

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM QUÍMICA**

BIANCA FIGUEIRÔA DE SOUZA DEFANTI

**INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NO DESEMPENHO
BALÍSTICO DE PROPELENTES À BASE DE NITROCELULOSE**

**Rio de Janeiro
2019**

BIANCA FIGUEIRÔA DE SOUZA DEFANTI

**INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NO DESEMPENHO BALÍSTICO DE
PROPELENTES À BASE DE NITROCELULOSE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências em Química.

Orientadores: Prof. Jakler Nichele Nunes - Cap, D.Sc., IME
Prof. Letivan G. M. Filho – Ten Cel, D.Sc., IME

Rio de Janeiro
2019

©2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha.

Rio de Janeiro – RJ - CEP 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade da autora e dos orientadores.

Defanti, Bianca Figueirôa de Souza

Influência do envelhecimento no desempenho balístico de propelentes à base de nitrocelulose/ Bianca Figueirôa de Souza Defanti. Rio de Janeiro, 2019.

98 f.:

Orientadores: Jakler Nichele Nunes; Letivan Gonçalves de Mendonça Filho.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Química, 2019.

1. Propelentes. 2. Envelhecimento. 3. Estabilidade química. 4. Propriedades balísticas I. Nunes, Jakler Nichele, orient. II. Mendonça-Filho, Letivan Gonçalves de, orient. III. Título.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

BIANCA FIGUEIRÔA DE SOUZA DEFANTI

**INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NO DESEMPENHO BALÍSTICO DE
PROPELENTES À BASE DE NITROCELULOSE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Mestrado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Química.

Orientadores: Prof. Jakler Nichele Nunes, D.Sc.

Prof. Letivan Gonçalves de Mendonça Filho, D.Sc.


Aprovada em 19 de dezembro de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:



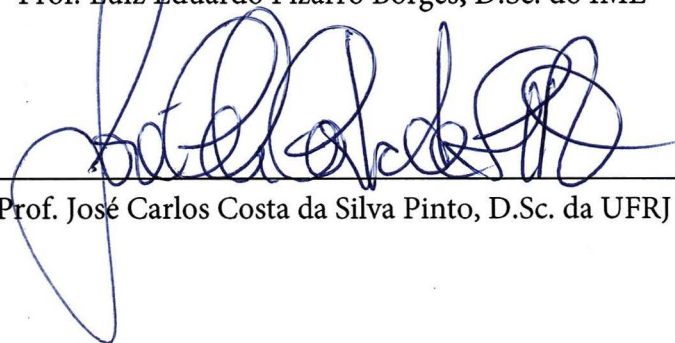
Prof. Jakler Nichele Nunes – Cap, D.Sc. do IME – Presidente



Prof. Letivan Gonçalves de Mendonça Filho – Ten Cel, D.Sc. do IME



Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc. do IME



Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc. da UFRJ

Rio de Janeiro
2019

Dedico este trabalho ao meu esposo Hugo e aos meus pais, Paulo e Sonia, pelo apoio em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu esposo, Hugo, pelo apoio, parceria e compreensão.

Aos meus pais, Paulo e Sonia, pela educação oferecida e pelo apoio ao longo de toda a minha formação acadêmica e profissional.

Aos orientadores, Cap Jakler Nichele Nunes e TCel Letivan Gonçalves de Mendonça-Filho pelos ensinamentos e incentivos. Também agradeço aos professores do Instituto Militar de Engenharia pela contribuição na formação acadêmica ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À Marinha do Brasil e a Diretoria de Sistemas de Armas da Marinha pela oportunidade de aperfeiçoamento profissional e por viabilizar esse estudo.

À Sr. Anísia Ramos de Alcântara e ao Sr. Edson da EMGEPRON pelo apoio com os ensaios em bomba manométrica.

Ao Sr. Maurício Ferrapontoff Lemos e ao Sr. Arnaldo, do Instituto de Pesquisas da Marinha, pelo apoio e ensinamentos sobre o ensaio de calorimetria.

Ao Sr. Rogério Rosato e as Sras. Sueli Maria de Souza e Débora Aparecida Rodrigues Vallin, do laboratório Químico da Companhia Brasileira de Cartuchos.

À Primeiro-Tenente Laís Pinto Fonseca de Araújo e ao Sg. Conrado do Laboratório Químico do Depósito Central de Munição do Exército, pelos ensinamentos e apoio com os ensaios de estabilidade química.

Ao professor José Carlos Costa Da Silva Pinto, pelos ensaios de Cromatografia de Permeação em Gel no Laboratório de Engenharia de Polimerização da UFRJ.

Por fim, agradeço aos colegas da pós-graduação pelo apoio nas disciplinas e ao longo de todo curso!

