

Determinação de Parâmetros Cinéticos na Caracterização do Envelhecimento Acelerado do PBX (*Plastic-Bonded Explosive*)

Edemar Kirchhof¹, Nanci Miyeko Nakamura², Camila Maria Lapa², Glaci Ferreira Martins Pinheiro², José Atílio Fritz Fidel Rocco¹, Koshun Iha¹

¹ ITA – Instituto Tecnológico de Aeronáutica – Departamento de Química – Praça Mal. Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácias – São José dos Campos – SP – CEP 12228-900

² IAE – Instituto de Aeronáutica e Espaço – Divisão de Sistemas de Defesa – Praça Mal. Eduardo Gomes, 50 – Vila das Acácias – São José dos Campos – SP – CEP 12228-904

Resumo – Este artigo visa estimar o tempo e a temperatura de envelhecimento acelerado do PBX através da equação de Arrhenius, equivalente ao tempo de armazenagem à temperatura de 25 °C. As curvas da decomposição térmica das amostras foram obtidas pela técnica de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial). Os parâmetros cinéticos tais como a energia de ativação e o fator pré-exponencial foram determinados pelo método de Ozawa e o método de Kissinger. Resultados iniciais deste estudo apontaram que para um período de 10 anos de estocagem em paio o material não sofreu alterações significativas de envelhecimento. Para estudos da vida útil do PBX o envelhecimento acelerado a temperatura de 60 °C por um período de cinco semanas é equivalente a cinco anos de envelhecimento natural a 25 °C.

Palavras-Chave – Envelhecimento acelerado, método de Ozawa e método de Kissinger.

I. INTRODUÇÃO

A predição da vida útil do alto explosivo PBX pode ser estimada através de análises de química analítica tais como análise térmica, cálculos cinéticos de decomposição e de estabilidade térmica. Das análises térmicas, empregou-se a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) complementadas por análise de estabilidade química a vácuo [1]-[3].

As técnicas de análises térmicas permitem determinar a entalpia, a capacidade calorífica e a resistência térmica total ao fluxo calorífico, durante a decomposição térmica da amostra do material. Permitem também determinar a curva de decomposição térmica em função do tempo e/ou temperatura [3]. De outra forma, a análise de estabilidade química permite verificar a quantidade de gases que se desprendem quando a amostra é submetida a uma temperatura de 100 °C durante o período de 48 h, sob atmosfera de pressão reduzida (vácuo) [4].

Neste estudo, foram empregados os Métodos de Ozawa e de Kissinger para determinação dos parâmetros cinéticos. Compararam-se os valores de energia de ativação de ambos os métodos cinéticos para o cálculo do envelhecimento acelerado equivalente ao período de armazenagem do PBX. Para a predição do tempo de envelhecimento acelerado utilizou-se a equação de Arrhenius.

Edemar Kirchhof, edemarkirchhof@yahoo.com.br, tel -12- 39473825, Nanci Miyeko Nakamura, nancinmn@iae.cta.br, tel – 12-39474695, Camila Maria Lapa, camilacml@iae.cta.br, tel – 12-39412333, Glaci F. M. Pinheiro, glacigfmp@iae.cta.br, tel – 12-39474700, José Atílio Fritz Fidel Rocco, friz@ita.br, (19) 99605-2233 Koshun Iha, kushun@ita.br, (11) 97142-9751

II. MATERIAL E MÉTODO

O PBX utilizado neste estudo foi produzido pela (Divisão de Sistemas de Defesa) ASD-IAE sendo disponibilizados para esta pesquisa os lotes das macerações Mac 14-2002 e Mac 01-2009 compostos basicamente de 80% de HMX (*High Melting point eXplosive*) como carga principal. O *Binder* foi composto de PBLH (Polibutadieno Líquido Hidroxilado), TDI - (Tolueno 2,4-Diisocianato) como agente de cura e como plastificante o DOA (*Diocil Adipato*).

Nesta primeira etapa do trabalho, empregou-se a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pelo emprego do Equipamento DSC 8000 Perkin Elmer. A massa inicial da amostra foi de 1,00 mg com razões de aquecimento fixadas em 1, 2, 3 e 4 °C/min. Empregou-se atmosfera inerte com vazão de 50 mL de nitrogênio. As curvas DSC foram levantadas na faixa de temperatura entre 80 e 320 °C. Todas as curvas foram levantadas em triplicata.

As análises de estabilidade química a vácuo seguiram as recomendações da norma NEB/T, M-248 Explosivos e Pólvoras Mecânicas – Estabilidade Química a 100 °C.

