

DL 15.FEV2001*190862

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

**INFLUÊNCIA DAS PARTÍCULAS DE PINHO
NA COMBUSTÃO DE MISTURAS
PIROTÉCNICAS DE NITRATO DE AMÓNIO**

Paula Alexandra Geraldês Portugal

Tese de Dissertação de Mestrado
em Engenharia Mecânica,



COIMBRA

1999

ÍNDICE

	<i>pág.</i>
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
NOMENCLATURA	viii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – Introdução geral - misturas de base de Nitrato de Amónio	1
1.2 – Motivações, objectivos e estratégias de trabalho	4
1.3 – Apresentação da dissertação	6
CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS	8
2.1 – Nitrato de Amónio e Nitrato de Sódio	8
2.1.1 – Nitrato de Amónio	8
2.1.2 – Nitrato de Sódio	12
2.1.3 – Mistura de Nitrato de Amónio e Nitrato de Sódio	14
2.2 – Poliuretano	17
2.3 – Pó de pinho	21
2.3.1 – Características gerais	21
2.3.2 – Registo fotográfico e distribuição granulométrica	21
2.3.3 – Densimetria e porosimetria	25
2.4 – Selecção e caracterização de um solvente para os nitratos	28
2.4.1 – Selecção do solvente	28
2.4.2 – Caracterização do DMFA	30
CAPÍTULO 3 – TRATAMENTO QUÍMICO DO PÓ DE PINHO	32
3.1 – Introdução	32
3.1.1 – Estrutura da madeira	33
3.1.2 – Composição da madeira	40
3.1.3 – Ultraestrutura da parede das células	50
3.1.4 – Reactividade da madeira	52
3.2 – Selecção de um método de tratamento adequado	67
3.3 – Descrição do tratamento	70
3.3.1 - Equipamento utilizado	70
3.3.2 – Procedimento	71
3.4 – Apresentação e discussão dos resultados	73

CAPÍTULO 4 - PREVISÃO TEÓRICA DOS RESULTADOS DA COMBUSTÃO DAS MISTURAS PIROTÉCNICAS	82
4.1 - Descrição do código de cálculo THOR	82
4.2 – Aplicação do código de cálculo THOR	86
4.3 – Apresentação e discussão dos resultados	87
CAPÍTULO 5 – ESTUDO EXPERIMENTAL DA COMBUSTÃO DAS MISTURAS PIROTÉCNICAS	91
5.1 – Composição das misturas pirotécnicas	91
5.2 – Preparação das misturas pirotécnicas	92
5.3 – Caracterização das misturas pirotécnicas	94
5.4 – Montagem experimental	98
5.5 – Apresentação e discussão dos resultados	101
5.5.1 – Análises termométricas e gravimétricas	101
5.5.2 – Avaliação dos parâmetros cinéticos	107
5.5.3 – Modelo de combustão	111
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO	115
6.1 – Materiais seleccionados	115
6.1.1 – Solvente para o AN e o SN	115
6.1.2 – Tratamento do pó de pinho	115
6.2 – Combustão das misturas pirotécnicas	118
6.2.1 - Previsão teórica das características dos produtos da combustão	118
6.2.2 – Resultados dos ensaios de combustão	118
BIBLIOGRAFIA	122
APÊNDICE I – CÁLCULO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO DO PINHO	128
APÊNDICE II – FICHEIROS DE DADOS E RESULTADOS DO THOR	130

