



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho

Brasil

Andrade, J.; Iha, K.; Rocco, J. A. F. F.; Franco, G. P.; Suzuki, N.; Suárez-Iha, M. E. V.  
Determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica para propelentes BS e BD  
Eclética Química, vol. 32, núm. 3, 2007, pp. 45-50  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42932307>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Volume 32, número 3, 2007

## Determinação dos parâmetros cinéticos de decomposição térmica para propelentes BS e BD.

\*<sup>1</sup>J. Andrade, K. Iha<sup>1</sup>, J. A. F. F. Rocco<sup>1</sup>, G. P. Franco<sup>2</sup>, N. Suzuki<sup>2</sup>, M. E. V. Suárez-Iha<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA

Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácas CEP 12228-900 – São José dos Campos-SP- Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Aeronáutica e Espaço - IAE

Praça Marechal Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácas CEP 12228-900 – São José dos Campos-SP- Brasil

<sup>3</sup>a) Instituto de Química da Universidade de São Paulo - IQ/USP

Avenida Professor Lineu Prestes, 748 – Butantã- São Paulo-SP- Brasil

<sup>3</sup>b) Centro de Ciências e Humanidades – Universidade Presbiteriana Mackenzie – UPM

Rua da Consolação, 930 – Consolação - São Paulo – SP – Brasil

\*jonyquim@ita.br

**Resumo:** O propósito deste trabalho foi determinar os parâmetros cinéticos de decomposição térmica para uma amostra de propelente base simples e base dupla. Os dados obtidos pela calorimetria exploratória diferencial foram ajustados para o modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Flynn, Wall e Ozawa. Os respectivos parâmetros obtidos foram: BS REX 1200 ( $E_a$ )  $(2,3 \pm 0,2) 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  e (A)  $1,34 10^{25} \text{ min}^{-1}$ ; BD-111 ( $E_a$ )  $(1,6 \pm 0,1) 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  e (A)  $3,31 10^{17} \text{ min}^{-1}$ . O espectro de infravermelho da amostra de propelente base dupla indicou a presença de salicilato, justificando o comportamento de decomposição observado na respectiva curva térmica.

**Palavras-chave:** cinética, análise térmica, propelentes.

### Introdução

Os propelentes sólidos podem ser classificados basicamente em três categorias: propelentes base simples (BS), base dupla (BD) e compósitos (CP). Os propelentes BS e BD são constituídos predominantemente de nitrocelulose, sendo que para o propelente BD tem-se ainda a presença de nitroglicerina, cerca de 30% (m/m). Os propelentes compósitos são obtidos tendo como base a mistura de um sal inorgânico com uma base polimérica, a qual é posteriormente submetida a um processo de cura térmica. Outros compostos, como por exemplo, salicilato de chumbo e criolita de potássio, também são adicionados às formulações de

propelentes sólidos com o objetivo de melhorar a sua performance. Neste caso, tem-se como exemplo, catalisadores de queima [1].

Técnicas termoanalíticas são empregadas na caracterização de materiais nos mais diferentes campos de pesquisa [2-5]. Estudos sobre a cinética de decomposição térmica de materiais energéticos, como por exemplo, propelentes sólidos, estão entre as possíveis aplicações [6]. Neste caso, informações referentes ao tempo de vida útil [7] são tópicos de interesse [8]. Para a realização de estudos cinéticos em amostra de materiais sólidos, por meio das técnicas termoanalíticas, a adoção de um modelo

cinético consistente é necessária. Entre os modelos utilizados, pode-se destacar o de Flynn, Wall e Ozawa [9], o qual assume que a cinética de decomposição térmica obedece a uma equação de primeira ordem. Assim, a partir da obtenção de curvas DSC para diversas razões de aquecimento, determinam-se os parâmetros de Arrhenius relativos à energia de ativação ( $E_a$ ) e ao fator pré-exponencial ( $A$ ).

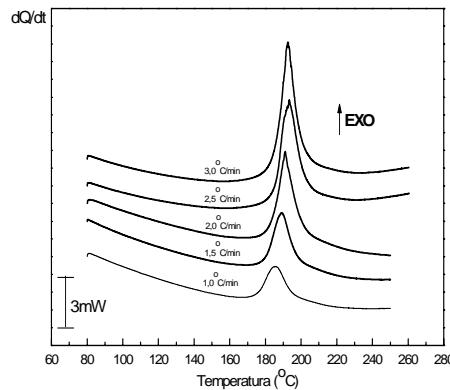
Este trabalho tem como objetivo determinar os parâmetros cinéticos de decomposição térmica de amostras de propelente base simples (BS) e base dupla (BD), fabricadas pela Indústria de Materiais Bélicos do Brasil (IMBEL), registradas sob o nome comercial de BS REX 1200 e BD-111. Para a determinação desses parâmetros utilizou-se a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e o modelo cinético de Flynn, Waal e Ozawa [10].

