

## 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 Acácias 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 Acácias 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 ( $E_a$ ) ( $2,3 \pm 0,2$ )  $10^2$  kJ mol<sup>-1</sup> e (A)  $1,34 \cdot 10^{25}$  min<sup>-1</sup>; BD-111 ( $E_a$ ) ( $1,6 \pm 0,1$ )  $10^2$  kJ mol<sup>-1</sup> e (A)  $3,31 \cdot 10^{17}$  min<sup>-1</sup>. 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).

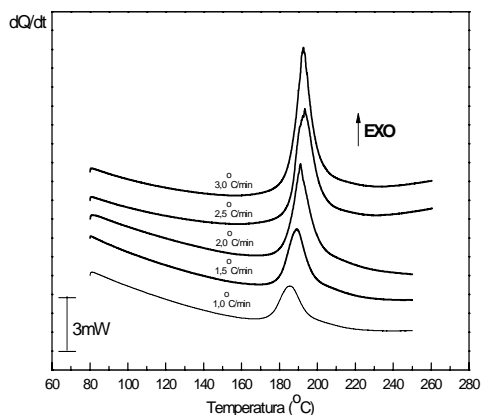
Este trabalho tem como objetivo determinar os parâmetros cinéticos de decomposição térmica de amostras de propelente base simples (BS) e base dupla (BD), fabricadas pela Indústria de Materiais Bélicos do Brasil (IMBEL), registradas sob o nome comercial de BS REX 1200 e BD-111. Para a determinação desses 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 °C min<sup>-1</sup>. 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 mL min<sup>-1</sup>. 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 cm<sup>-1</sup>, ganho 1, região espectral 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e 40 varreduras. Para isto, a amostra de propelente BD-111 foi tratada com éter (35 °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 °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 °C e este se torna mais evidente nas razões de aquecimento de 2,0 a 3,0 °C min<sup>-1</sup>. 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].

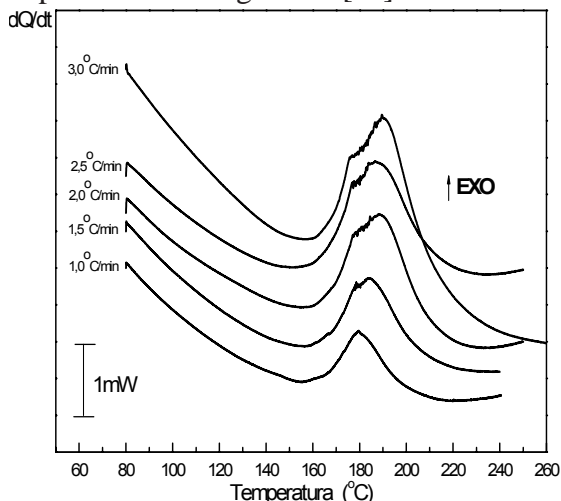


Figura 2. Curvas DSC do propelente BD-111.

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].

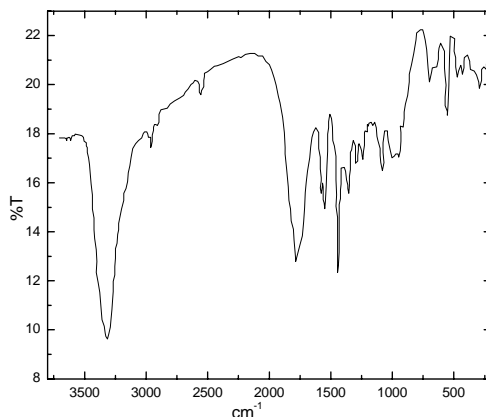


Figura 3. Espectro de FTIR do propelente BD-111.

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 reprodutibilidade 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,  $T_m$ .

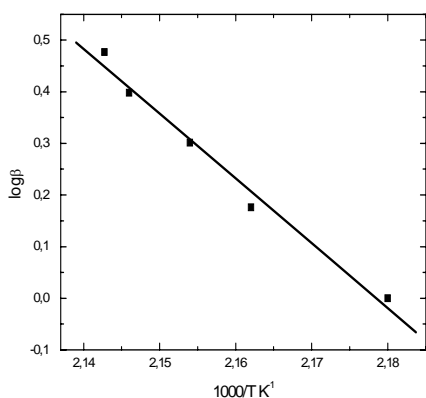
Tabela 1. Temperaturas de pico obtidas em triplicata, em diferentes razões de aquecimento por meio das curvas DSC para o propelente BS.

Razão de aquecimento ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )	$T_m$ 1	$T_m$ 2	$T_m$ 3	Média
	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	
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	$192,8 \pm 0,5$
				$194,1 \pm$

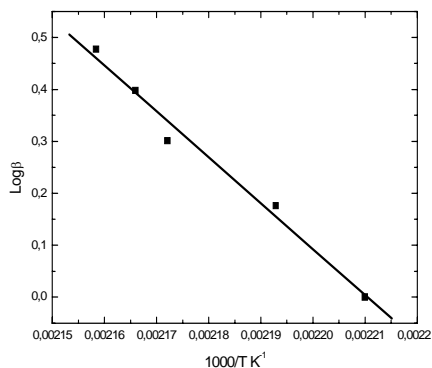
**Tabela 2.** Temperaturas de pico obtidas em triplicata, em diferentes razões de aquecimento por meio das curvas DSC para o propelente BD.

Razão de aquecimento	T <sub>m</sub> 1	T <sub>m</sub> 2	T <sub>m</sub> 3	Média
(°C min <sup>-1</sup> )	°C	°C	°C	°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  $T_m$  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	E <sub>a</sub>	A
BS REX 1200	(2,3 ± 0,2) 10 <sup>2</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	1,34 10 <sup>25</sup> min <sup>-1</sup>
BD-111	(1,6 ± 0,1) 10 <sup>2</sup> kJ mol <sup>-1</sup>	3,31 10 <sup>17</sup> min <sup>-1</sup>

O valor de  $E_a$  ( $2,3 \pm 0,2$ )  $10^2$  kJ mol<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup>. Stankovic et al. [14] apresentam em seu trabalho um valor de  $2,1 \cdot 10^2$  kJ mol<sup>-1</sup> 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  $60$  °C min<sup>-1</sup>, 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<sup>-1</sup> 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, conseqüentemente, 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 significativamente 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.

Recebido em: 04/07/2007

Aceito em: 17/08/2007

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 ( $E_a$ )  $(2.3 \pm 0.2) 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  and ( $A$ )  $1.34 10^{25} \text{ min}^{-1}$ ; BD-111 ( $E_a$ )  $(1.6 \pm 0.1) 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  and ( $A$ )  $3.31 10^{17} \text{ min}^{-1}$ . IR spectrum has confirmed the presence of salicylate 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. Mädera, *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. Fertoni, 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.