Cinética de Decomposição Térmica

Os modelos desenvolvidos para cálculos cinéticos de decomposição térmica de materiais energéticos têm partido da taxa de conversão da massa inicial da amostra, $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$, com um processo de decomposição isotérmico (temperatura constante) é expresso pela expressão matemática abaixo relacionada.

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

Onde:

α é a quantidade de amostra;

t é tempo;

k é a constante de velocidade; e

$f(\alpha)$ é a função de decomposição térmica.

A constante de Arrhenius é utilizada para realizar a correlação dos parâmetros cinéticos de decomposição com a temperatura através da expressão de Arrhenius, como apresentado abaixo pelas equações (2) e (3).

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

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}f(\alpha), \quad (3)$$

Onde:

A é o fator pré-exponencial;
 E_a é a energia de ativação;
 R é a constante Universal dos gases; e
 T é a temperatura absoluta (K).

Para os processos não isotérmicos, onde a variação temporal é dada por $\beta = \frac{dT}{dt}$, emprega-se a correlação expressa na equação.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT, \quad (4)$$

A partir destas equações acima foram desenvolvidos diversos modelos para cálculos cinéticos de decomposição térmica de materiais no estado sólido, incluindo os energéticos.

O método de Ozawa [1]-[5] que foi desenvolvido inicialmente a partir de curvas termogravimétricas. Partindo da equação (4) e resolvendo a integral, aplicando logaritmo tem-se.

$$\log \beta = -0,457 \frac{E_a}{RT} - 2,315 + \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log(g(\alpha)), \quad (5)$$

Em 1970 Ozawa [5], demonstrou que o método inicial é aplicável ao pico de temperatura da fase exotérmica das curvas fornecidas pelo DSC considerando *que no pico a fração de decomposição independe da razão de aquecimento*.

Desta forma, se a reação é consistente com a equação (4), como o gráfico exibe uma relação linear entre o $\log \beta \times \left(\frac{1}{T} \right)$, onde T é a temperatura máxima do pico exotérmico, da inclinação da reta resultante calcula-se a energia de ativação.

$$E_a = -2,19R \left(\frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right), \quad (6)$$

Ao assumir que a reação é de primeira ordem, pode-se calcular o fator de frequência, A .

$$A = \frac{1}{RT^2} \beta E_a e^{E_a/RT}, \quad (7)$$

Este método é conhecido como o método do deslocamento de pico da fase exotérmica da curva DSC sendo a base da norma ASTM E-698 (1984).

Método Ozawa

O método Ozawa é uma forma de se obter os parâmetros cinéticos da reação. Nesse método, o logaritmo da razão de aquecimento (f) é plotado em função do inverso da temperatura do pico de transição. A energia de ativação também é calculada por esse método por meio do coeficiente angular da reta média entre os pontos, obtida por meio de regressão linear; a extrapolação dessa reta também fornece o fator pré-exponencial (A). Exibe a reta obtida por meio do método de Ozawa. [1]

A equação que determina matematicamente o método de Ozawa é descrita abaixo.

$$\ln \beta = \ln[A] - \frac{E_a}{RT}, \quad (8)$$

A partir dos dados obtidos por DSC, constrói-se o gráfico de $\log \beta$ versus $1/T$, determina-se a energia de ativação para cada fração de conversão de massa através da inclinação da reta é $E_a = -2,19R \left(\frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right)$. [1]-[5]

Método de Kissinger

Kissinger em 1956 desenvolveu um método cinético para decomposição de primeira ordem utilizando dados de DTA para obtenção de parâmetros cinéticos através da expressão $f(\alpha) = (1-\alpha)$. Onde esta é válida para qualquer valor de T , deste que, o α e o T sejam medidos no mesmo instante.

Considerando que a derivada da taxa de reação em relação ao tempo é zero $\left(\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0 \right)$.

Em processos não isotérmicos onde $\beta = \frac{dT}{dt}$, e aplicando o logaritmo e derivando em (3) obtemos:

$$\frac{d \left(\frac{\ln \beta}{T^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = -\frac{E_a}{R}, \quad (9)$$

A energia de ativação é obtida através da inclinação de reta do gráfico de $\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right)$, versus $\left(\frac{1}{T} \right)$, onde o coeficiente angular é igual a $\left(\frac{-E_a}{R} \right)$ e a interseção da reta é igual a $\ln \left(\frac{AR}{E_a} \right)$.

Com a obtenção da E_a e A através dos métodos acima é possível determinar a constante de velocidade de reação, a qual é uma característica do processo de degradação térmica do material energético.