RESUMO

As pólvoras são materiais energéticos classificados como propelentes, dada a sua capacidade de geração de gases por combustão, cuja energia pode ser aproveitada para imprimir movimento balístico a projetis, cabeças de guerra, mísseis e foguetes. Destacam-se neste trabalho, os propelentes de base simples, compostos principalmente por nitrocelulose e aditivos como plastificantes, estabilizantes, moderadores de combustão e redutores de chama, entre outros. Os estabilizantes são necessários na composição dos propelentes à base de nitrocelulose devido ao seu processo espontâneo de degradação que compromete a segurança no armazenamento e manuseio. Este processo de degradação gera radicais de elevada reatividade que interagem com a própria nitrocelulose, provocando um processo autocatalítico de decomposição. Tal degradação também afeta o desempenho balístico dos propelentes e, justamente neste ponto, reside o interesse deste projeto: avaliar a relação entre as alterações nas propriedades balísticas e a estabilidade química de propelentes degradados por envelhecimento. Para isto, foram utilizadas amostras de propelentes de base simples empregados nas munições antiaérea de calibre 40 mm L/70 e foi realizada a avaliação da estabilidade química por meio de testes de Bergmann-Junk, testes de estabilidade à vácuo e pela quantificação da concentração de estabilizante por cromatografia líquida. Além disso, também foram realizados ensaios em microcalorímetro de fluxo de calor, avaliação do tamanho das cadeias de nitrocelulose por cromatografia de permeação em gel e avaliação da superfície dos grãos dos propelentes por microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios em bomba calorimétrica possibilitaram a verificação da evolução dos gases liberados ao longo do tempo de queima. Para cada amostra foram calculadas as propriedades como pressão máxima dos gases, força, covolume, vivacidade dinâmica média e taxa de queima. Os ensaios químicos e balísticos com as amostras envelhecidas naturalmente não apresentaram resultados correlacionados com o ano de fabricação. Diferente dos ensaios com amostras envelhecidas artificialmente, cujos resultados da avaliação das propriedades químicas evidenciam sua degradação ao longo do tempo e os resultados dos ensaios balísticos sugerem que estas propriedades são afetadas em duas fases, a primeira de intensificação e a segunda de apassivação. Uma possível justificativa para o comportamento observado é que a taxa de queima é afetada de diferentes maneiras durante o processo de degradação artificial. No início do processo de degradação, a redução do peso molecular médio da nitrocelulose não é tão significativa e as amostras foram classificadas como estáveis. Nesta etapa, as mudanças nas propriedades balísticas estavam provavelmente relacionadas à redução da concentração dos estabilizantes etil centralite e metil centralite, pois estas substâncias também atuam como moderadores de combustão. Por outro lado, na segunda fase, a amostra foi classificada como instável e os resultados de GPC indicaram uma maior degradação das cadeias poliméricas de nitrocelulose.

Palavras-chave: Envelhecimento de propelentes; Estabilidade química; Propriedades balísticas.

ABSTRACT

The gun powders are energetic materials classified as propellants, because of their ability to generate gases through a combustion process which energy can be used to provide ballistic motion for projectiles, missiles and rockets. In this work, single base propellants were used. They are composed mainly of nitrocellulose and additives such as plasticizers, stabilizers, combustion moderators, flame reducers, among others. Stabilizers are required in the composition of nitrocellulose-based propellants due to their spontaneous degradation process which affects safety in storage and handling. This degradation process generates high reactivity radicals that interact with nitrocellulose itself, causing an autocatalytic degradation process. Such degradation also affects the ballistic performance of propellants and at this point is the interest of this project: to evaluate the relationship between changes in ballistic properties and the chemical stability of propellants submitted to the natural and artificial aging process. For this, single base propellants applied in 40 mm L/70 ammunition were used and the chemical stability was evaluated by Bergmann-Junk test, vacuum stability test and by quantifying the concentration of stabilizer by liquid chromatography. Also, heat flow microcalorimeter assays, nitrocellulose chain size evaluation by gel permeation chromatography, propellant grain surface evaluation by scanning electron microscopy. The ballistics tests were performed using a closed vessel system. The results allowed us to determine the temporal evolution of the pressure of the gases generated during the propellant burning. For each sample, the properties as force, covolume, mean dynamic vivacity and burning rate were calculated. The chemical and ballistics tests with naturally aged samples did not present results correlated with the year of manufacture. Unlike the tests for the evaluation of chemical properties with artificially aged samples, whose results show their degradation over time and the ballistics tests results also suggest that these properties are affected in two phases, the first intensification and the second passivation. A possible reason for the observed behavior is that burning rates are affected in different ways during the artificial degradation process. At the beginning of the degradation process, the average molecular weight reduction of nitrocellulose is not so significant and the samples are classified as stable. At this stage, changes in ballistic properties were related to the reduction of ethyl centralite and methyl centralite stabilizer concentration, these substances also act as combustion deterrents. On the other hand, in the second phase, a sample was classified as unstable and the GPC results indicated a greater degradation of the polymeric chains of the nitrocellulose.

