

ESTIMATIVA DE VIDA ÚTIL DO PBX (*plastic-bonded explosive*) COM ENVELHECIMENTO ACELERADO

Edemar Kirchhof^{a,*}, Roberta Jachura Rocha^a, Nanci Miyeko Nakamura^b, Camila Maria Lapa^b, Glaci Ferreira Martins Pinheiro^b, Rene Francisco Boschi Gonçalves^c, José Afílio Fritz Fidel Rocco^a e Koshun Iha^a

^aDepartamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 12228-900 São José dos Campos – SP, Brasil

^bDivisão de Sistemas de Defesa, Instituto de Aeronáutica e Espaço, 12228-904 São José dos Campos – SP, Brasil

^cFaculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Pará, 66075-110 Belém – PA, Brasil

Recebido em 05/10/2015; aceito em 16/02/2016; publicado na web em 25/04/2016

ESTIMATE OF PBX (PLASTIC-BONDED EXPLOSIVE) SHELF LIFE WITH ACCELERATED AGING. This article aims to estimate the shelf life of the PBX by thermal analysis estimated by the Arrhenius equation, equivalent to the time of storage at accelerated aging. The PBX was subjected to accelerated aging in an oven at controlled temperature 60 °C for periods of 5, 10, 15 and 25 weeks, which are equivalent to 5, 10, 15 and 25 of natural aging, respectively, at a temperature of 25 °C. The curves of thermal decomposition of the samples were obtained by the DSC (Differential Scanning Calorimetry) technique. The kinetic parameters, such as the activation energy and pre-exponential factor, were determined by the Ozawa method and the Kissinger method. Initial results of this study indicated that, for a period of 25 years of storage in the cargo hold, the material did not change this aging significantly. To study the life of PBX analyzes, vacuum chemical stability were also conducted to verify the safety of explosive handling.

Keywords: accelerated aging; Ozawa method and Kissinger method; shelf life; explosive PBX.

INTRODUÇÃO

A estabilidade química dos materiais energéticos utilizados em artefatos bélicos é um dos principais pontos de estudos nos mais diversos centros de pesquisas pelo mundo, pois estes materiais necessitam apresentar requisitos mínimos que permitam a sua utilização pelas Forças Armadas com relação à segurança em seu manuseio e transporte, além das condições adequadas de armazenamento durante longos períodos de tempo.

Os materiais energéticos são, regularmente, estocados por longos períodos em paióis. Os paióis são locais destinados à armazenagem de artefatos bélicos e apresentam características peculiares, podendo apresentar paredes reforçadas ou não, sendo sempre recomendado que fiquem situados em locais onde haja escassa circulação de pessoas e veículos, a fim de se evitar danos às pessoas, a instalações, rodovias e ferrovias. Porém, é comum que o armazenamento destes materiais exceda a vida útil estimada por seus fabricantes, pois estes apenas garantem uma vida útil relativamente curta. Portanto, este estudo tem como objetivo avaliar um método acessível e confiável para determinar a vida útil dos explosivos de forma a adaptar esse conhecimento na prevenção de riscos relacionados à sua utilização.

O estudo da decomposição térmica de nitraminas vem sendo realizado nas últimas três décadas e ainda não está finalizado devido à complexidade do mecanismo e do aperfeiçoamento de técnicas que permitem maiores investigações. Diversas metodologias estão disponíveis para a realização da medição de estabilidade de materiais energéticos. 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. As técnicas de análise térmica têm sido muito utilizadas nas análises destes materiais devido à segurança, pois necessitam somente de pequenas quantidades de amostras, e também porque possibilitam o estudo nos modos isotérmico e não-isotérmico em diversas condições de temperatura e atmosferas. Estudos disponíveis na literatura¹⁻⁵ utilizam a análise térmica diferencial, calorimetria

exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TG) para a determinação de parâmetros cinéticos. As técnicas de cromatografia gasosa (GS), espectroscopia de massa (MS) e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) também vêm sendo utilizadas no estudo da decomposição de nitraminas.⁶⁻¹⁰

Das análises térmicas, empregou-se neste trabalho a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) complementada por análise de estabilidade química a vácuo, o que permite obter parâmetros cinéticos com custos relativamente baixos.¹¹⁻¹³

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, além de determinar a curva de decomposição térmica em função do tempo e/ou temperatura.¹³ 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).¹⁴

As investigações cinéticas são, atualmente, umas das aplicações mais importantes da análise térmica.¹⁵⁻¹⁷ A complexidade da decomposição de compostos contendo HMX, somando-se às variações nos métodos e procedimentos experimentais, contribui para a variedade de dados cinéticos relatados, que vêm sendo desenvolvidos através de técnicas termoanalíticas durante os últimos 30-40 anos.¹⁷ O objetivo da análise cinética dos dados obtidos por análise térmica é encontrar o modelo cinético mais provável e que forneça a melhor descrição do processo estudado, permitindo o cálculo de valores confiáveis para os parâmetros E, energia de ativação, e A, fator pré-exponencial.

Os modelos cinéticos utilizados para determinar a energia de ativação, que pertencem ao processo de decomposição dos explosivos, seguem a Norma ASTM E698 11 de 2014. Após o envelhecimento acelerado das amostras, a energia de ativação foi novamente determinada, o que permite obter uma estimativa no tempo de vida do explosivo. Independentemente do período de envelhecimento, a decomposição do explosivo deve manter a mesma cinética, possibilitando que seus parâmetros cinéticos sejam utilizados como base para previsões.