III. RESULTADO E DISCUSSÕES

Estabilidade química a vácuo

O teste de estabilidade química a vácuo foi realizado conforme estabelecido pela norma NEB/T, M-248 Explosivos e Pólvoras Mecânicas – Estabilidade Química a 100 °C, os resultados mostraram que o explosivo PBX despreendeu 0,27 mL de gases, sendo assim, esta de acordo com os parâmetros previstos na norma, que determina a quantidade de gases liberado pela amostra deve ser menor que 2,0 ml para estar em boas condições.

Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Foram realizados ensaios com amostra dos lotes Mac 14-2002 e Mac 01-2002 em DSC com as razões de aquecimento ($\beta = 1, 2, 3$ e 4 °C/minutos), as corridas foram feitas com temperaturas entre 80 a 320 °C e um fluxo de nitrogênio de 50 mL por minuto.

As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumínio furados com quantidade de $1,00 \pm 0,03$ mg de massa e com 2100 pontos por corridas. [6]-[7]

Através das curvas de DSC são obtidos os dados do pico de decomposição para gerar a tabela o gráfico de $\log \beta$ versus $\left(\frac{1}{T} \right)$ do método Ozawa e o gráfico de $\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right)$, versus $\left(\frac{1}{T} \right)$ do método de Kissinger, onde o coeficiente angular da reta será igual a $\left(\frac{-E_a}{R} \right)$, para ambos os métodos.

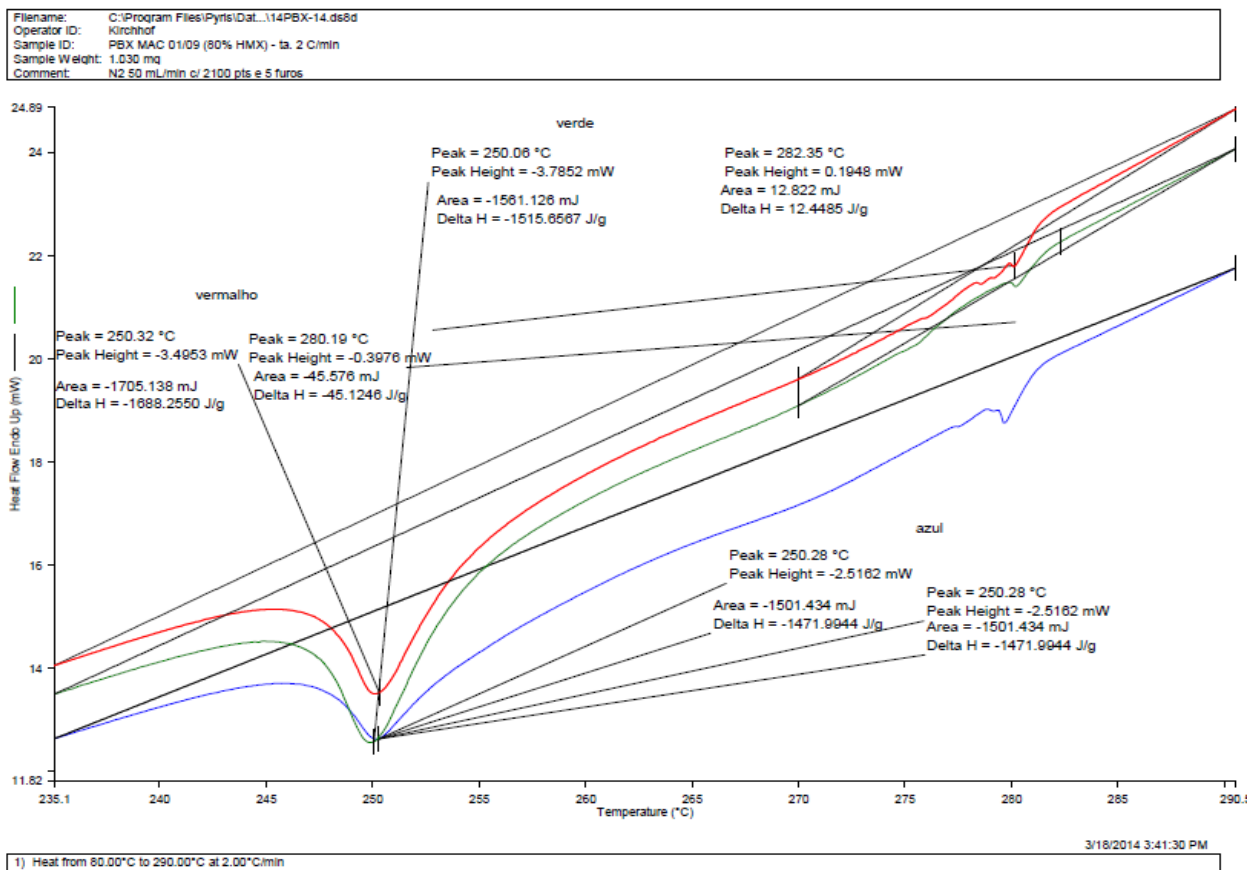


Fig. 1. Curvas de DSC com razão de aquecimento de 2 °C por minutos do PBX da Mac 14-2002.