Keywords: Propellant ageing; Chemical stability; Ballistic properties.

LISTA DE SIGLAS

BD	base dupla
BS	base simples
BT	base tripla
CBC	companhia brasileira de cartuchos
D	polidispersão
DBP	dibutilfitalato
DPA	difenilamina
DS	diâmetro de segurança
EC	etil centralite
GPC	<i>gel permeation chromatography</i>
HFC	<i>heat flow microcalorimetry</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
MB	marinha do brasil
MC	metil centralite
MEV	microscópio eletrônico de varredura
M _n	massa molar numérica média
M _w	massa molar ponderal média
M _z	massa molar z média
NC	nitrocelulose
THF	tetraidrofurano

LISTA DE SÍMBOLOS

b	covolume
C	comprimento do grão propelente
d	densidade de carregamento da câmara de combustão
D	polidispersão
D_i	diâmetro das perfurações
DS	diâmetro de segurança
E	energia de ativação
e	espessura da camada do propelente
F	força
f	força específica
f_w	fração do web
L	vivacidade dinâmica
LR	vivacidade dinâmica relativa
L_s	vivacidade dinâmica do propelente padrão
L_t	vivacidade dinâmica do propelente em teste
M	massa do propelente
M_i	peso molecular médio ou central
M_n	peso molecular médio numérico
M_w	peso molecular médio ponderal
N	número de moles dos gases de combustão
P	pressão
P_1	pressão calculada no início do teste
P_2	pressão calculada no final do teste
$P_{máx}$	pressão máxima
Q	calor de explosão ou valor calorífico
$q_{máx}$	calor máximo gerado

R	constante universal dos gases
R	taxa de queima
R_{rel}	rapidez relativa
S_{0p}	área superficial do grão
T	tempo
T_0	temperatura adiabática
T_1	temperatura ambiente no início do teste
T_2	temperatura ambiente no final do teste
T_a	temperatura ambiente
T_m	temperatura de aquecimento
t_m	tempo de envelhecimento artificial
V	volume de gases liberados da amostra
V_{0p}	volume inicial do grão
V_{0p}	volume inicial do grão
V_I	volume do tubo de aquecimento
V_c	volume do transdutor de pressão e do adaptador
W	espessura do web
Z	fração mássica do propelente queimado
Δc	fator de forma do cilindro
ΔQ_{ex}	redução do poder calorífico
ΔT	variação de temperatura
H	covolume específico
Λ	condutividade térmica
Λ	vivacidade
P	massa específica do propelente

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 REVISÃO DA LITERATURA.....	15
1.1.1 ESTABILIDADE QUÍMICA	15
1.1.2 PROPRIEDADES BALÍSTICAS	19
1.2 IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA.....	22
1.3 OBJETIVOS.....	23
1.4 JUSTIFICATIVA.....	23
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1 NITROCELULOSE	25
2.2 ESTABILIZANTES E ESTABILIDADE QUÍMICA DE PROPELENTES.....	27
2.2.1 Ensaios Tradicionais	30
2.2.2 Teste de Estabilidade Sob Pressão de Vácuo.....	31
2.2.3 Ensaio de Calorimetria.....	32
2.2.4 Ensaio de Microcalorimetria	33
2.2.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)	35
2.2.6 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	37
2.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	38
2.3 PROPRIEDADES BALÍSTICAS	39
2.3.1 Força e Covolume	42
2.3.2 Vivacidade e Rapidez.....	43
2.3.3 Velocidade Linear de Queima.....	44
3 METODOLOGIA	50
3.1 SELEÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	50

3.2 ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL	53
3.3 TESTES DE ESTABILIDADE QUÍMICA	54
3.4 DETERMINAÇÃO DO ESTABILIZANTE RESIDUAL E CARACTERIZAÇÃO DA NITROCELULOSE	55
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	57
3.6 ENSAIOS BALÍSTICOS EM BOMBA MANOMÉTRICA	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 ENVELHECIMENTO NATURAL.....	59
4.2 ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL	68
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
5.1 CONCLUSÃO.....	78
5.2 PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE	80
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82
APÊNDICE A - CÓDIGO EM MATLAB PARA SUA VIZAÇÃO DOS DADOS DE PRESSÃO REGISTRADOS PELA BOMBA MANOMÉTRICA.....	90
APÊNDICE B - CÓDIGO EM MATLAB PARA CÁLCULO DA VIVACIDADE DINÂMICA E VIVACIDADE DINÂMICA MÉDIA.	92
APÊNDICE C - CÓDIGO EM MATLAB PARA O CÁLCULO DA TAXA DE QUEIMA....	95
ANEXO - PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DA ETIL CENTRALITE.....	97

1 INTRODUÇÃO

Os propelentes constituem uma classe de materiais energéticos ao lado dos explosivos e pirotécnicos. Diferentemente destes, os propelentes são caracterizados por sua combustão controlada, que pode ocorrer mesmo na ausência de oxigênio, e por produzirem gases com energia suficiente para imprimir movimento balístico a projetis de munições de pequeno calibre, cabeças de guerra de munições de grande calibre, foguetes e mísseis (GETTWERT, *et al.*, 2015).

