dos seus primeiros derivados (que se vão formando durante o envelhecimento) uma vez que a solução alcalina quente converte os derivados que ainda têm propriedades estabilizadoras em estabilizador livre, correspondendo o resultado final à quantificação global de todos eles.

Saliente-se que, enquanto os primeiros derivados ainda têm uma forte capacidade de absorção NO e NO<sub>2</sub>, o mesmo não acontece a partir dos derivados dinitrados, razão pela qual a sua presença é suficiente para colocar reservas no armazenamento prolongado da pólvora em estudo.

Na verdade, a avaliação da estabilidade resulta da aferição dos resultados dos vários testes. Assim, tem sido critério unanimemente aceite considerar estável uma pólvora que apresente um baixo tempo de resistência à temperatura desde que a percentagem de difenilamina não seja inferior a 0,4% e sobretudo, não sejam detetados derivados de dinitro.

### **Cromatografia em camada fina (TLC)**

A cromatografia em camada fina (TLC) é uma das técnicas mais utilizadas na separação e identificação dos constituintes de uma mistura. Esta técnica utiliza reduzidas quantidades de amostra, inclui uma fase estacionária sólida (camada fina de sílica gel ou óxido de alumínio sobre um suporte de papel ou vidro) e uma fase móvel, eluente (solvente). A natureza da fase estacionária determina o mecanismo pelo qual a separação é concluída, normalmente a adsorção. Por outro lado, o elevado poder de separação resulta uniformidade, homogeneidade e sobretudo, das reduzidas dimensões das partículas de adsorvente. No presente contexto a preparação da amostra é feita misturando a pólvora com um solvente adequado daí se extraindo uma mistura, neste caso constituída pelo estabilizador livre e seus derivados. A mistura cuja composição se pretende conhecer e os padrões (compostos puros) para comparação, são aplicados (através de um tubo capilar ou micropipeta) numa linha previamente demarcada numa placa de papel revestida com sílica gel. A placa é então colocada verticalmente numa tina de vidro que contém um eluente adequado (solvente que por capilaridade vai arrastar e separar os vários componentes da mistura). Depois de eluída e seca a placa e caso os componentes sejam corados (que é o caso dos derivados da DPA), é possível identifica-los por comparação com padrões (que foram eluídos na mesma placa), em caso de dúvida usa-se um revelador adequado. Cada componente tem uma afinidade diferente para com a camada fina daí que, quer a distância relativamente à linha de partida quer a cor com que reagem ao revelador, são parâmetros característicos do composto a que correspondem.

### Determinação do calor de combustão

O calor de combustão é um parâmetro que dá informação sobre a performance da pólvora da pólvora ou explosivo. Além disso, a alteração do valor do calor de combustão relativamente ao valor inicial (fornecido pelo fabricante) pode também ser usado como critério de estabilidade.

As principais características deste tipo de calorímetro são que a combustão de um sólido ou líquido, ocorre num vaso fechado a volume constante, por ignição elétrica, na presença de excesso de oxigénio. O método evolue a combustão de uma amostra após ser partilhada numa prensa de sólidos é pesada diretamente no cadinho de combustão que é colocado numa bomba calorimétrica que é depois pressurizada com  $O_2$  ou  $N_2$ . Verificada a estanquicidade a bomba é colocada no vaso calorimétrico que contém uma quantidade de água rigorosamente conhecida que fica em agitação, o vaso é por sua vez introduzido numa câmara adiabática. A camada de ar que fica entre o vaso e a câmara, serve de isolamento. O fio (de platina ou níquel) que liga dois elétrodos da bomba calorimétrica é ligado a um circuito elétrico que após estabilização da temperatura permite promover a ignição da amostra.

O balanço térmico do sistema estabelece que a quantidade de calor dissipado na combustão da amostra deve igualar o incremento de temperatura registado na água do vaso calorimétrico. Assim, o calor de combustão é calculado através da medição da variação de temperatura da água em que o vaso reacional é mergulhado durante a experiência. A calibração do calorímetro é feita procedendo à combustão de um padrão termoquímico (ácido benzóico). A constante de calibração do calorímetro (calor libertado por unidade de massa) é dada por:

$$E = \frac{C \times m + D}{\Delta T},$$

Em que E é a constante de calibração; C o calor de combustão do ácido benzóico; m a massa da amostra de ácido benzóico; D (produto da massa de fio pelo respetivo calor de combustão) a correção para a combustão do fio de ignição  $\Delta T$  o incremento de temperatura.