*e-mail: edemarkirchhof@yahoo.com.br

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. As análises realizadas logo após a maceração foram comparadas com as análises feitas após os períodos de armazenagem acelerado de 5, 10, 15 e 25 semanas à temperatura de 60 °C.

PARTE EXPERIMENTAL

O PBX utilizado neste estudo foi produzido pela Divisão de Sistemas de Defesa do Instituto de Aeronáutica e Espaço ASD-IAE, sendo disponibilizado o lote de maceração Mac 14-2002, que é composto basicamente de 80% de HMX (*High Melting point Explosive*) como carga principal e 20% de ligante polimérico (*binder*). O *binder* é composto do polioli PBLH (Polibutadieno Líquido Hidroxilado), do TDI (Tolueno 2,4-Diisocianato) utilizado como agente de cura, e do DOA (*Dioctil Adipato*) como plastificante. Após sua obtenção, realizou-se a caracterização do PBX por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.¹⁸

Nesta primeira etapa do trabalho, foi empregada a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) com o uso do equipamento DSC 8000 Perkin Elmer. A massa inicial da amostra foi de 1,00 ± 0,02 mg, com razões de aquecimento fixadas em 1, 2, 3 e 4 °C min⁻¹. Empregou-se atmosfera inerte com vazão de 50 mL de nitrogênio. As curvas DSC foram geradas na faixa de temperatura entre 80 e 300 °C. Todas as curvas foram obtidas em triplicata. As análises de estabilidade química a vácuo seguiram as recomendações da Norma do Exército Brasileiro NEB/T M-248 Explosivos e Pólvoras Mecânicas,¹⁴ que prevê que os explosivos do tipo PBX com base em HMX sejam classificados de acordo com a estabilidade química das amostras. No preparo para o ensaio, são colocados termômetros de contato e de controle nos respectivos alojamentos e um bloco termostático de alumínio é ligado. Aguarda-se a temperatura estabilizar em 100 °C para, após o período de 48 horas, determinar o volume de gases desprendidos da amostra, que é previamente pesada e vedada em tubo de ensaio após vácuo por 5 minutos. São consideradas satisfatórias as amostras de explosivos que o volume de gás desprendidos for igual ou inferior a 2 mL, conforme a norma mencionada.

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, $\left(\frac{d\infty}{dt}\right)$. O processo de decomposição isotérmico é expresso pela equação (1):

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

em que: α é a quantidade de amostra, t é o tempo, k é a constante de velocidade, e $f(\infty)$ é a função de decomposição térmica.

A constante de Arrhenius (A), também denominado fator pré-exponencial, é utilizada na correlação dos parâmetros cinéticos de decomposição com a temperatura através da expressão de Arrhenius, apresentada pelas equações (2) e (3):

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

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

em que: 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, em que a variação temporal é dada por $\beta = \frac{dT}{dt}$, emprega-se a correlação expressa na equação (4):

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

A partir das equações citadas (1 a 4), foram desenvolvidos diversos modelos para os cálculos cinéticos de decomposição térmica de materiais no estado sólido, incluindo os materiais energéticos.

Método Ozawa

Inicialmente, o método de Ozawa^{11,19} foi desenvolvido a partir de curvas termogravimétricas. Partindo da equação (4) com a resolução da integral e aplicando-se logaritmo, a equação (5) é obtida:

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

Em 1970, Ozawa¹⁹ demonstrou que seu método é aplicável ao pico de temperatura da fase exotérmica das curvas fornecidas pelo DSC, considerando-se que, no pico, a fração de decomposição independe da razão de aquecimento. Desta forma, se a reação é consistente com a equação (4), o gráfico exibe uma relação linear entre o $\log \beta$ versus $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, em que T é a temperatura máxima do pico exotérmico. A partir da inclinação da reta resultante, calcula-se a energia de ativação.

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

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, baseado na norma ASTM E-698 (2014).

O método Ozawa permite a obtenção dos parâmetros cinéticos da reação plotando-se o logaritmo da razão de aquecimento (f) 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) obtido por meio do método de Ozawa.¹¹

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 $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, determina-se a energia de ativação para cada fração de conversão de massa através da inclinação da reta:^{11,19}

$$E_a = -2,19R \left(\frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)} \right) \quad (9)$$

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 $f(\alpha) = (1 - \alpha)$, válida para qualquer valor de T, deste que α e T sejam medidos no mesmo instante, considerando que a derivada da taxa de reação em relação ao tempo é zero $\left(\frac{d^2 \infty}{dt^2} = 0\right)$.

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

$$\frac{d\left(\frac{\ln\beta}{T_p^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)} = -\frac{E_a}{R} \quad (10)$$

A energia de ativação é obtida através da inclinação de reta do gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ versus $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, em que 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 dos valores de E_a e A através dos métodos citados, é possível determinar a constante de velocidade de reação, que é uma característica do processo de degradação térmica do material energético.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estabilidade química a vácuo

O teste de estabilidade química a vácuo foi realizado conforme estabelecido pela norma NEB/T M-248, em que 5,00 gramas de amostra do explosivo macerado no lote MAC 14-2002 foram submetidas à temperatura de 100 °C durante 48 horas. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

O lote de Mac 14-2002 foi submetido a diversas análises e se mostrou muito estável quimicamente. As amostras deste lote foram avaliadas após 12 anos de envelhecimento natural em uma temperatura de armazenamento de 25 °C, com o acréscimo de 25 semanas de envelhecimento acelerado a 60 °C. Assim, os resultados apresentados são equivalentes a 37 anos de prateleira.