### Materiais e Métodos

As curvas termoanalíticas foram obtidas em um DSC-7 da Perkin Elmer nas razões de aquecimento de 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Para cada razão de aquecimento foram efetuadas calibrações utilizando-se como padrões o índio (In) e o alumínio (Al). Foi empregada atmosfera dinâmica de gás nitrogênio numa vazão de 25  $\text{mL min}^{-1}$ . Foram adotadas massas de amostras de 1 mg, acondicionadas em porta-amostra de alumínio com um furo na tampa. As curvas termoanalíticas foram obtidas em triplicata. Foi obtido, ainda, para o propelente BD-111 o espectro na região do infravermelho utilizando o FT-IR Spectrum 2000 da Perkin-Elmer com as seguintes condições: resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ , ganho 1, região espectral 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e 40 varreduras. Para isto, a amostra de propelente BD-111 foi tratada com éter ( $35^{\circ}\text{C}$ ) e resultou deste tratamento um resíduo insolúvel. Este resíduo foi, então, separado, colocado em um vidro de relógio e tratado com água quente que posteriormente foi evaporada. O material obtido foi analisado pela técnica de pastilha de KBr (1:400 mg).

### Resultados e discussão

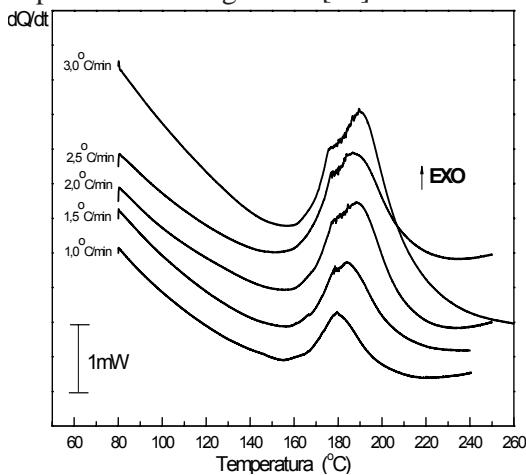
Nas Figuras 1 e 2 são apresentadas, respectivamente, as curvas DSC obtidas para as amostras de propelentes BS REX 1200 e BD-111, nas diferentes razões de aquecimento. Em uma análise inicial, observa-se a partir das curvas DSC relativas ao propelente BS REX 1200 (Figura 1) que a decomposição térmica da amostra ocorreu de forma homogênea, ou seja, sem o aparecimento de eventos secundários. Este comportamento de decomposição térmica deve-se possivelmente ao fato de propelentes base simples serem constituídos predominantemente de nitrocelulose, por volta de 98% (m/m) [1].



**Figura 1.** Curvas DSC do propelente BS REX 1200.

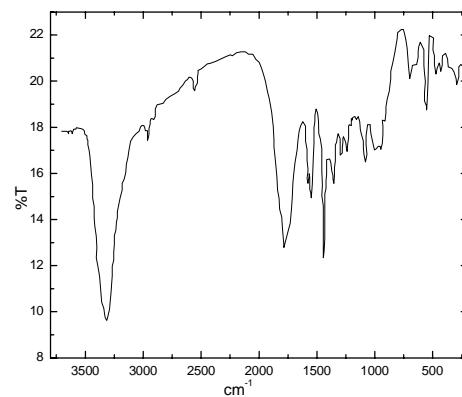
Em relação às curvas térmicas obtidas para amostra de propelente BD-111 (Figura 2) observa-se uma inclinação acentuada da curva na temperatura entre 80 a 150  $^{\circ}\text{C}$ . Este comportamento na faixa inicial do aquecimento pode estar relacionado à volatilização da nitroglicerina, devido a sua alta sensibilidade a temperatura [11]. Tem-se ainda a formação de um evento secundário na região entre 150 e 180  $^{\circ}\text{C}$  e este se torna mais evidente nas razões de aquecimento de 2,0 a 3,0  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . Segundo Sadasivan e Bhaumik [11] isto se deve ao efeito catalítico proporcionado pela presença de aditivos utilizados em formula-

ções de propelentes base dupla, como por exemplo, catalisadores de queima obtidos a partir de sais orgânicos [11].