Dentre as diferentes formulações usadas para propelentes, destacam-se as pólvoras sem fumaça, que utilizam a nitrocelulose (Figura 1.1) como matéria-prima fundamental (KUBOTA, 2002). Tradicionalmente estas pólvoras são classificadas em pólvoras de base simples (BS), de base dupla (BD) ou de base tripla (BT) em função da presença de nitroglicerina e de nitroguanidina na composição. Nas pólvoras BS, a nitrocelulose (NC) é a única base ativa presente e esta ocorre em fração mássica comumente entre 85 e 98%, sendo o restante da composição constituído por aditivos como plastificantes, estabilizantes químicos, moderadores de combustão e redutores de chama (STEINHAUSER; KLAPÖTKE, 2008; GETTWERT, *et al.*, 2015).

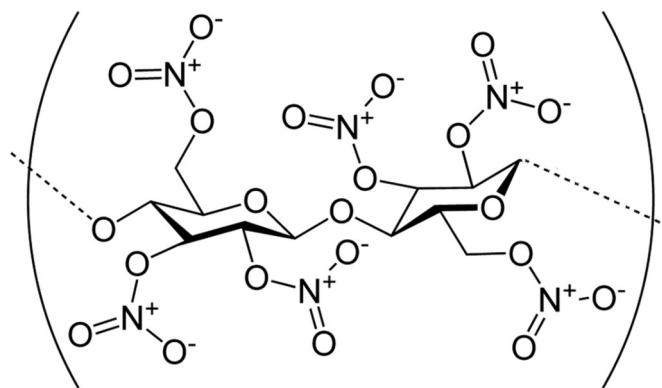


Figura 1.1 Estrutura molecular da nitrocelulose (GETTWERT, *et al.*, 2015).

A nitrocelulose é um polímero derivado da nitração da celulose. Devido à pequena energia de ligação do grupo CH₂-O-NO₂, a quebra dessas ligações ocorre com mais facilidade, levando

a um processo natural de degradação evidenciado pela evolução de vapores nitrosos. Estes, em contato com a umidade – que pode ser a umidade residual da pólvora – geram substâncias de caráter ácido que catalisam o processo, levando à autodegradação da pólvora. Cabe destacar que este processo pode ser acelerado em função das condições de armazenamento (TRACHE; TARCHOUN, 2018).

Considerando o ciclo logístico das munições, os propelentes costumam ser armazenados por períodos que facilmente superam dez anos. No entanto, durante toda a sua vida útil, tais munições devem ser mantidas em plenas condições de uso. No que tange aos propelentes baseados em nitrocelulose, para garantir sua integridade, são incorporadas à sua composição substâncias que retardam o processo de autodegradação: os estabilizantes. Estes não impedem a quebra das ligações $\text{CH}_2\text{-O-NO}_2$, mas inibem o efeito autocatalítico pelo consumo dos vapores nitrosos (TRACHE; TARCHOUN, 2018).

É importante destacar que a autodegradação das pólvoras torna as condições de armazenamento e manuseio menos seguras, uma vez que podem ocorrer ignições espontâneas. Paralelamente, o desempenho balístico da munição também é afetado pela degradação da nitrocelulose no processo de envelhecimento da pólvora (VOGELSANGER, *et al.*, 2001). Justamente este último efeito delimita o interesse deste trabalho. Normalmente, a avaliação da qualidade das pólvoras, ao longo e após o tempo de vida útil estabelecido pelo fabricante, contempla apenas as análises químicas voltadas para identificação e quantificação do nível de degradação. Complementarmente, o presente trabalho visa contribuir com o desenvolvimento da área, investigando a relação entre as alterações das propriedades balísticas das amostras de propelentes com o processo de envelhecimento do material.

Para subsidiar a construção do projeto, será apresentada neste capítulo introdutório uma revisão da literatura com os principais resultados encontrados, relacionando o envelhecimento de pólvoras e as alterações no seu desempenho balístico. Em seguida, diante desses resultados, será identificada a questão que norteou a pesquisa e, em consequência desta, serão definidos os objetivos do trabalho. Por fim, as motivações que levaram ao estabelecimento desta pesquisa serão elencadas como justificativas, encerrando esta introdução.

1.1 REVISÃO DA LITERATURA

A literatura apresenta diversos estudos voltados para a avaliação do tempo de vida útil de propelentes de base simples em função das substâncias utilizadas como estabilizantes e de sua quantidade na massa do propelente, bem como da quantidade de nitrocelulose e da geração de calor. Além disso, também há trabalhos que abordam a avaliação das propriedades balísticas.