Desta forma, o explosivo PBX do lote Mac 14-2002 demonstra atender às recomendações de segurança para sua utilização como carga principal em artefatos bélicos do sistema de defesa brasileiro.

Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foram realizados ensaios em DSC com a amostra do lote Mac 14-2002 nas razões de aquecimento $\beta = 1, 2, 3$ e $4 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$, com temperaturas entre 80 a 300 °C e um fluxo de nitrogênio de 50 mL por minuto.

As amostras foram acondicionadas em cadinhos de alumínio furados, que são os mais apropriados quando se empregam explosivos,²⁰⁻²² com $1,00 \pm 0,02$ mg de massa e 2100 pontos por corridas.^{23,24}

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

As curvas de DSC são apresentadas nas Figuras 1 e 2.

O PBX (80% HMX), lote Mac 14/2002, com envelhecimento natural 12 anos a 25 °C. Os dados obtidos com a técnica DSC para esta análise estão apresentados na Tabela 2, a partir dos quais foram calculados a sua energia de ativação e o fator de frequência.

A partir dos dados da Tabela 1, a energia de ativação (E_a) foi calculada pelos métodos de Ozawa e Kissinger, conforme o gráfico de $\log(\beta)$ versus $\left(\frac{1}{T_p}\right)$ e do gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ versus $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, respectivamente, apresentados na Figura 3.

O PBX (80% HMX), lote Mac 14/2002, foi envelhecido por 5 semanas a 60 °C. Os dados obtidos com a técnica DSC para esta análise estão apresentados na Tabela 3, a partir dos quais foram calculados a sua energia de ativação e o fator de frequência.

Os dados da Tabela 3 possibilitaram o cálculo da energia de ativação através do método de Ozawa, conforme o gráfico de $\log(\beta)$ versus $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, bem como o cálculo da energia de ativação pelo método de Kissinger, através do gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ versus $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, apresentados na Figura 4.

O PBX (80% HMX), lote Mac 14/2002, foi envelhecido por 10 semanas a 60 °C. Os dados obtidos com a técnica DSC para esta análise estão apresentados na Tabela 4, a partir dos quais foram calculados a sua energia de ativação e o fator de frequência.

A partir dos dados da Tabela 3 foram realizados os cálculos da energia de ativação através do método de Ozawa, pelo gráfico de $\log(\beta)$ versus $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, e pelo método de Kissinger através do gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ versus $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, apresentados na Figura 5.

Os dados obtidos pelas curvas DSC realizados em triplicata foram relacionados na Tabela 5 para o lote Mac 14/2002, envelhecido por 15 semanas a 60 °C. A partir desses dados, realizaram-se os cálculos de energia de ativação e fator de frequência.

A partir dos dados da Tabela 5, calculou-se a energia de ativação através dos métodos de Ozawa, conforme o gráfico de $\log(\beta)$ versus $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, e pelo método de Kissinger, através do gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ versus $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, apresentados na Figura 6.

Tabela 1. Análises de estabilidade química a vácuo do lote Mac 14-2002

Amostra	Massa (g)	Volume de gás evoluído (mL)	Classificação da amostra
Nova (pós-cura)	5,0043 ± 0,0009	0,50 ± 0,03	Satisfatória
Envelhecimento Natural	5,0052 ± 0,0031	0,23 ± 0,01	Satisfatória
Envelhecimento de 5 semanas	5,0007 ± 0,0003	0,27 ± 0,01	Satisfatória
Envelhecimento de 10 semanas	5,0032 ± 0,0003	0,27 ± 0,01	Satisfatória
Envelhecimento de 25 semanas	5,0098 ± 0,024	0,19 ± 0,01	Satisfatória