RESUMO

O nitrato de amónio (AN) tem vindo a ser utilizado como componente de base de misturas pirotécnicas, em substituição de perclorato de amónio, por este originar produtos de combustão clorados. O objectivo do presente trabalho é, assim, encontrar uma composição de base de AN, para a qual seja possível sustentar a combustão à pressão atmosférica. Para atingir este objectivo, idealizaram-se misturas contendo os seguintes componentes: nitrato de amónio; nitrato de sódio (SN); um solvente para os nitratos; uma substância porosa, facilmente entumescente e combustível; e, por último, um ligante combustível. Para solvente dos nitratos seleccionou-se o DMFA (N,N dimetil-formamida), através de testes de solubilidade e de ensaios de combustão de misturas contendo diferentes solventes. A substância porosa seleccionada é composta por partículas de pinho com diâmetro inferior a 125 μm , tratadas com soluções de soda a 1%, numa relação sólido/líquido de 4%, durante 2 a 135 min. Neste tratamento removeu-se 25% da massa das partículas, reduzindo igualmente 25% a densidade do leito. Como agente ligante, utilizou-se uma espuma rígida de poliuretano comercial (PUR). Determinaram-se teoricamente, utilizando o código termoquímico THOR, as características dos produtos da combustão em função do teor de PUR, para duas composições de pinho (1,2% e 2,4%). Embora os valores estequiométricos obtidos para o teor de PUR sejam de 5% a 6%, as misturas foram preparadas com 17% a 21%, pelo facto de, só para estes teores, se obterem misturas com boa reologia e combustões estáveis. Considerou-se, assim, a ocorrência de uma reacção estequiométrica principal entre o PUR e os outros constituintes e a pirólise do PUR em excesso, prevendo-se, nestas condições, valores da temperatura de combustão entre 700°C e 1200°C. Das simulações teóricas, previu-se, ainda, a formação de ~2,5% de NaOH, devido ao SN incorporar o elemento sódio. Os provetes cilíndricos (5x5cm) das misturas preparadas (densidades de 0,410 a 0,907) foram submetidos a testes de combustão à pressão atmosférica, tendo-se registado a temperatura ocorrida em dois pontos do mesmo provete e a perda de massa ao longo do tempo. Destes registos determinaram-se os parâmetros da combustão: temperatura de combustão (844 – 1025 °C); velocidade de frente de chama (0,225-0,676 mm/s) e parâmetros cinéticos (Energia de activação 1,09-2,57 kJ e factor pré-exponencial 29,99-898,75 s⁻¹). Os resultados obtidos permitem concluir que qualquer uma das misturas preparadas sofre combustão à pressão atmosférica, com velocidade de frente de chama e temperatura de combustão baixas. Os bons resultados obtidos devem-se, por um lado, ao facto do pó de pinho funcionar como “pavio de vela”, absorvendo os nitratos fundidos, e por outro, ao facto da estrutura do ligante funcionar como um conjunto de microcâmaras de combustão, com pressão local superior à atmosférica, e, ainda, ao facto do ligante ser um excelente isolante térmico.

BIBLIOGRAFIA

- ALEXÉEV, V., "Análise Quantitativa", 3ª ed., Livraria Lopes da Silva, Porto (1983)
- ALLEN, T., "Particle Size Measurement", 4th ed., Chapman and Hall, London (1990)
- ALLINGER, N.; CAVA, M.; DON, J.; CARL, J.; NORMAN, L.; CALVIN, S., "Química Orgânica", 2nd ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1978)
- ALMADA, S., "Explosão Térmica de Materiais Energéticos", Tese de Dissertação de Mestrado em Eng. Mecânica, LEDap, Coimbra (1998)
- ARAÚJO, L; CAMPOS, J., "Gasification and Combustion of White Pine and Cork Dusts", Progress in Astronautics and Aeronautics – vol. 113 – Dynamics of Reactive Systems – Part II – Combustion and Applications, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Washington (1987)
- BRIÈRE, P.; BROUSSEAN, M., "Study of Various Polymers as Candidate Binders in Pyrotechnic Compositions", Fourteenth International Pyrotechnics Seminar, Jersey, Channel Islands (1989)
- BRINKLEY, J., "Calculation of the Equilibrium composition of Systems of Many Constituents", J. Chem. Phys., n^o 15 (1947)
- BUTTERFIELD, B.; NEYLAN, B., "Three-Dimensional Structure of Wood – an ultrastructural approach", 2nd ed., Chapman and Hall, London (1980)
- CAMPOS, J.; LEMOS, L.; BORGES, A., "Flame Characteristics of Pine and Cork Dust Suspensions", Progress in Astronautics and Aeronautics – vol. 113 – Dynamics of Reactive Systems – Part II – Combustion and Applications, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Washington (1987)
- CAMPOS, J., "BKW-KHT-H9 Equation of State Calculations", Report of Progress of Technological Area 25, Collaborative Technical Programme 1, Portugal (1989)
- CAMPOS, J., "Thermodynamic Calculation of Solid and Gas Combustion Pollutants Using Different Equation of State", First International Conference on Combustion Technologies for a Clean Environment, Vilamora, Portugal (1991)