1.1.1 Estabilidade Química

Os testes de estabilidade baseiam-se na ideia de que a taxa de decomposição de um propelente pode ser estimada pelo monitoramento da mudança de algumas propriedades químicas e físicas do propelente. Quando o propelente se torna instável, ocorrem mudanças no peso, volume dos gases liberados sob vácuo, calor de combustão, concentração de estabilizante, por exemplo. Os testes de estabilidade tradicionais, utilizados na avaliação de munições, visam a determinação da estabilidade da nitrocelulose em uma amostra por meio da quantificação dos gases liberados durante o envelhecimento artificial, pela análise química do estabilizante, redução da massa ou pelo auto aquecimento. São exemplos de testes tradicionais: *Abel Heat*, Metil Violeta, Bergmann-Junk, entre outros, porém, estes testes apresentam alguns problemas. Em muitos casos há uma diferença entre a estabilidade real e a prevista devido a fatores como: 1) a perda de massa durante o aquecimento pode não ser provocada apenas pela decomposição, ou 2) alguns testes são específicos para avaliação do NO₂ liberado e não para o NO, por exemplo. Tal fato levou ao desenvolvimento de novas técnicas de avaliação usando métodos analíticos, dentre elas estão as técnicas cromatográficas e de microcalorimetria (DRUET; ASSELIN, 1988).

Dentre os testes que utilizam como parâmetro da estabilidade a quantidade de gases liberados no aquecimento, está o teste de estabilidade à vácuo. Kučera e Vetlický (1985) utilizaram esta técnica para avaliar as relações entre a diminuição da concentração de estabilizante em propelentes de base simples e a sua decomposição a vácuo, determinando assim a taxa de decomposição. Observou-se dois diferentes estágios de decomposição: no primeiro

forma-se o NO_2 que reage imediatamente com estabilizantes ou uma molécula de nitrocelulose, e a taxa de decomposição permanece constante até o início da decomposição autocatalítica, no segundo período, onde a taxa de decomposição é maior. Adicionalmente, o teste de estabilidade à vácuo foi comparado com os testes tradicionais. Observou-se que os resultados se correlacionam bem com os do teste de Bergmann-Junk a 132 °C. Entretanto, o mesmo não ocorre com o teste a 100 °C e com o teste de perda de massa a 95 °C.

Mais tarde, Fidanovski, *et al.* (2016) ratificaram o uso do teste de estabilidade à vácuo para a análise de propelentes. Entretanto, para a interpretação dos resultados, foi necessário aplicar os métodos clássicos, como os teste de aquecimento a 100 °C e de Metil Violeta a 134,5 °C para BS e a 120 °C para BD. De acordo com os testes clássicos, todas as amostras se apresentaram quimicamente estáveis. No teste de estabilidade à vácuo observou-se que maiores massas de amostras apresentam resultados mais representativos. Quanto à presença de umidade, as amostras de pólvora BS não secas e secas sob diferentes temperaturas apresentaram resultados próximos para o volume de gases liberados. Entretanto, o mesmo não ocorreu com as amostras de base dupla.

Conforme já mencionado, uma possível forma de avaliação do tempo de vida útil residual de um propelente é por meio da quantificação da concentração de estabilizante na amostra. Durante a decomposição das pólvoras baseadas em nitrocelulose, são formados diversos produtos de reação, entre eles óxidos nítricos e especialmente dióxido de nitrogênio. Este reage com a nitrocelulose e abre outros canais de decomposição, efeito este que pode ser denominado de autocatálise. Enquanto o estabilizante estiver ativo, não ocorre o processo de autocatálise, devido à sua reação com os produtos de decomposição. Nesta condição, apenas a decomposição intrínseca continua acontecendo (BOHN, 2009).

A literatura indica que é possível obter os dados de concentração de estabilizante necessários para elaborar um modelo cinético para o seu consumo a partir de ensaios de cromatografia em fase líquida de alta eficiência (HPLC – *high performance liquid chromatography*) usando amostras envelhecidas sob diferentes temperaturas (BOHN, 2001; JELISAVAC; FILIPOVIC, 2002; ANDRADE, *et al.*, 2008; BOHN, 2009).

No estudo de Bohn, utilizando propelentes de base dupla com difenilamina (DPA) com estabilizante, verificou-se que a diminuição do estabilizante é melhor descrita por uma fórmula cinética que combina as reações de zero e primeira ordem. O modelo de primeira ordem se mostrou útil para descrever a cinética de reação do estabilizante apenas para uma razão entre as concentrações de estabilizante atual e inicial maior ou igual a 0,3 (BOHN, 1994).

Posteriormente, tendo identificado que o tempo de serviço de um propelente é o período de tempo no qual as propriedades funcionais permanecem dentro dos limites toleráveis. Bohn realizou análise das concentrações de DPA e seus principais produtos de reação com NO₂ por HPLC em amostras de propelentes envelhecidos isotermicamente, com o objetivo de melhorar a previsão desse tempo de serviço por meio de um modelo cinético das reações do estabilizante (BOHN, 2001).