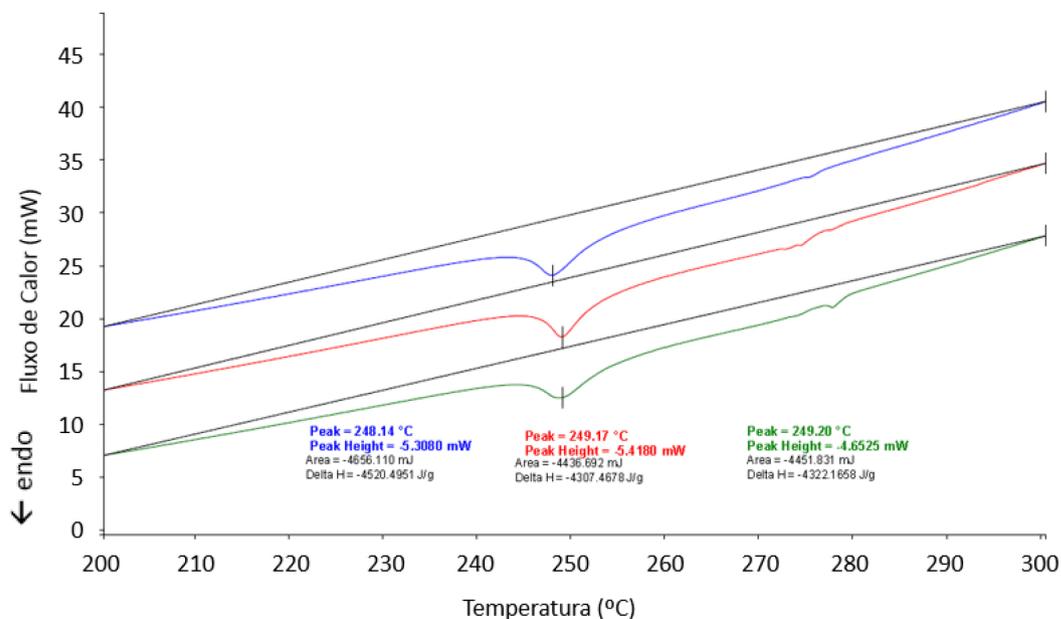


Figura 1. Curvas DSC com razão de aquecimento de 2 °C por minutos do PBX da Mac 14-2002

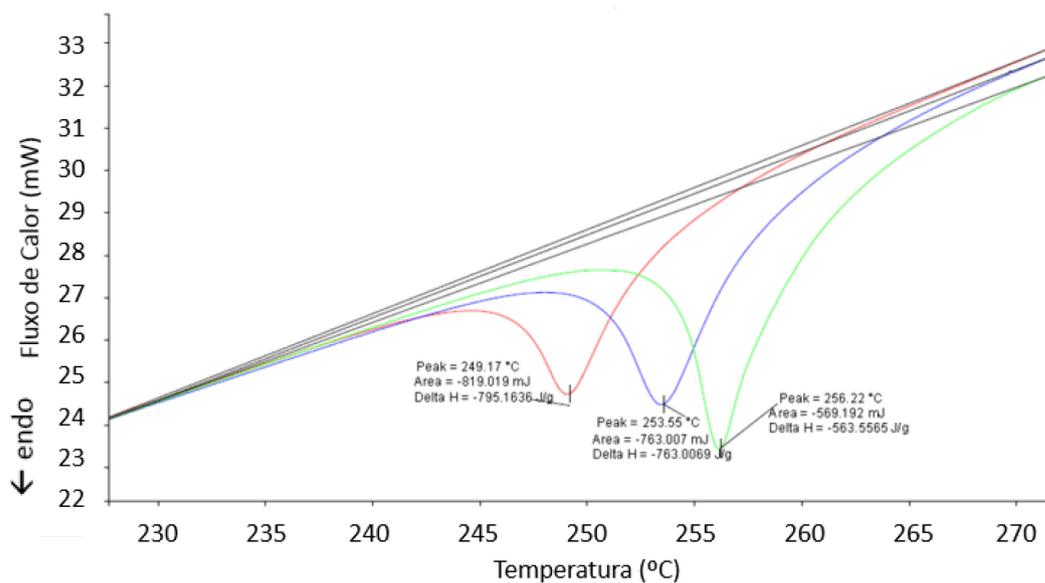


Figura 2. Curvas DSC com razão de aquecimento de 2, 3 e 4 °C min⁻¹ do PBX da Mac 14-2002

Tabela 2. Dados obtidos com curvas DSC nas razões de aquecimento de 1, 2, 3 e 4 °C⁻¹ do PBX (80% HMX) de Mac 14/2002 com envelhecimento natural de 12 anos com temperatura média de 25 °C

β (°Cmin ⁻¹)	Temp. de pico (°C)	Onset (°C)	Endset (°C)	Área (mJ)	ΔH (Jg ⁻¹)
1	242,76	235,33	255,34	-2858,96	-2872,72
1	241,43	236,20	251,06	-2440,42	-2465,07
1	242,36	235,09	255,35	-2779,96	-2807,99
2	249,17	245,71	254,52	-1629,32	-1581,87
2	249,31	244,40	256,40	-1688,07	-1638,90
2	248,14	243,99	255,13	-1640,89	-1593,09
3	253,82	250,64	261,91	-1487,20	-1443,89
3	253,76	248,95	262,55	-1901,45	-1846,07
3	253,43	249,27	259,39	-1544,96	-1544,96
4	257,27	256,85	257,80	-1376,39	-1376,39
4	256,50	256,09	256,94	-1307,94	-1294,99
4	256,24	255,86	256,24	-1295,06	-1295,01