**Figura 2.** Curvas DSC do propelente BD-111.

Para caracterizar a presença de catalisadores na formulação do propelente e a sua possível participação nos processos de decomposição, obteve-se o espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de propelente base-dupla, utilizando-se a técnica de pastilha de KBr (Figura 3). As bandas próximas da região 1750 e 1380  $\text{cm}^{-1}$  foram identificadas como características das ligações C=O e C-O, respectivamente, denotando a princípio a presença de um sal orgânico, composto normalmente utilizado como catalisador de queima em propelentes. A banda obtida na região entre 1600 a 1580  $\text{cm}^{-1}$  foi identificada como proveniente da ligação C=C e as bandas situadas nas regiões entre 680 a 705  $\text{cm}^{-1}$  e 770 a 790  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas a compostos aromáticos substituídos. Assim, em uma análise prévia observa-se a provável presença de um sal orgânico com substituição aromática [12]. É observado em meio à literatura que sais orgânicos, como por exemplo, salicilato de chumbo ou cobre, são comumente utilizados como catalisadores em formulações de propelentes base dupla. Assim, supõe-se a provável presença de salicilato no propelente [12].



**Figura 3.** Espectro de FTIR do propelente BD-111.

A partir das curvas DSC obtidas em triplicata foram localizadas as temperaturas de pico ( $T_m$ ) apresentadas nas Tabelas 1 e 2, para os propelentes BS REX 1200 e BD-111. Em uma análise dos dados, observa-se que os desvios em relação às médias aritméticas foram satisfatórios, denotando uma boa reproduzibilidade do procedimento empregado na obtenção das respectivas temperaturas. Além disso, pode-se observar que o aumento da razão de aquecimento leva, em ambos os casos, a um aumento nos valores da temperatura de pico,  $T_m$ .

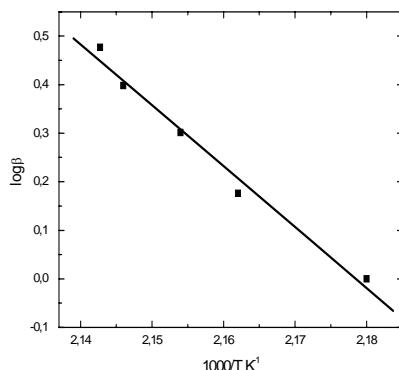
**Tabela 1.** Temperaturas de pico obtidas em triplicata, em diferentes razões de aquecimento por meio das curvas DSC para o propelente BS.

Razão de aquecimento ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )	$T_m$ 1 $^{\circ}\text{C}$	$T_m$ 2 $^{\circ}\text{C}$	$T_m$ 3 $^{\circ}\text{C}$	Média $^{\circ}\text{C}$
1	185,5	185,5	185,7	185,6 $\pm$ 0,1
1,5	190,3	189	188,8	189,4 $\pm$ 0,8
2	190,9	191,1	191,2	191,1 $\pm$ 0,1
2,5	193,3	192,6	192,4	192,8 $\pm$ 0,5
				194,1 $\pm$

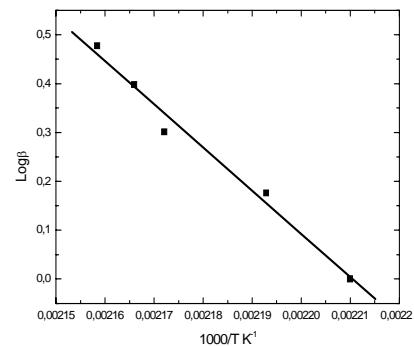
**Tabela 2.** Temperaturas de pico obtidas em triplicata, em diferentes razões de aquecimento por meio das curvas DSC para o propelente BD.

Razão de aquecimento (°C min <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> 1 °C	T <sub>m</sub> 2 °C	T <sub>m</sub> 3 °C	Média °C
1	179,2	179,7	179	179,3 ± 0,3
1,5	182,8	182,7	183,1	182,8 ± 0,2
2	187,8	187,2	186,6	187,2 ± 0,6
2,5	188,1	188,3	189,2	188,5 ± 0,6
3	190,6	191,7	190,2	190,8 ± 0,8

Assim, para cada propelente, as temperaturas de pico médias relativas às diferentes razões de aquecimento foram utilizadas para construir os gráficos de Ozawa [1, 9], conforme apresentado nas figuras 4 e 5, respectivamente para o BS REX 1200 e BD-111.