Andrade, *et al.* (2008) determinaram os parâmetros cinéticos que representam o consumo de estabilizante para uma amostra de propelente de base simples produzida pela empresa IMBEL, por meio de envelhecimento artificial e utilizando a técnica de HPLC para a projeção do tempo de vida útil. O estudo considerou que o processo de decomposição química segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Andrade, *et al.* (2008) ressaltaram ainda que, apesar dos diversos trabalhos sobre cinética de consumo de estabilizantes encontrados na literatura, esses trabalhos não descrevem alguns detalhes sobre a amostra, como a origem, forma e composição. Tais parâmetros são importantes para o estudo cinético de decomposição dos propelentes e, por isso, os dados obtidos não devem ser utilizados e deve-se fazer uma análise particular das amostras.

Bohn (2009) avaliou três diferentes propelentes de base-simples, produzidos com DPA e/ou akardite II. As amostras foram envelhecidas sob diferentes temperaturas e diferentes períodos de tempo correspondentes ao tempo de serviço dos propelentes, os estabilizantes foram extraídos em Soxhlet com solvente de baixo ponto de ebulição e a quantidade foi determinada por HPLC. As amostras apresentaram diferentes resultados de vida útil, chegando até 27 anos, em virtude de ambos os estabilizantes formarem produtos que também atuam como estabilizantes.

Ainda na área da análise de cromatografia, a avaliação da estabilidade do propelente pode ser realizada por meio da verificação da degradação das cadeias poliméricas de NC utilizando ensaios de cromatografia de permeação em gel (GPC – *gel permeation chromatography*). Esta técnica é utilizada para a avaliação da qualidade da NC como matéria-prima para a fabricação de propelentes (NATO, 2009; LA OSSA *et al.*, 2011). A análise por GPC também pode ser realizada para avaliação da degradação das cadeias poliméricas de NC nos propelentes.

Um estudo da degradação de propelentes de base dupla, com etil centralite (EC) como estabilizante, utilizando as técnicas de HPLC e GPC, foi elaborado por Mušanić, S. M. *et al.* (2013). Neste, as amostras foram envelhecidas sob diferentes temperaturas e a técnica de HPLC possibilitou verificar a redução da concentração de EC ao longo do tempo de envelhecimento. Já com os ensaios de GPC foram obtidas as curvas de distribuição diferencial de massa molecular da NC, assim como a massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w), Massa molar z média (M_z) e grau de polidispersão (PD) e os resultados indicam uma redução das massas molar média ao longo do tempo de envelhecimento das amostras.

Além das técnicas de cromatografia, outra técnica moderna de avaliação da estabilidade química do estabilizante é a análise térmica por microcalorimetria de fluxo de calor (HFC – *heat flow microcalorimetry*). Como a decomposição da NC é um processo exotérmico, o ensaio de HFC nos possibilita determinar a redução do valor calorífico do propelente (DE KLERK e BOERS, 2003).

O estudo proposto por Katoh, *et al.* (2009) avaliou o efeito da taxa de aquecimento no comportamento térmico das amostras de nitrocelulose com diferentes estabilizantes utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC – *differential scanning calorimetry*). Os resultados indicam uma menor energia de ativação para amostra de nitrocelulose pura. Evidenciando que a amostra de nitrocelulose com estabilizante é mais estável (KATOH, *et al.*, 2009).

De acordo com De Klerk (2015), a conversão dos resultados da aplicação de métodos cromatográficos para avaliação da estabilidade química e estimação do tempo de vida útil remanescente não é fácil. Visto que existem muitas reações interferindo no tempo de vida de um propelente, como as reações com plastificante, componentes energéticos adicionais e sais

inorgânicos, que são adicionados a mistura. Por essa razão, De Klerk classifica que o método mais aceitável para avaliar as reações químicas em composições baseadas em nitrocelulose é a HFC. Devido a sensibilidade do microcalorímetro, é possível detectar pequenas mudanças no envelhecimento, diferente do que ocorre por meio da análise de estabilizante por HPLC. Ressalta-se ainda que as condições de armazenamento influenciam fortemente a estabilidade dos materiais e, por conseguinte, a melhor forma de medir a sua estabilidade e o tempo de vida útil é medir, o mais próximo possível das condições de armazenamento.

1.1.2 Propriedades Balísticas

A vida útil funcional de um propelente não está relacionada apenas com a manutenção da estabilidade química do mesmo. Esta, engloba a manutenção dos requisitos balísticos para o correto funcionamento da munição na qual o propelente está sendo utilizado (VOGELSANGER, *et al.*, 2001; DRIEL; DE KLERK, 2001; VOGELSANGER, 2004).