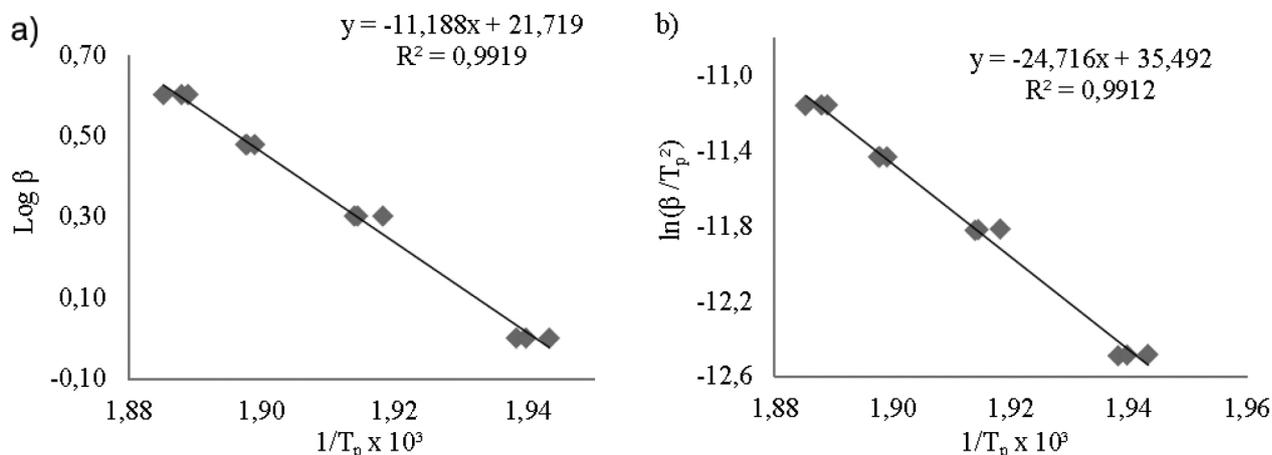


Figura 3. Determinação da energia de ativação do Mac 14/2002 (envelhecimento natural) com o emprego do (a) método de Ozawa e (b) método de Kissinger

Tabela 3. Dados obtidos com curvas DSC nas razões de aquecimento de 1, 2, 3 e 4 °C min⁻¹ do PBX (80% HMX) de Mac 14/2002 com 5 semanas de envelhecimento a 60 °C

β (°Cmin ⁻¹)	Temp. de pico (°C)	Onset (°C)	Endset (°C)	Área (mJ)	ΔH (Jg ⁻¹)
1	241,81	238,16	258,94	-1893,83	-1912,96
1	240,00	236,52	253,55	-1578,07	-1594,01
1	242,34	237,69	252,82	-1823,14	-1860,35
2	248,59	243,67	257,51	-1752,60	-1752,60
2	248,90	244,87	254,31	-1613,31	-1581,67
2	248,59	244,28	256,89	-1716,34	-1716,34
3	253,53	249,22	258,35	-1372,49	-1358,90
3	252,88	249,81	258,32	-1454,70	-1454,70
3	252,29	249,17	256,52	-1424,68	-1424,68
4	257,56	255,23	255,56	-1338,52	-1338,65
4	256,63	256,31	257,09	-1249,46	-1274,84
4	256,79	256,44	257,02	-1326,62	-1326,62

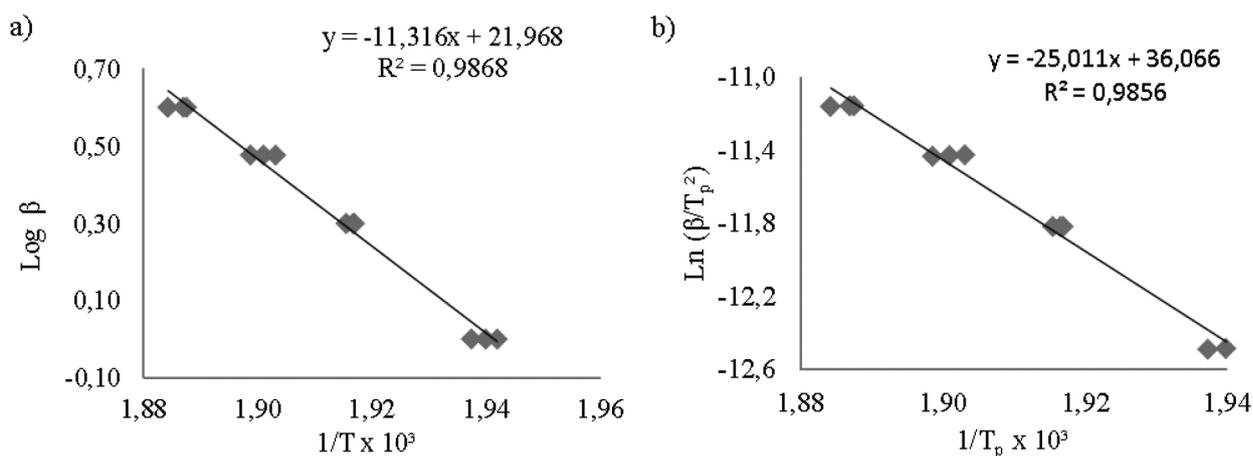


Figura 4. Determinação da energia de ativação do Mac 14/2002 (5 semanas de envelhecimento) com o emprego do (a) método de Ozawa e (b) método de Kissinger

Os dados obtidos pelas curvas DSC realizados em triplicata foram relacionados na Tabela 6 para o lote Mac 14/2002, envelhecido por 25 semanas a 60 °C. Com a obtenção destes dados foi possível calcular os valores da sua energia de ativação e fator de frequência.