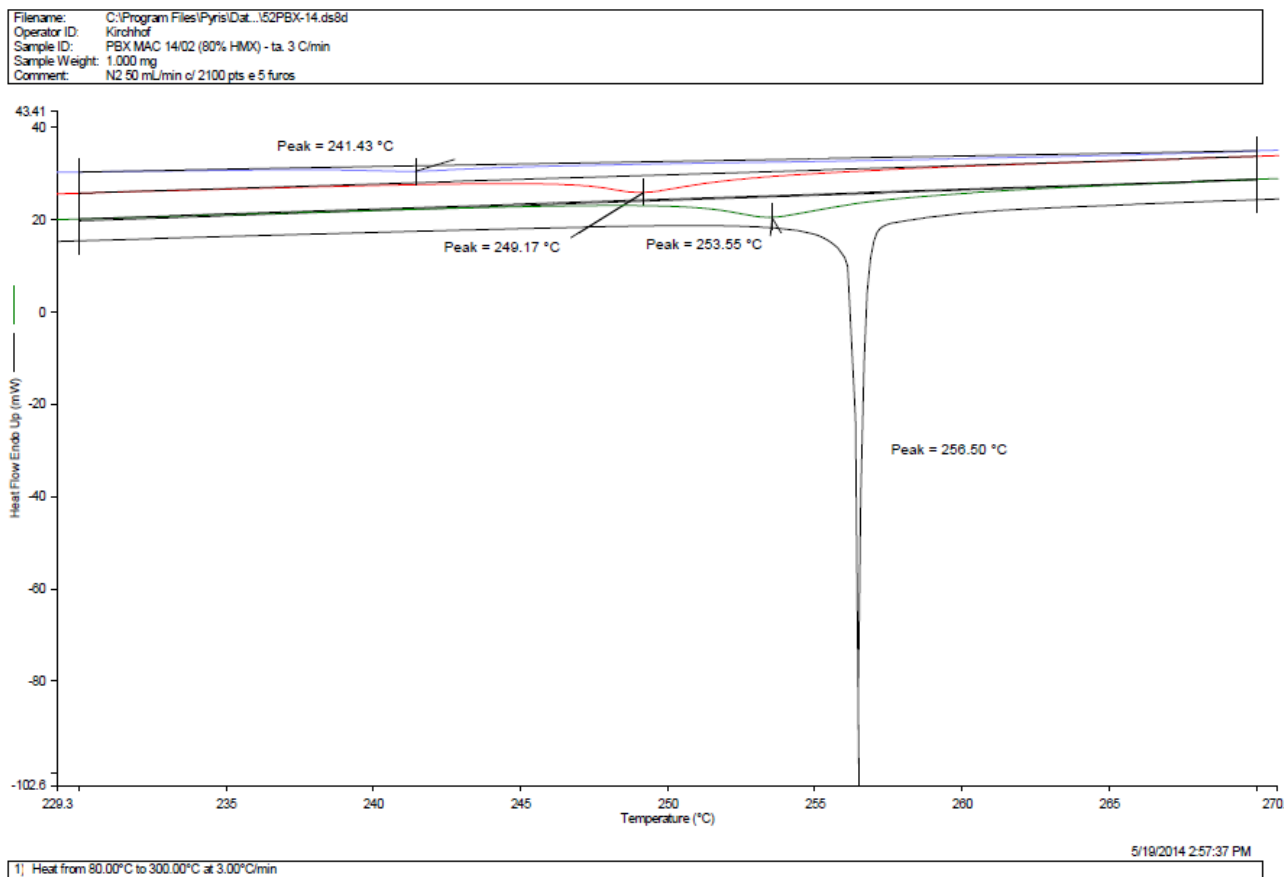


Fig. 2. Curvas de DSC com razão de aquecimento de 2, 3 e 4 °C por minutos do PBX da Mac 14-2002.