- CAMPOS, J.; PORTUGAL, A.; GOIS, J., "Toxic Fumes From Industrial Explosives", First International Conference on Combustion Technologies for a Clean Environment, Vilamora, Portugal (1991)
- CAMPOS, J.; MENDONÇA, M.; GOIS, J.; MOUTINHO, C., "Instalação Compacta de Emulsões Explosivas", LEDap, Condeixa (1996).
- CARVALHEIRA, P.; GADIOT, G.; KLERK, W., "Mechanism of Catalytic Effects on PSAN/HTPB Composite Propellants Burning Rates", 25th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe (1994)
- CARVALHEIRA, P.; GADIOT, G., "Burning Rate Modifiers for AN/HTPB-IPDI Composite Solid Propellants for Gas Generators", 26th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe (1995)
- CARVALHEIRA, P., "Combustão de Propergóis Compósitos de Nitrato de Amónio com Fe_2O_3 e Cr_2O_3 ", Tese de Dissertação de Doutoramento em Engenharia Mecânica, FCT-Universidade de Coimbra (1996)
- COLUMBIA UNIVERSITY, "The Columbia Encyclopedia", 5th ed., Columbia University Press (1993)
- CASEY, J., "Pulp and Paper – chemistry and chemical technology", vol I, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1980)
- CHANG, R., "Química", 5^a ed., McGraw-Hill, Lisboa (1994)
- CHARSLEY, E.; GRIFFITHS, T.; BERGER, B., "The Characterisation of Pyrotechnic Systems Using Thermal Methods", Twenty-Fourth International Pyrotechnics Seminar, Monterey, California (1998)
- DOBRAZT, B., "LLNL Explosives Handbook- properties of chemical explosives and explosive simulants", Lawrence Livermore Laboratory, Livermore (1981)
- DURÃES, L.; CAMPOS, J.; PORTUGAL, A., "Thermal Decomposition of Energetic Materials Using Thor Code", Twenty-second International Pyrotechnics Seminar, Fort Collins, Colorado (1996)
- ESPUMAS INDUSTRIALES MONTERREY, S.A., "Espuma Flexible de Poliuretano", México (1997)
- GORDON, S., Mc BRIDE, B., "Computer program For Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonations", Report NASA SP 273, NASA Lewis Research Center (1971).