Conhecendo o incremento de temperatura e a constante de calibração, o calor de combustão é obtido através da expressão:

$$Q = \frac{E \times \Delta T}{m}$$

Os resultados experimentais obtidos nos testes típicos de avaliação de estabilidade térmica e química são apresentados na tabela a seguir.

**Tabela C.1** - Resultados dos testes clássicos obtidos ao longo do castigo térmico de uma pólvora DB.

Teste	Início	Estufa [2 meses]	Estufa [4 meses]
<b>Prova Abel</b> [min]	12	9	6
<b>Espetrofotometria</b> Estabilizador [%]	0,52	0,43	0,26
<b>Calor de combustão</b> [J/g]	962	970	985
<b>Temperatura de Combustão</b> [K]	453	460	480

Almada (1998)”

## **ANEXO D – Desvantagens dos Métodos Tradicionais (DSC/TGA)**

“A aplicação das técnicas de análise térmica atrás referidas a materiais energéticos tem sido bastante usada mas a sua utilização deve ser cuidadosa, uma vez que:

- a quantidade de amostra a analisar tem que ser suficientemente grande para que a heterogeneidade que eventualmente exista não seja significativa, assim, com equipamentos limitados a quantidades de amostra pouco representativas as extrapolações podem não ser tão fiáveis;

- a utilização de temperaturas de trabalho muito diferentes das reais pode conduzir a mecanismos de reação completamente diferentes;

- os custos dos equipamentos associado às técnicas de análise térmica são extremamente elevados (na ordem dos 200 mil euros);

- apenas 2 mg de amostra podem ser suficientes para provocar uma violenta deflagração, podendo danificar completamente o equipamento;

- a interpretação dos resultados deve ser muito cuidadosa, por exemplo, em DTA ou DSC a posição do máximo de um pico exotérmico depende da taxa de aquecimento.

Através de um equipamento original baseado essencialmente num queimador alimentado com uma pré-mistura de propano/ar e uma coluna de vidro onde fluem os gases queimados, sobre a qual é colocado o material energético. A temperatura e a perda de massa da amostra são monitorizadas em contínuo e é feita uma observação visual do início da reação. Com este equipamento conseguiu-se obter o mesmo tipo de informação, com precisão aceitável, mas de uma forma mais económica e expedita.

(Almada, 1998)”



## ANEXO E – Estufa

### Modelo e características

Estufa utilizada para castigar termicamente as amostras de pólvora encontra-se localizada no LEDap. Permite o aquecimento ininterrupto<sup>15</sup> durante vários dias, a uma temperatura constante, e detém as seguintes características:



Figura E.1 - Características da estufa.

### Temperatura real de castigo térmico

Na figura E.2 pode-se observar algumas limitações da estufa, apenas pode ser programada para valores à escala da unidade, e a programação e o display encontram-se desfasados em cerca de 7 °C. Onde foi programa as temperaturas de 64 e 80 °C, ou seja 71 e 87 °C respetivamente.

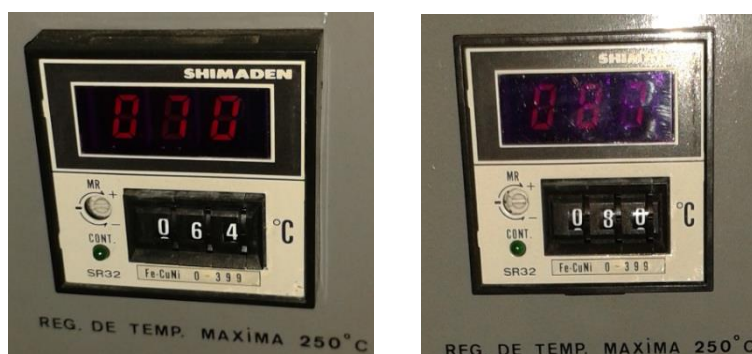


Figura E.2 - Programador e display da estufa.

<sup>15</sup> O LEDap não se encontra munido de um sistema de gerador, estando deste modo sujeito às falhas e picos de corrente do município de Condeixa.

Devido à necessidade de obter uma temperatura mais exata, foi instalado um termopar devidamente calibrado<sup>16</sup>, sendo posicionado no centro da estufa onde originalmente se encontravam as amostras de modo a apenas estar em contato com a atmosfera interna da estufa (figura E.3).



Figura E.3 - Posicionamento das amostras e do termopar no centro da estufa.