**Figura 4.** Gráficos de Ozawa para análise cinética do propelente BS REX 1200; equação da reta:  $y = 12548x + 27,3$ ; ( $r^2 = 0,9920$ ).



**Figura 5.** Gráficos de Ozawa para análise cinética do propelente BD-111; equação da reta:  $y = -8839x + 19,5$ ; ( $r^2 = 0,9922$ ).

Assim, a energia de ativação e o fator pré-exponencial foram calculados utilizando as equações (1) e (2), respectivamente, [9],

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

$$(2) \quad A = \frac{1}{RT_m^2} \beta E_a e^{E_a / RT_m}$$

onde  $A$  representa o fator pré-exponencial,  $E_a$  a energia de ativação,  $R$  a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e a temperatura de pico na escala absoluta. Os parâmetros cinéticos obtidos estão apresentados na tabela 3.

**TABELA 3.** Parâmetros cinéticos para a decomposição térmica dos propelentes BS REX 1200 e BD-111.

Propelente	Ea	A
BS REX 1200	$(2,3 \pm 0,2) \text{ } 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$	$1,34 \text{ } 10^{25} \text{ min}^{-1}$
BD-111	$(1,6 \pm 0,1) \text{ } 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$	$3,31 \text{ } 10^{17} \text{ min}^{-1}$

O valor de  $E_a$  ( $2,3 \pm 0,2$ )  $10^2$  kJ mol $^{-1}$  obtido para o propelente BS REX 1200, determinado pelo método do deslocamento de pico, está em acordo com o determinado por Ning et al. [13] para a nitrocelulose com valor de  $2,1 \cdot 10^2$  kJ mol $^{-1}$ . Stankovic et al. [14] apresentam em seu trabalho um valor de  $2,1 \cdot 10^2$  kJ mol $^{-1}$  obtido para uma amostra de propelente base dupla, usando o modelo cinético apresentado na ASTM E 698. Neste caso, entretanto, deve-se observar que este dado foi obtido a partir de razões de aquecimento elevadas, 10 a  $60^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , o que gera valores de  $E_a$  superiores aos obtidos em baixas razões de aquecimentos [15], como as adotadas no presente trabalho e que resultaram num valor de  $E_a$  igual a ( $1,6 \pm 0,1$ )  $10^2$  kJ mol $^{-1}$  para o BD-111. Este comportamento pode ser explicado com base nos diferentes mecanismos encontrados, quando se trabalha com diferentes razões de aquecimento [3].

Em um estudo sobre a cinética de decomposição térmica para um propelente compósito Rocco et al. [3] relatam que o fator de compensação ( $Sp = E_a / \log A$ ) pode ser utilizado como parâmetro de avaliação sobre a variação dos mecanismos ocorridos durante o processo de decomposição. Neste trabalho, os autores [3] obtiveram  $E_a$  e  $A$  para diferentes frações de conversão, utilizando curvas TG, e a partir dos valores de "Sp" obtidos para cada etapa concluíram que os mecanismos de decomposição eram praticamente os mesmos durante todo o processo. Rocco et al. [3] relatam, ainda, que a energia de ativação obtida pelo método de deslocamento de pico de Ozawa é também chamada de energia de ativação aparente uma vez que o valor obtido reflete uma média aritmética das várias etapas ocorridas. Portanto, obtendo-se o "Sp" para as amostras de propelentes estudadas, neste trabalho, pode-se fazer uma analogia da equação geral de decomposição entre as respectivas amostras. Assim, observando-se os valores obtidos para o

BS REX 1200 ( $Sp = 9,09$ ) e BD-111 (9,19) conclui-se a princípio que os mecanismos ocorridos durante a decomposição não são significativamente diferentes.

Entretanto, analisando-se a  $E_a$  obtida para o BD-111 em relação à do BS REX 1200, supõe-se que os mecanismos ocorridos durante a decomposição são distintos. A princípio a diferença encontrada pode estar relacionada ao catalisador. Em geral, a ação dos catalisadores tem como fundamento alterar os mecanismos intermediários, diminuindo, assim, a energia de ativação, consequentemente, aumentando a velocidade da reação. Entretanto, a sua presença não deve alterar o produto final da reação [16]. Deste modo, a proximidade obtida para os valores de "Sp" das amostras de propelentes BS REX 1200 e BD-111 demonstram que as etapas gerais de decomposição das respectivas amostras não são significantemente diferentes. Em relação à influência da nitroglicerina no processo de decomposição Sadasivan e Bhaumik [11] relatam que este composto não promove mudanças significativas, devido à sua volatilização na etapa inicial de aquecimento, e que este processo é dominado pela quebra da cadeia de nitrocelulose.