- HEBERLEIN, D.; PATEL, D.; TULIS, A.; DIHU, R.; SUMIDA, K., "Energetic, Insensitive, Environmentally-Friendly Composite Explosives: Based on CHO/Metal/Oxidizer Formulations", Twentieth International Pyrotechnics Seminar, Colorado Springs, Colorado (1994)
- HEUZÉ, O.; BAUER, P.; PRESLES, H.; BROCHET, C., "The Equations of State of Detonation Products and Their Incorporation Into The Quatuor Code", Eighth Symposium (International) on Detonation, Albuquerque Conventional Center, New Mexico (1985)
- HEUZÉ, O.; PRESLES, H.; BAUER, P., "Computation of Chemical Equilibria", J. Chem. Phys., nº 83 (9), (1985)
- HEUZÉ, O., "Cálculo Numérico das Propriedades das Misturas Gasosas em Equilíbrio Termodinâmico", Universidade de Coimbra, Portugal (1989)
- HON, D.; SHIRAIISHI, N., "Wood and Cellulosic Chemistry", Marcel Dekker, New York (1991)
- HUMEL CROTON INC., "MSDS- Material Safety Data Sheet" (1999)
- ICT, "Thermochemical Properties Data Base", Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe (1999)
- IKUTA, K. "Ohmic Ignition of Alcohol-Ammonium Nitrate Mixture for Hot Light Gas Generation", Jpn J Appl Phys 36 Pt 2 (1997)
- IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, "Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação da pasta celulósica", Escola SENAI "Theobaldo De Nigris", 2nd ed., IPT, São Paulo (1998).
- ISO 692-1982 (E), "Pulps-Determination of Alkali Solubility".
- JANAF, "Thermochemical Tables", 2nd ed., National Bureau of Standards, Washington DC (1971)
- KEISHI, G., "Powder Technology Handbook", 2nd ed., Marcel Dekker, New York (1997)
- KEMPA, P; HERRMANN, M.; ENGEL, W., "Dilatometric Measurements of Phase Stabilized Ammonium Nitrate (CuPSAN) Performed By Means of X-ray Diffraction", 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany (1998)
- KOLACZKOWSKI, A., "Spontaneous Decomposition of Ammonium Nitrate", Scientific Papers of The Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers of Wroclaw Technical University, No. 18, Monograph No. 6 (1980)

- KONDRIKOV, B.; ANNIKOV, V.; DE LUCA, L., "Combustion of Ammonium Nitrate-Based Compositions" 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany (1998)
- KOROBENICHEV, O., "Thermal Decomposition of Ammonium Dinitramide and Ammonium Nitrate", 28th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany (1997)
- KORTING, P.; ZEE, M.; MEULENBRUGGE, J., "Performance of No Chlorine Containing Composite Propellants with Low Flame Temperatures", 23rd Joint Propulsion Conference, San Diego, California (1987)
- KUWAHARA, T.; KUBOZUKA, S., "Combustion and Sensitivity Characteristics of AN/Metals Pyrolants", Twentieth International Pyrotechnics Seminar, Colorado Springs, Colorado (1994)
- LENGELLÉ, G., "Recent Developments and Challenges in the Ignition and Combustion of Solid Propellants", Challenges in Propellants and Combustion, Begel House, New York (1997)
- LOYD, D.; ANDERSON, G.; KARLSSON, M.; NYHLÉN, H., "Burning Velocity of Slow Burning Pyrotechnical Compositions With Phase Transition", Seventeenth International Pyrotechnics Seminar, Beijing, China (1991)
- MACDONALD, R., FRANKLIN, J., "Pulp and Paper Manufacture – vol I – The Pulping of Wood ", 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York (1969)
- MAGALHÃES, S.; BASTOS, M.; SIMÕES, R.; CASTRO, J., "Mass Transfer of Inorganic Chemicals in Wood Chips During the Impregnation Stage of Kraft Cooking", Chempor'98, Lisboa (1998).
- MALLINCKRODT BAKER, Inc., "MSDS – Material Safety Data Sheet – for Pyrotechnic Chemicals " (1996)
- MARSDEN, C., "Solvents Guide", 2nd ed., Cleaver-Hume Press, London (1963).
- MENKE, K.; BÖHNLEIN-MAUB, J., "Properties of AN and PSAN/GAP-Propellants", 27th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe (1996)
- MEYER, R. "Explosives", 2nd ed., Verlag Chemie, Weinheim (1981)
- MORRISON, R.; BOYD, R., "Química Orgânica", 8^a ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1983)
- MOURA, M., "Caracterização Morfológica da Madeira de *Eucalyptus Globulus*-Estudos de Variabilidade numa Árvore", Tese de Dissertação de Mestrado em Eng. Química, Coimbra (1999).