Tabela I. DADOS OBTIDOS COM CURVAS DSC NAS TAXAS DE 1, 2, 3 e 4 °C/min DO PBX (80% HMX) DE MAC 14/2002

β (°C/min)	Temp. de pico (°C)	Onset	endset	Área (mJ)	Delta H (J/g)
1	242,66	236,97	250,51	-1212,8	-1177,4
1	241,43	237,29	250,42	-1166,7	-1190,4
1	242,36	236,68	250,2	-1190,4	-1202,4
2	249,20	244,28	254,09	-932,9	-905,7
2	249,17	246,01	253,56	-774,6	-753,0
2	248,14	244,88	255,06	-756,7	-734,6
3	255,82	249,92	258,35	-727,0	-727,0
3	254,00	249,81	260,41	-606,5	-588,8
3	253,55	251,26	260,63	-666,6	-647,2
4	257,27	255,85	256,54	-1134,4	-1134,4
4	256,50	256,09	256,79	-1181,6	-1169,9
4	256,24	256,86	257,54	-1276,6	-1276,6

A partir dos dados da tabela I foi calculada energia de ativação através dos métodos de Ozawa, conforme o gráfico de $\log(\beta)$, versus $\left(\frac{1}{T}\right)$ apresentado na fig. 3.

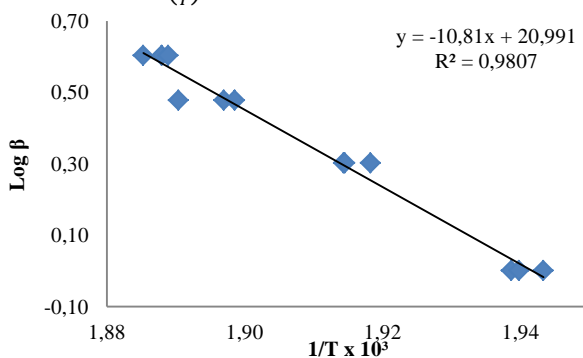


Fig. 3. Gráfico $\log(\beta)$ versus $(1/T)$ para determinação da energia de ativação pelo método de Ozawa.

A energia de ativação e o fator pré-exponencial pelo método de Ozawa é de 196,8 KJ/mol e $1,25 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$, respectivamente e o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9807.

A partir dos dados da tabela I foi calculada a energia de ativação pelo método de Kissinger, através do gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$, versus $\left(\frac{1}{T}\right)$ apresentado na fig. 4.

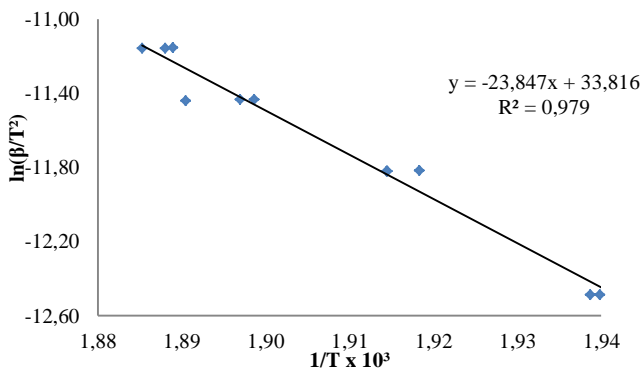


Fig. 4. Gráfico $\ln(\beta/T^2)$ versus $(1/T)$ para determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger

A energia de ativação obtida pelo método de Kissinger do lote Mac 14-2002 é de 198,3 KJ/mol, o A é de $6,39 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$ e o coeficiente de determinação (R^2) de 0,979.

Os dados obtidos pelas curvas DSC realizados em triplicata formam a tabela abaixo, onde foram realizados os cálculos de energia de ativação e fator de frequência.

Tabela II. DADOS OBTIDOS COM CURVAS DSC NAS TAXAS DE 1, 2, 3 e 4 °C/min DO PBX (80% HMX) DE MAC 01/2009

β (°C/min)	Temp. de pico (°C)	Onset	endset	Área (mJ)	Delta H (J/g)
1	243,55	238,37	252,31	-2281,3	-2258,6
1	243,62	239,89	252,12	-2495,2	-2446,2
1	243,45	237,45	251,32	-2765,45	-2738,3
2	250,06	244,28	254,09	-1809,2	-1756,5
2	250,28	246,01	253,56	-1657,7	-1625,2
2	250,32	244,88	255,06	-1705,1	-1688,3
3	254,17	249,92	258,35	-1369,4	-358,6
3	254,69	249,81	260,41	-1487,2	-473,0
3	256,13	251,26	260,63	-1564,1	-558,5
4	257,51	255,85	256,54	-1374,7	-1361,1
4	259,6	256,09	256,79	-1355,7	-1342,2
4	259,65	256,86	257,54	-1543,4	-1528,1

A partir dos dados da tabela II foi calculada energia de ativação através dos métodos de Ozawa, conforme o gráfico de $\log(\beta)$, versus $\left(\frac{1}{T}\right)$ apresentado na fig. 5.