O estudo de Vogelsanger, *et al.* (2001) avaliou o comportamento balístico de propelentes de base simples contendo DPA como estabilizante e dibutilfitalato (DBP) como revestimento. As amostras foram envelhecidas e observou-se um aumento de 90 bar na pressão máxima de queima. Também foram realizados testes para diferentes propelentes de base dupla, utilizados em munições de calibres 5,56, 25 e 27 mm. As amostras da munição de calibre 5,56 mm com DPA como estabilizante apresentaram um aumento de 734 bar e as amostras de calibre 25 e 27 mm com Akardite como estabilizante apresentaram uma redução da pressão em 110 e 93 bar, respectivamente. Esse comportamento foi justificado pela difusão do revestimento das amostras (VOGELSANGER, *et al.*, 2001).

Como o mesmo objetivo de avaliação das propriedades balísticas de propelentes envelhecidos, Driel e De Klerk (2001) avaliaram propelentes de base simples e de base dupla por meio de ensaios de GPC, HFC, calorimetria e bomba manométrica. A geometria e a composição das amostras não foram informadas e os resultados indicaram uma redução do tamanho das cadeias poliméricas e uma redução pequena no valor calorífico das amostras

envelhecidas. Quanto às propriedades balísticas, o estudo menciona que as alterações em parâmetros como velocidade linear de queima e vivacidade, dependem das condições de envelhecimento.

As propriedades balísticas também são influenciadas pelas condições de ignição e combustão. Testes realizados com a mesma densidade de carga e diferentes massas pólvora negra como ignitor indicaram uma aproximação do modelo teórico de queima do propelente com o aumento da massa de pólvora negra, devido a maior quantidade de energia transportada para a superfície do propelente. Também foi observando um aumento das propriedades como taxa de queima, vivacidade dinâmica relativa e rapidez absoluta e relativa, com o aumento da quantidade de iniciador (LECIEJEWSKI; SURMA, 2011).

A maioria dos trabalhos utiliza o envelhecimento artificial sob elevadas temperaturas e poucos referem-se ao envelhecimento sob condições ambientes de armazenamento. Por isso, Trache e Khimeche (2012) estudaram mudanças nas propriedades mecânicas, redução de estabilizante, redução da quantidade de plastificante e diminuição do calor de combustão de propelentes de base dupla envelhecidos natural e artificialmente utilizando as técnicas de HPLC, termogravimetria, calorimetria de combustão e análise mecânica dinâmica. Por meio da análise por HPLC, observou-se que a quantidade de metil centralite (MC) reduziu mais lentamente em comparação aos resultados encontrados na literatura para outros estabilizantes. Assim, mesmo após o envelhecimento a 65 °C, a concentração de estabilizante ainda era suficiente para atender aos requisitos de estabilidade química. Observou-se também uma grande redução da concentração de DBP. Os testes balísticos demonstraram uma redução no valor calorífico, assim como os testes mecânicos que demonstraram grandes variações das propriedades mecânicas e viscoelásticas durante o envelhecimento (TRACHE; KHIMECHE, 2012).

Também trabalhando com amostras envelhecidas naturalmente, Briones (2017) analisou as propriedades químicas e o desempenho balístico de propelentes de base dupla de um foguete que utiliza a substância 2-nitrodifenilamina (2-NDPA) como estabilizante. Foram realizados testes de estabilidade química de Bergmann-Junk e por microcalorimetria de fluxo de calor, além da quantificação de estabilizante por HPLC, cromatografia de permeação em gel para

verificar a degradação da cadeia polimérica e ensaios de microscopia eletrônica de varredura para verificar a homogeneidade da superfície do propelente. As amostras estavam estáveis e, por meio do envelhecimento artificial, verificou-se que a perda da estabilidade ocorre a partir de 20 anos de armazenamento. O ensaio balístico foi realizado em ponto fixo onde foram avaliados o empuxo, o impulso e tempo de ação dos propelentes. Todos os parâmetros estavam dentro do especificado pelo fabricante.

Os estudos balísticos mais recentes utilizaram bomba manométrica para avaliação de propelentes esféricos de base dupla. Um desses estudos, utilizou propelentes estabilizados com DPA e envelheceu as amostras até uma redução da concentração de estabilizante em 68% e mostrou um aumento da vivacidade e da velocidade linear de queima com o tempo de envelhecimento (TIRAK, *et al.*, 2019). O envelhecimento das amostras foi feito em bloco de aquecimento em porções de 25g e os ensaios balísticos foram feitos em bomba manométrica de 200 cm³ com densidade de carregamento de 0,125 g/cm³.

O outro utilizou propelentes estabilizados por uma mistura de DPA e 2-NDPA e com DBP como plastificante (BOULKADID, *et al.*, 2019). Não foram realizados os testes para a verificação das propriedades químicas em função do envelhecimento e os ensaios balísticos também foram realizados em bomba manométrica, porém com densidade de carga de 0,15 g/cm³. Os resultados mostraram que o tempo de envelhecimento não altera significativamente a pressão máxima dos gases gerado pela queima do material. Entretanto, os resultados das velocidades linear de queima calculadas, apresentadas nos gráficos em função da pressão (Figura 1.2), indicam duas áreas de combustão.