A partir dos dados da Tabela 6 foi calculada energia de ativação através dos métodos de Ozawa conforme o gráfico de $\text{log}(\beta)$ versus $\left(\frac{1}{T_p}\right)$, e pelo método de Kissinger, com o gráfico de $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$ versus $\left(\frac{1}{T_p}\right)$,

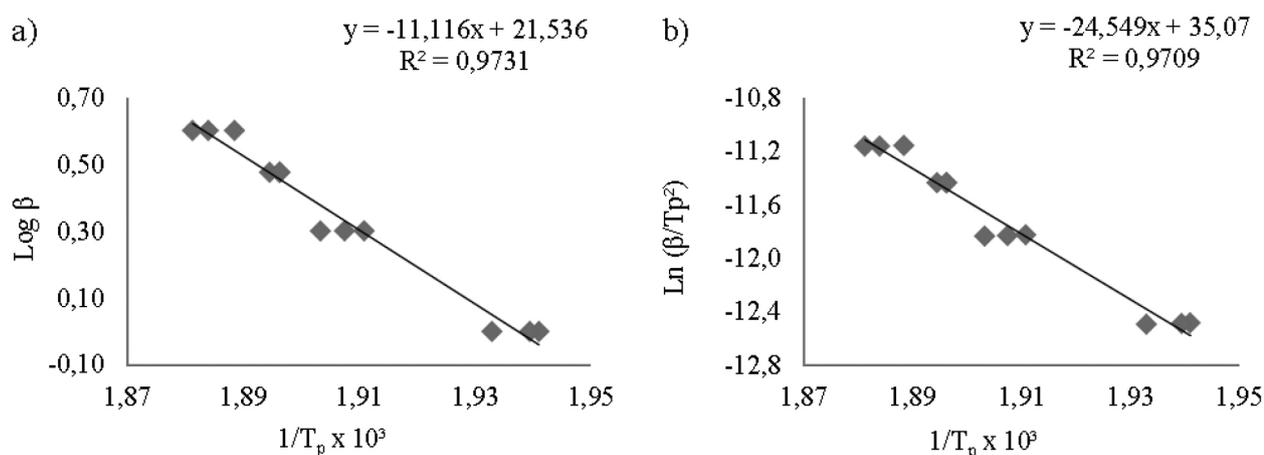
apresentados na Figura 7.

Os dados cinéticos, como a energia de ativação, fator pré-exponencial e o fator de determinação do lote Mac 14-2002, obtidos pelo método de Ozawa e método de Kissinger, estão apresentados na Tabela 7.

Conforme observado na tabela, os métodos utilizados apresentaram excelentes coeficientes de correlação (0,97 a 0,99), indicando alta confiabilidade nos resultados obtidos para os coeficientes da equação de Arrhenius. Além disso, mostram também que a

Tabela 4. Dados obtidos com curvas DSC nas razões de aquecimento de 1, 2, 3 e 4 °C min⁻¹ do PBX (80% HMX) de Mac 14/2002 10 semanas de envelhecimento a 60 °C

β (°C min ⁻¹)	Temp. de pico (°C)	Onset (°C)	Endset (°C)	Área (mJ)	ΔH (J g ⁻¹)
1	242,03	236,47	259,94	-2233,08	-2255,37
1	242,43	234,96	260,23	-2714,81	-2687,93
1	244,17	236,60	260,60	-1584,01	-1568,32
2	251,08	245,04	259,02	-1718,08	-1736,82
2	250,15	245,70	256,45	-1660,04	-1694,98
2	252,24	245,83	261,06	-1606,37	-1625,71
3	255,65	249,92	258,35	-1649,34	-1633,34
3	254,67	249,81	260,41	-1493,34	-1478,46
3	254,19	251,26	260,63	-1656,47	-1624,47
4	255,36	255,85	256,54	-1368,28	-1368,28
4	257,63	256,09	256,79	-1346,60	-1320,45
4	258,39	256,86	257,54	-1434,81	-1392,81

**Figura 5.** Determinação da energia de ativação do Mac 14/2002 (10 semanas de envelhecimento) com o emprego do (a) método de Ozawa e (b) método de Kissinger**Tabela 5.** Dados obtidos com curvas DSC nas razões de aquecimento de 1, 2, 3 e 4 °C min⁻¹ do PBX (80% HMX) de Mac 14/2002 envelhecido 15 semanas a 60 °C

β (°C min ⁻¹)	Temp. de pico (°C)	Onset (°C)	Endset (°C)	Área (mJ)	ΔH (J g ⁻¹)
1	241,66	236,47	253,94	-1675,08	-1627,37
1	241,91	236,96	253,23	-1936,81	-1936,93
1	242,73	236,60	250,60	-1807,01	-1772,32
2	252,96	245,04	262,02	-1590,08	-1559,82
2	252,00	246,70	261,45	-1324,04	-1338,98
2	253,60	247,83	268,06	-1358,37	-1336,71
3	254,99	250,92	254,35	-1180,34	-1192,34
3	254,90	248,81	254,41	-1473,34	-1444,46
3	254,87	250,26	254,63	-1434,47	-1406,47
4	257,44	255,85	258,54	-1578,28	-1578,28
4	257,32	257,09	257,79	-1501,60	-1547,45
4	256,56	254,23	258,70	-1564,81	-1564,81

decomposição do material é regida majoritariamente por processos de primeira ordem.

O explosivo PBX do lote Mac 14-2002 apresentou a energia de ativação nas análises realizadas após 12 anos de envelhecimento natural e nas envelhecidas artificialmente 5, 10, 15 e 25 semanas de envelhecimento acelerado a 60 °C, com valores muito próximos.

O valor do desvio padrão da energia de ativação calculado para o lote Mac 14-2002 é de 2,00 kJ mol⁻¹, que representa uma média de 1% do valor calculado, ou seja, encontra-se dentro da norma ASTM E 698-11, que considera o desvio padrão da reprodutibilidade relativa

de até 6,5% como um valor de reprodutibilidade aceitável. Sendo assim, após as análises de DSC das amostras com envelhecimento natural e com envelhecimento acelerado, o explosivo PBX apresentou valores de energia de ativação estáveis e dentro dos parâmetros da norma vigente.