Figura E.4 - Sistema de aquisição de dados.

<sup>16</sup> O termopar de tipo K, foi submetido a um teste de água em ebulição e confirmou-se que apenas variava uma casa decimal.

Após um dia de funcionamento, através de um sistema de aquisição de dados manual os valores de temperatura durante quatro ciclos, 23 minutos de serviço, a cada 30 segundos, obtendo uma temperatura média de 74,8 °C. Posteriormente, programou-se para um aumento de 16 °C, fixando-a em 80 °C. Passadas duas horas, foi realizada uma nova aquisição de dados, obtendo-se uma temperatura média de 90,2°C

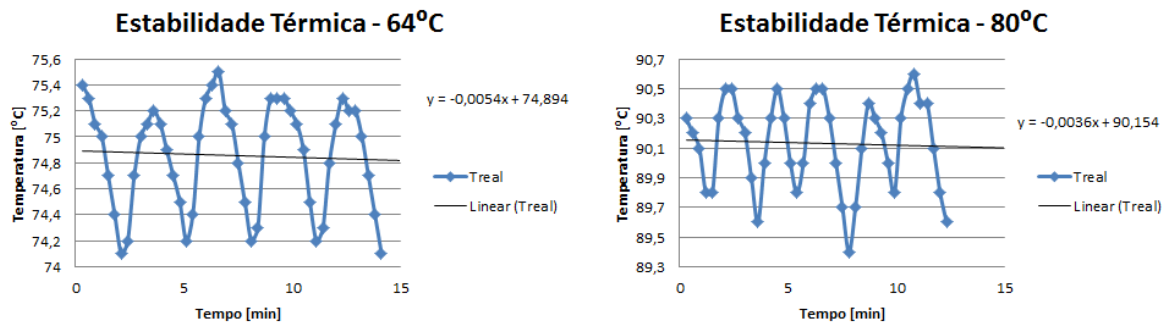


Figura E.5 - Resultados da aplicação do sistema de aquisição de dados.

## ANEXO F – Modelos matemáticos de Kissinger e Ozawa

O cálculo dos métodos de Kissinger e de Ozawa são métodos utilizados para a determinação da energia de ativação e do fator pré-exponencial.

Com a equação 4.6, relativa ao método de Kissinger, é necessário então criar a coluna  $1/T$  e a coluna  $\ln(\beta/T_m^2)$ , assim como calcular o declive entre elas, para finalmente calcular E e A.

Tabela F.1 - Cálculo dos parâmetros cinéticos pelo método de Kissinger.

### Método de Kissinger

Taxa de aquecimento ( $\beta$ ) [°C/s]	Tm pico [°C]	Tm pico [K]	1/T	$\ln(\beta/T_m^2)$	Declive	E =- declive*R [kJ/molK]	A [s-1]
0,0110	186,38	459,38	0,002177	-16,7696	-27926	232,177	3,48E+23
0,0174	189,50	462,50	0,002162	-16,3293			
0,0237	193,78	466,78	0,002142	-16,0287			

De modo análogo é feita a verificação do método de Ozawa. Através da equação 4.5 são criadas as colunas  $1/T$  e  $\log(\beta)$ . A tabela representa o cálculo de E e A com base nos resultados dos picos de temperatura e da taxa de aquecimento.

Tabela F.2 - Cálculo dos parâmetros cinéticos pelo método de Ozawa.

## Método de Ozawa

Taxa de aquecimento ( $\beta$ ) [°C/s]	Tm pico [°C]	Tm pico [K]	1/T	Log( $\beta$ )	Declive	E =- declive*R [kJ/molK]	A [s-1]
0,0110	187,21	460,21	0,002173	-1,9570	-12530	228,103	1,19E+23
0,0174	190,26	463,26	0,002159	-1,7601			
0,0237	192,92	465,92	0,002146	-1,6245			

No caso de se variar as temperaturas de pico dentro do desvio padrão desvios, 0,83, 0,76 e 0,86 °C para as respetivas taxas de 0,66, 1,04 e 1,42 °C/min.

Tabela F.3 - Cálculo dos parâmetros cinéticos pelo método de Kissinger.