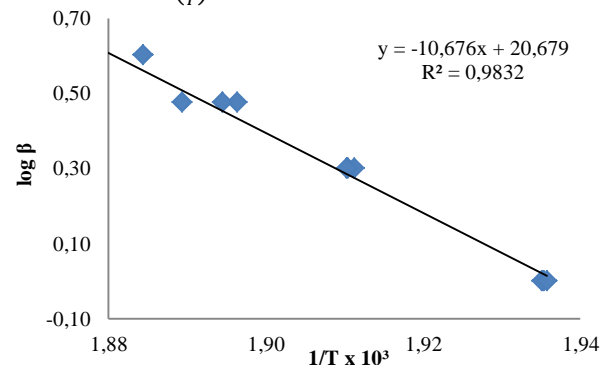


Fig. 5. Gráfico $\log(\beta)$ versus $(1/T)$ para determinação da energia de ativação da pelo método de Ozawa

A energia de ativação e o fator pré-exponencial pelo método de Ozawa é de 194,4 KJ/mol e $6,39 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$, respectivamente e o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9816.

A partir dos dados da tabela II foi calculada a energia de ativação pelo método de Kissinger, através do gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$, versus $\left(\frac{1}{T}\right)$ apresentado na fig. 6.

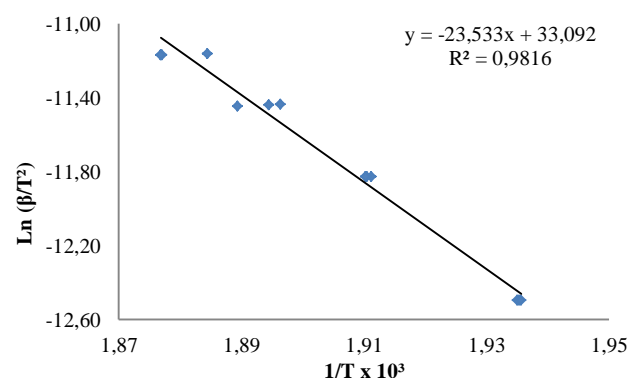


Fig. 6. Gráfico $\ln(\beta/T^2)$ versus $(1/T)$ para determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger

A energia de ativação obtida pelo método de Kissinger do lote Mac 01-2009 é de 195,7 KJ/mol, A é igual $5,74 \times 10^{18} \text{ s}^{-1}$ e o coeficiente de determinação (R^2) de 0,9816.