Portanto, estes resultados demonstram que o explosivo PBX é estável e seguro para ser utilizado como carga principal por um período de até 37 anos, sendo seu armazenamento a uma temperatura média de 25 ± 2 °C.

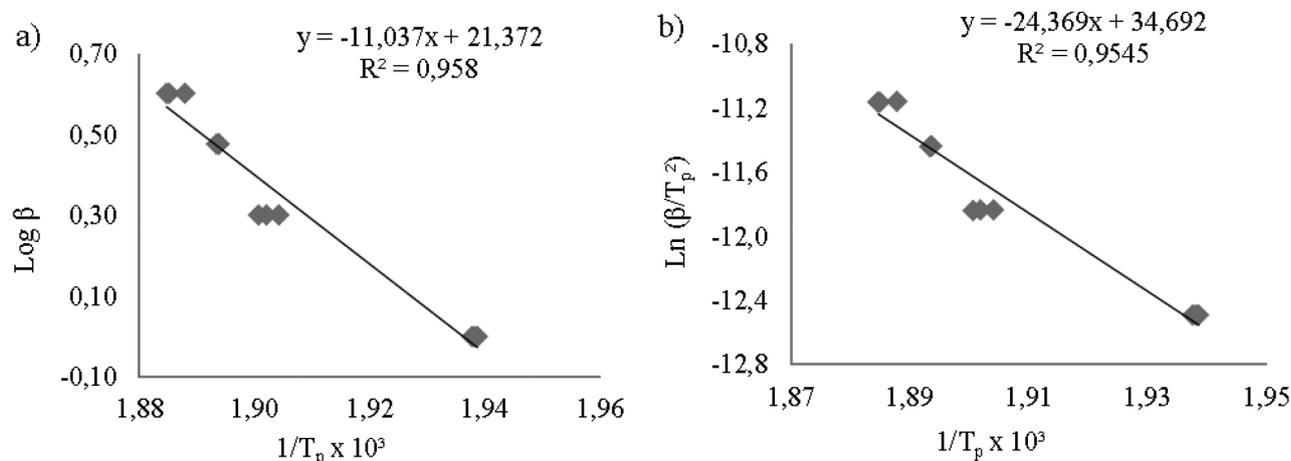


Figura 6. Determinação da energia de ativação do Mac 14/2002 (15 semanas de envelhecimento) com o emprego do (a) método de Ozawa e (b) método de Kissinger

Tabela 6. Dados obtidos com curvas DSC nas razões de aquecimento de 1, 2, 3 e 4 °C min⁻¹ do PBX (80% HMX) de Mac 14/2002 envelhecido 25 semanas a 60 °C

β (°C min ⁻¹)	Temp. de pico (°C)	Onset (°C)	Endset (°C)	Área (mJ)	ΔH (J g ⁻¹)
1	242,03	236,33	262,18	-2857,79	-2857,79
1	242,14	233,83	251,53	-2239,15	-2239,15
1	243,24	235,33	261,82	-2053,17	-2053,17
2	252,52	244,04	264,02	-1549,08	-1581,82
2	251,09	244,70	259,45	-1393,04	-1421,98
2	250,11	245,83	256,06	-1613,37	-1582,71
3	254,33	250,92	257,35	-1810,34	-1792,34
3	254,68	252,81	263,41	-1974,34	-2035,46
3	254,90	251,26	259,63	-2326,47	-2280,47
4	255,73	253,44	254,75	-1265,79	-1265,78
4	255,03	254,71	262,32	-1462,20	-1462,21
4	256,83	252,87	255,89	-1376,79	-1376,79

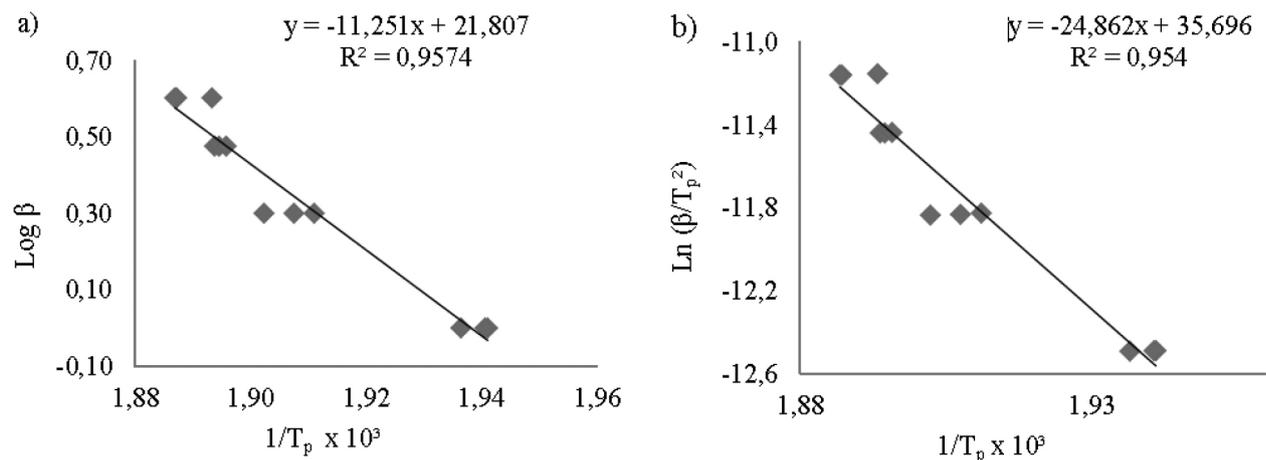


Figura 7. Gráficos para determinação da energia de ativação pelo método de Ozawa e método de Kissinger