## Método de Kissinger

Taxa de aquecimento ( $\beta$ ) [°C/s]	Tm pico [°C]	Tm pico [K]	1/T	Ln( $\beta/T_m^2$ )	Declive	E =- declive*R [kJ/molK]	A [s-1]
0,0110	186,38	459,38	0,002177	-16,7660	-20907	173,821	6,99E+16
0,0174	189,50	462,50	0,002162	-16,3260			
0,0237	193,78	466,78	0,002142	-16,0324			

Tabela F.4 – Cálculo dos parâmetros cinéticos pelo método de Ozawa.

## Método de Ozawa

Taxa de aquecimento ( $\beta$ ) [°C/s]	Tm pico [°C]	Tm pico [K]	1/T	Log( $\beta$ )	Declive	E =- declive*R [kJ/molK]	A [s-1]
0,0110	186,38	459,38	0,002177	-1,9570	-9481,9	172,613	5,08E+16
0,0174	189,50	462,50	0,002162	-1,7601			
0,0237	193,78	466,78	0,002142	-1,6245			

## ANEXO G – Cinética da Degradação Térmica

De acordo com o trabalho de Liziane Lavarda (2011, UFRGS, Brazil):

*"Quando o processamento ocorre de forma isotérmica, as cinéticas de ordem zero, um e dois podem ser facilmente integradas, conforme a equação seguinte para se encontrar a constante de velocidade de reação (K). Para tanto, traça-se um gráfico de  $\ln(C/Co)$  pelo tempo, onde a constante de reação é representada pela inclinação da reta.*

$$\ln(C/Co) = -Kt$$

Onde:  $Co$  - Concentração Inicial  
 $C$  - Concentração no instante  $t$

*Uma vez que os valores de  $k$  foram estimados, a equação de Arrhenius é tradicionalmente empregada para descrever a dependência da temperatura na constante de velocidade e para estimar a energia de ativação*

$$K = K_0 \cdot \exp(-E/RT)$$

*A energia de ativação é a inclinação da reta obtida traçando-se  $\ln(K)$  versus  $1/T$  conforme mostra a seguinte equação,*

$$\ln(K) = \ln(K_0) - (E/RT)$$

Figura G.1 - Descrição da cinética de degradação térmica.

T=74,894			T=90,154		
Dias	% DPA	$\ln(c/c_i)$	Dias	% DPA	$\ln(c_i/co)$
0	1,032	0	0	1,032	0
8	0,8096	0,242714	0	1,098	
15	0,6344	0,486574	7	0,4608	0,80629
21	0,5492	0,630791	14	0,4897	
28	0,4412	0,849756	21	0,3569	1,061798
36	0,4185	0,902577	27	0,177	1,763104

Tabela G.1 - Dados relativos ao estabilizador presente nas amostras analisadas por HPTLC.

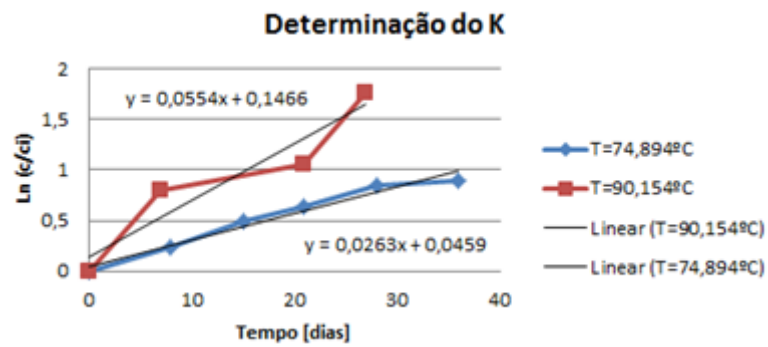


Figura G.2 - Determinação das constantes K.

	ln k	1/T
T=74,894	-3,08129	0,003
T=90,154	-1,92005	0,003
DECLIVE	-9614	

Tabela G.2 - Descrição de cálculo para a obtenção do declive.

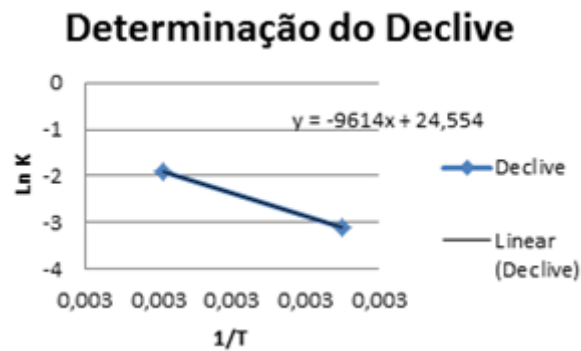


Figura G.3 - Determinação do declive teórico.