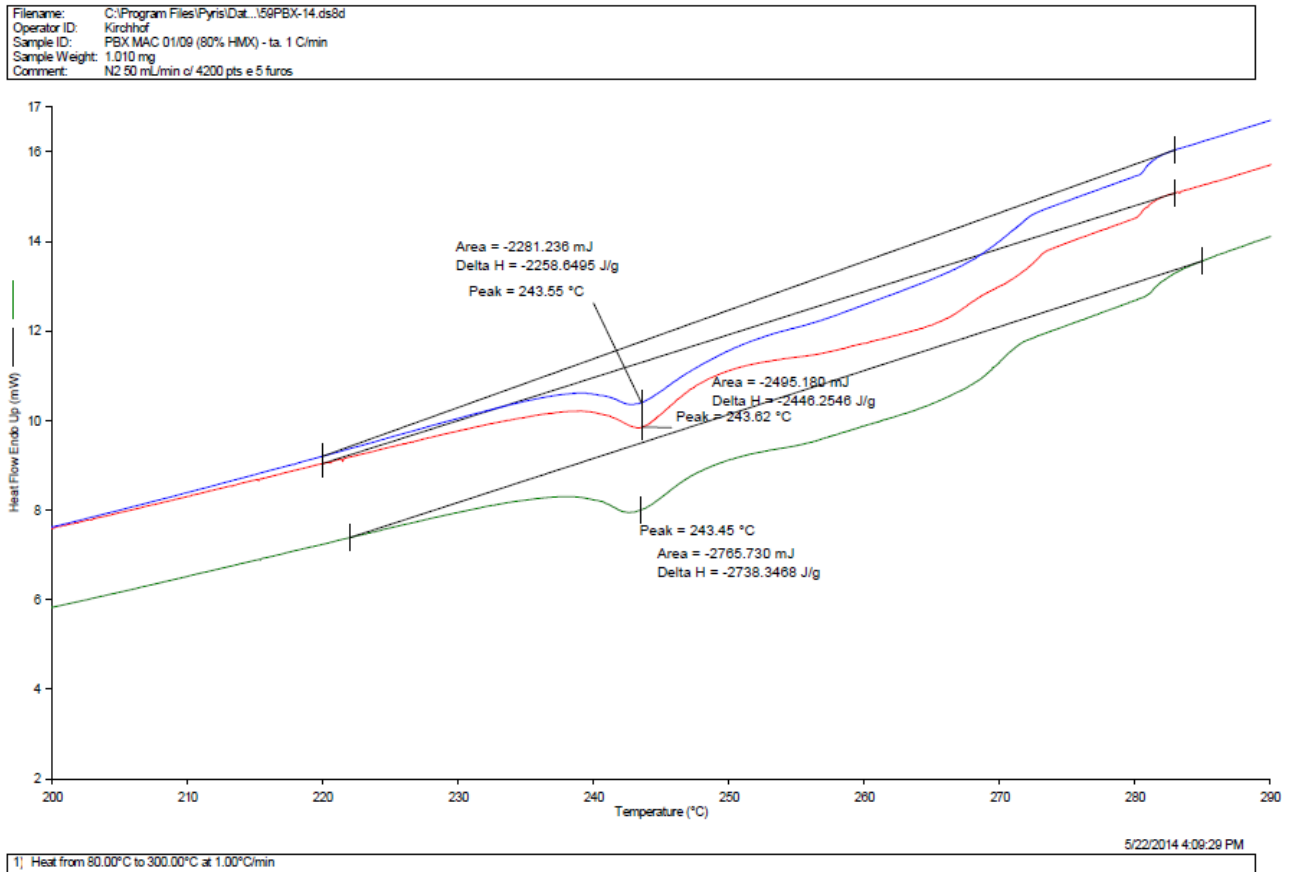


Fig. 7. Curvas de DSC com razão de aquecimento de 1°C por minutos do PBX da Mac 01-2009.