CONCLUSÕES

O método analítico de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi empregado no levantamento da decomposição térmica de amostras de formulações de Explosivo Plástico com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos indicando o processo de envelhecimento artificial do PBX. Foram usados os métodos cinéticos de Ozawa e de Kissinger. Ambos apresentaram valores de energia de ativação similares em termos absolutos, com altos coeficientes de correlação, indicativos de comportamento linear de processos de

primeira ordem. Com base nestes parâmetros, foi possível estimar a temperatura e o tempo de vida útil do explosivo e, por conseguinte, quantificar a razão de envelhecimento do PBX. Esta estimativa alcançou 37 anos de envelhecimento natural.

Este estudo mostrou que o PBX é um explosivo estável inclusive ao processo de envelhecimento acelerado, apresentando um comportamento quimicamente estável em todas as análises realizadas. O principal parâmetro cinético considerado neste trabalho, a energia de ativação, apresentou um valor de aproximadamente 200 kJ mol⁻¹ com um desvio padrão de 1%, após o período de 12 anos

Tabela 7. Dados cinéticos do lote Mac 14-2002

Amostra	Método de Ozawa (ASTM E-698 11)			Método de Kissinger		
	E_a (KJmol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²	E_a (KJmol ⁻¹)	A (min ⁻¹)	R ²
MAC 14-2002 (12 anos natural)	203,72	7,00E+19	0,9919	205,49	7,10E+19	0,9914
(5 semanas)	206,04	1,16E+20	0,9755	207,94	1,21E+20	0,9734
(10 semanas)	202,40	3,91E+19	0,9812	204,10	3,89E+19	0,9797
(15 semanas)	200,96	2,35E+19	0,958	202,60	2,30E+19	0,9545
(25 semanas)	204,85	6,08E+19	0,9574	206,70	6,24E+19	0,954

de envelhecimento natural e mais 25 semanas de envelhecimento acelerado.

Quanto ao ensaio de estabilidade química a vácuo, ou pressão reduzida, o material demonstrou estar adequado ao conceito de IM, munção insensível, que corrobora os ensaios analíticos de DSC.

O estudo realizado demonstra que existe segurança na utilização deste material após vários anos de estocagem, pois as características físico-químicas sofrem pouca variação ao longo de seu envelhecimento, possibilitando o desenvolvimento de eficiência similar ao material novo.

REFERÊNCIAS

- Huang, C. C.; Wu, T. S.; *Thermochim. Acta* **2002**, *204*, 239.
- Rogers, R. N.; Proceedings of 35th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Alemanha, 1982.
- Hussain, G.; Rees, G. J.; *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1995**, *20*, 74.
- Vyazovkin, S.; Wight, C. A.; *Thermochim. Acta* **1999**, *340*, 53.
- Ger, M. D.; Hwu, W. H.; Huang, C. C.; *Thermochim. Acta*, **1993**, *224*, 127.
- Farber, M.; Srivastava, R. D.; *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *80*, 345.
- Hoffsommer, J. C.; Glover, D. J.; *Combust. Flame* **1985**, *59*, 303.
- Oxley, J. C.; Smith, J. L.; Wang, W.; *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3893.
- Palopoli, S. F.; Brill, T. B.; *Combust. Flame* **1991**, *87*, 45.
- Kim, E. S.; Lee, H. S.; Mallery, C. F.; Thynell, S. T.; *Combust. Flame* **1997**, *110*, 239.
- Silva, G.; Iha, K.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 889.
- Krabbendam-LaHaye, E. L. M.; Klerk W. P. C.; Krämer R. E.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2005**, *80*, 495.
- <http://handle.dtic.mil/100.2/ADA320678>, acessada em Janeiro de 2014.
- Norma do Exército Brasileiro NEB/T, M-248, Explosivos e pólvoras mecânicas – Estabilidade química a 100 °C.
- Cheng, S. Z. D.; Li, C. Y.; Calhoun, B. H.; Zhu, L.; Zhou, W. W.; *Thermochim. Acta* **2000**, *355*, 59.
- Bae, J. H.; *J. Therm. Anal.* **1971**, *4*, 261.
- Kraeutle, K. J.; *CPIA Publ.* **1981**, *347*, 383.
- Pinheiro, G. F. M.; Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Brasil, 2003.
- 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.
- Yan, Q-L; Zeman, S.; Elbeih, A.; *Thermochim. Acta* **2012**, *537*, 1.
- Silva, G.; Nakamura, N. M.; Iha, K.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 2060.
- Yan, Q-L; Zeman, S.; Selesovsky, J.; Svoboda, R.; Elbeih, A.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *111*, 1419.
- Yan, Q-L; Zeman, S.; Zhao, F.-Q.; Elbeih, A.; *Thermochim. Acta* **2013**, *556*, 6.
- Yan, Q-L; Zeman, S.; Elbeih, A.; *Thermochim. Acta* **2013**, *562*, 56.