- NF T 12-021, "Determination de la Solubilité des Pates dans les Solutions d'Hydroxyde de Sodium" (1966).
- NIESSEN, W., "Combustion and Incineration Processes – applications in environmental engineering", 2nd ed., Marcel Dekker, New York (1995)
- PARK, B.; LEE, K.; CHOI, C., "Evaluation of the Phase Stabilized Ammonium Nitrate-Recrystallized from the Ternary System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ", 24th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe (1993)
- PERRY, R., "Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th ed., McGraw-Hill, Singapore (1984).
- PERSSON, P., "Composite Energetics", Fifteenth International Pyrotechnics Seminar, Boulder, Colorado (1990)
- POMBEIRO, A., "Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial", 3rd ed., Fundação Calouste Gulbenkian (1998)
- QUIMIGAL S.A., "Nitrato de Sódio", Ficha Técnica, Lisboa (1996)
- RANCE, H., "Handbook of Paper Science – Vol 1 - The Raw Materials and Processing of Papermaking", 1st ed., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1980)
- SANSANA, J., "Organização e Estrutura da Madeira", Apontamentos Bibliográficos, Soporcel, Figueira da Foz (1994)
- SANSANA, J., "Química da Madeira", Apontamentos Bibliográficos, Soporcel, Figueira da Foz (1994)
- SASOH, A.; OGAWA, T.; TAKAYAMA, K., "Use of Ammonium Nitrate-Alcohol (ANA) for Ballistic Range Propellant", Shock Waves 9, Springer Verlag (1999).
- SHIMIZU, T., "Burning Rate and Grain Size of Component Materials of Pyrotechnic Mixtures", Twentieth International Pyrotechnics Seminar, Colorado Springs, Colorado (1994)
- SILVA, S.; GONÇALVES, S.; ALBUQUERQUE, J., "Pirotecnia", Trabalho de Seminário, DEM-FCT-Universidade de Coimbra, Coimbra (1996)
- SIMÕES, P.; CARVALHEIRA, P.; DURÃES, L.; PORTUGAL, A.; CAMPOS, J., "Thermal Characterization of PSAN/DNAM/HTPB Propellant Composition", Twenty-Second International Pyrotechnics Seminar, Fort Collins, Colorado (1996)

- SJÖSTRÖM, E., "Wood Chemistry – fundamentals and applications", 2nd ed., Academic Press, New York (1993)
- SOPORCEL, "Pasta-Determinação da Solubilidade em NaOH a 10%", Manual Métodos Qualidade –Fáb. Pasta, 3^a ed. (1993)
- STANDFORD EDUCATION, "A Dictionary of Descriptive Terminology " (1999)
- TANAKA, K., "Detonation Properties of Condensed Explosives Computed Using the Kihara-Hikita-Tanaka Equation of State", Report from National Chemical Laboratory for Industry, Ibaraki, Japan (1983)
- VISSER, W., "Practical Pyrotechnics", Huizen.dds.nl (1999)
- VOVELLE, C.; MELLOTEE, H.; DELBURGO, R., "Etude Cinétique de la Dégradation Thermique de Matériaux Cellulosiques", 1st specialist Meeting of Combustion Institute, France (1981)
- WALTER, N., "Combustion And Incineration Processes – Applications in Environmental Engineering", 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York (1995)
- WATLOW ELECTRIC MANUFACTURING COMPANY, "Reference Data – Properties of non-metallic solids" (1999)
- WHITE, W.; JOHNSON, M.; DANTZIG, G., "Chemical Equilibrium in Complex Mixtures", J. Chem. Phys., n^o 28 (1958)
- WIDLUND, T., "An Attempt to Calculate The Burning Rates of Pyrotechnical Compositions", Sixteenth International Pyrotechnics Seminar, Jönköping, Sweden (1991)
- ZANOTTI, C.; GIULIANT, P.; VOLPI, A.; PASSARETTI, F., "solid Materials Combustion Study By Microthermocouples", Twenty-Fourth International Pyrotechnics Seminar, Monterey, California (1998)