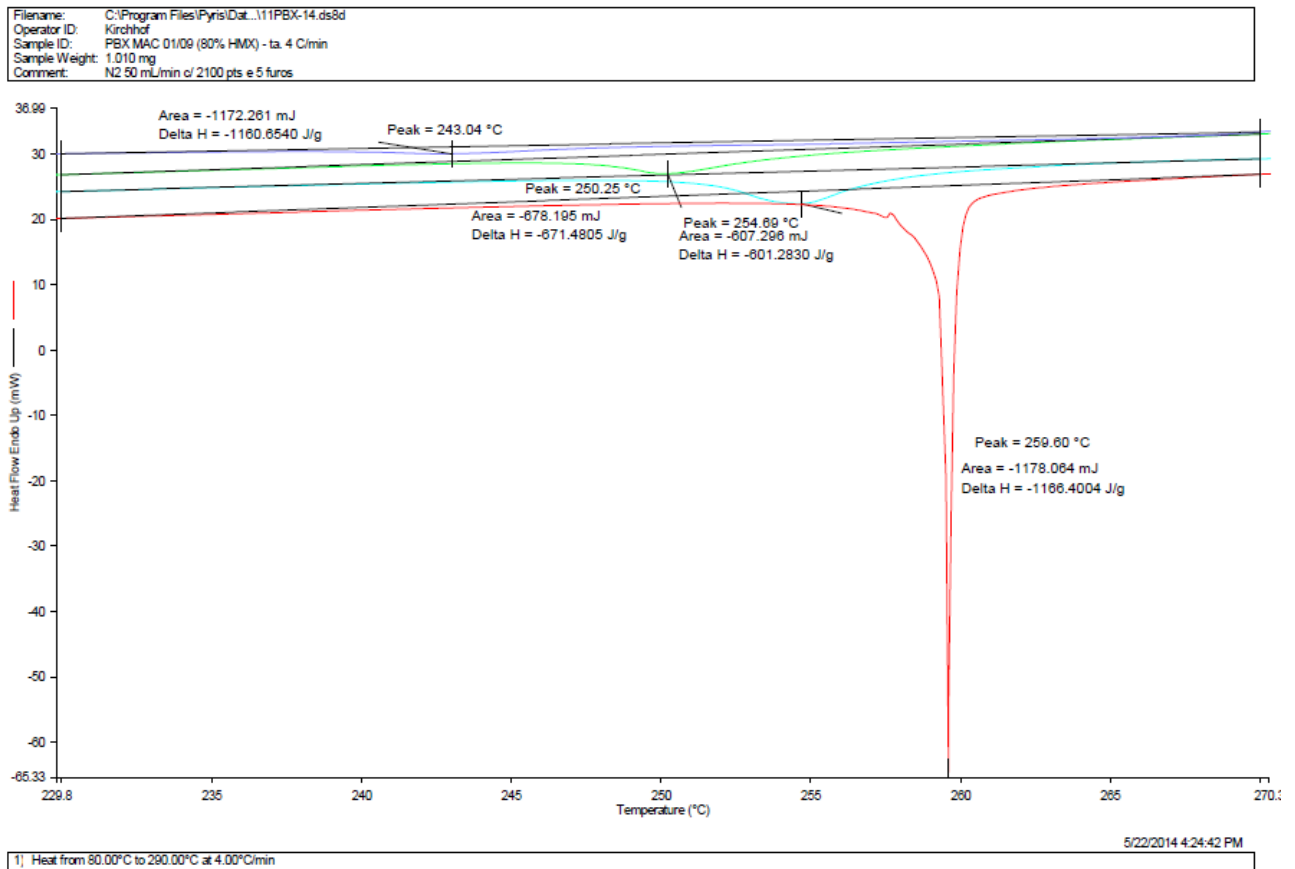


Fig. 8. Curvas de DSC com razão de aquecimento de 1, 2, 3 e 4 °C por minutos do PBX da Mac 01-2009.

Cálculo do envelhecimento acelerado

Através dos dados de análise térmica e utilizando os métodos cinéticos de Ozawa e Kissinger foi levantado os parâmetros cinéticos tais como a E_a e o fator de Arrhenius (A). Aplicando o método de Arrhenius pode-se estimar o tempo e a temperatura do envelhecimento de materiais energéticos, no caso o PBX.[7]-[10]

Neste estudo foi estimado que o envelhecimento acelerado a uma temperatura de 60 °C por 35 dias é equivalente a cinco anos de envelhecimento natural a 25 °C.

IV. CONCLUSÕES

Aplicou-se método de análise térmica através de calorimetria exploratória diferencial na determinação dos parâmetros cinéticos do envelhecimento de formulações de PBX.

Com base nestes parâmetros cinéticos foi possível estimar a temperatura e o tempo caracterizando o envelhecimento acelerado de explosivos e propelentes.

Este estudo mostrou que o PBX é um explosivo estável ao referido processo de envelhecimento.

REFERÊNCIAS

- [1] Silva G., Iha K., Aplicação da calorimetria exploratória diferencial no estudo da cinética de transição $\alpha \rightarrow \delta$ HMX, *Quim. Nova*, Vol. 27, N°. 6, 889-891, 2004.
- [2] Krabbendam-LaHaye E. L. M., Klerk* W. P. C and Krämer R. E., The kinetic behaviour and thermal stability of commercially available explosives, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 80 (2005) 495-501.
- [3] De Klerk WP (1996) Thermal Analysis of some Propellants and explosives with DSC and TG/DTA. <http://handle.dtic.mil/100.2/ADA320678>. Acessado, Jan 2014.
- [4] Norma do Exército Brasileiro NEB/T, M-248, Explosivos e pólvoras mecânicas – Estabilidade química a 100°C.
- [5] ASTM E698 11, Standart Test Method for Arrhenius Kinetic Constants for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method, ASTM International Standart, 2014.
- [6] Q.-L. Yan, S. Zeman, F.-Q. Zhao, A. Elbeih, Noniso-thermal analysis of C4 bonded explosives containing different cyclic nitramines, *Thermochemica Acta* 556 (2013)6-12.
- [7] Q.-L. Yan, S. Zeman, A. Elbeih, Thermal behavior and decomposition kinetics of Viton A bonded explosives containing attractive cyclic nitraminas, *Thermochemica Acta* 562 (2013) 56- 64
- [8] Q.-L. Yan, S. Zeman, A. Elbeih, Recent advances in thermal analysis and stability evaluation of insensitive plastic bonded explosives (PBXs), *Thermochemica Acta* 537 (2012) 1- 12.
- [9] Silva G., Iha K., Estudo cinético da decomposição térmica do pentaeritrol-tetranitrado (PETN), *Quím. Nova* vol. 31 n° 8, 2008.
- [10] Q.-L. Yan, S. Zeman, J. Selesovsky, R. Svoboda, A. Elbeih, Thermal behavior and decomposition kinetics of formex-bonded explosives containing different cyclic nitramines, *J. Therm. Anal. Calorim.* 111 (2013)1419-1430.