## Conclusões

Pelo método cinético empregado neste trabalho as curvas DSC das amostras de propelente BS REX 1200 e BD-111 concordam de forma satisfatória com a literatura pertinente. Cabe salientar ainda, que para as curvas referentes ao propelente BD-111 foi observado o surgimento de um evento secundário, em virtude da presença de salicilato. Em uma análise dos desvios padrões obtidos para as temperaturas de pico, em diferentes razões de aquecimento, e do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) do gráfico de Ozawa, de ambas as amostras, observou-se que o método empregado apresentou-se adequado. Em relação às energias de ativação obtidas para os propelentes, observa-se que o BD-111 é

mais sensível a variações de temperatura, requerendo assim, maiores cuidados em ambiente de estocagem, quando comparado ao BS REX 1200.

J. Andrade, K. Iha, J. A. F. F. Rocco, G. P. Franco, N. Suzuki, M. E. V. Suárez-Iha. Determination of kinetics parameters of thermal decomposition to BS and BD propellants.

**Abstract:** The purpose of this work was to determine the kinetics parameters of the thermal decomposition of a sample single-base (BS) and double-base (BD) propellants. The experimental data obtained by differential scanning calorimetry (DSC) were adjusted to the pseudo-first order kinetic model of Flynn, Wall and Ozawa. The respective parameters obtained are: BS REX 1200 ( $E_a$ )  $(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  and ( $A$ )  $1.34 \cdot 10^{25} \text{ min}^{-1}$ ; BD-111 ( $E_a$ )  $(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  and ( $A$ )  $3.31 \cdot 10^{17} \text{ min}^{-1}$ . IR spectrum has confirmed the presence of salicilate in the double-base (BD) propellant and some correlations corroborate the conclusions about the decomposition mechanism.

**Keywords:** kinetics; thermal analysis; propellants

## Referências

- [1] P. Folly, P. Mäder, Chimia 58 (2004) 374.
- [2] N. S. Fernandes, S. A. Araujo, M. Ionashiro, Eclét. Quím. 31 (2006) 39.
- [3] J. A. F. F. Rocco, J. E. S. Lima, A. G. Frutuoso, K. Iha, M. Ionashiro, J. R. Matos, M. E. V. Suárez-Iha, J. Therm. Anal. Cal. 77 (2004) 803.
- [4] E. Y. Ionashiro, T. S. R. Hewer, F. L. Fertonani, E. T. de Almeida, M. Ionashiro, Eclét. Quím. 29 (2004) 53.
- [5] J. Andrade, K. Iha, J. A. F. F. Rocco, E. M. Bezerra, M. E. V. Suárez-Iha, G. F. M. Pinheiro, Quim. Nova 30 (2007) 952.
- [6] W. Phillips, C. A. Orlick, R. Steinberger, J. Phys. Chem. 59 (1955) 1034.
- [7] G. I. Evans, S. Gordon, American Institute of Aeronautics and Astronautics and Society of Automotive Engineers (AIAA) 29 (1972) 1086.
- [8] N. Binke, L. Rong, Y. Zengquan, W. Yuan, Y. Pu, H. Rongzu, Y. Qingsen, J. Therm. Anal. Cal. 58 (1999) 403.
- [9] T. A. Ozawa, J. Therm. Anal. 2 (1970) 301.
- [10] ASTM E 698-05: standard test method for arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the flynn, wall and ozawa method. Philadelphia, 2005.
- [11] N. Sadasivan, A. Bhaumik, J. Therm. Anal. 29 (1984) 1043.
- [12] D. Philip, A. John, C. Y. Panicker, H. T. Varghese, Spectrochim. Acta 57 (2001) 1561.
- [13] B. Ning, Termochim. Acta 416 (2004) 47.
- [14] M. Stankovic, V. Kapor, S. Petrovic, J. Therm. Anal. Cal. 56 (1999) 1383.
- [15] G. F. M. Pinheiro, Decomposição térmica de explosivos. 2003. 202f. Tese (Doutorado em Física e Química dos Materiais Aeroespaciais) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2005.
- [16] P. Atkins, L. Jones, Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio ambiente, Bookman, Porto Alegre, 1º ed., 2001, cap. 13.

Recebido em: 04/07/2007

Aceito em: 17/08/2007