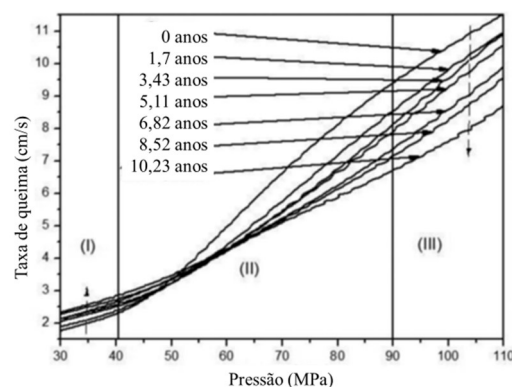


Figura 1.2 Taxa de queima de propelentes não envelhecidos e envelhecidos a 80 °C (BOULKADID, *et al.*, 2019).

A primeira área de combustão, que ocorre sob baixas pressões, apresenta um aumento da velocidade linear de queima com o tempo de envelhecimento, que segundo os autores ocorre em função da migração das moléculas de DBP e pela redução da densidade dos grãos provocada pelo envelhecimento do material. Por outro lado, sob médias e altas pressões, observa-se a redução desta propriedade, o que os autores acreditam estar relacionado com a degradação da NC ao longo do tempo de envelhecimento.

Como pode ser observado, a maioria dos trabalhos dedicados à avaliação balística de propelentes utiliza propelentes de base dupla envelhecidos artificialmente. Além disso, existem poucos trabalhos que fazem uma avaliação das alterações das propriedades químicas provocadas pelo envelhecimento e descrevem com detalhes a composição e o formato dos grãos utilizados para que estes dados sejam relacionados com as propriedades balísticas.

1.2 IDENTIFICAÇÃO DO PROBLEMA

A avaliação do envelhecimento dos propelentes deve incluir a investigação das alterações de suas propriedades balísticas. A literatura apresenta poucos estudos que relacionem o desempenho balístico com a degradação. Dentre eles está o trabalho de Vogelsanger, *et al.* (2001) que avalia as alterações nas propriedades balísticas em amostras de propelentes de base simples com DPA como estabilizante, envelhecidas artificialmente, utilizando a bomba manométrica. Além disso, o estudo de Briones (2017) utilizou propelentes de base dupla para a realização de ensaios de estabilidade química e ensaios balísticos por meio da queima do propelente em ponto fixo. Ressalta-se que a maioria dos trabalhos mencionados utilizaram amostras envelhecidas artificialmente, isso porque dificilmente são encontradas mostras envelhecidas durante muito tempo que pudessem ser usadas em ensaios balísticos. Diante da possibilidade de uso de amostras de pólvoras de base simples com mais de dez anos de vida e tendo em vista que não está claro na literatura a influência das alterações das propriedades químicas, provocadas pelo envelhecimento, nas propriedades balísticas das pólvoras de base simples, o presente estudo define a seguinte pergunta-problema para guiar seu

desenvolvimento: *como o desempenho balístico de pólvoras de base simples é afetado pela degradação por envelhecimento?*

1.3 OBJETIVOS

A partir da pergunta-problema apresentada na seção anterior, foram definidos os objetivos do presente trabalho. O objetivo geral desta pesquisa é relacionar as alterações no desempenho balístico de propelentes baseados em nitrocelulose em função da degradação por envelhecimento. Para alcançar este objetivo geral, foram elencados os seguintes objetivos específicos:

- a) avaliar o nível de degradação de propelentes à base de nitrocelulose envelhecidos natural e artificialmente por meio do teste de estabilidade à vácuo (PVST), ensaio de Bergmann-Junk, pelas análises por cromatografia líquida e cromatografia de permeação em gel e por microscopia eletrônica de varredura;
- b) investigar as alterações térmicas dos propelentes envelhecidos natural e artificialmente a partir dos ensaios em calorímetro e microcalorímetro de fluxo de calor;
- c) avaliar as propriedades balísticas do propelente a partir de ensaios em bomba manométrica; e
- d) estabelecer correlações entre a degradação por envelhecimento e as alterações nas propriedades balísticas do propelente.

1.4 JUSTIFICATIVA

A Marinha do Brasil (MB) adquire, fabrica e estoca diversas munições que contêm propelentes à base de nitrocelulose. Dentre elas, está a munição antiaérea de calibre 40 mm L/70, utilizada em armamentos instalados nos meios navais, tais como Fragatas classe Niterói, Corvetas classe Barroso e classe Inhaúma.

Como já mencionado, um risco associado à perda da estabilidade química de propelentes é o de autoignição do material. Acidentes envolvendo propelentes ocorreram em diversos países, como, por exemplo, os casos da Finlândia (1999), Japão (2000), Índia (2001) e Rússia (2002) (DE KLERK, 2015). A situação se torna especialmente grave ao se considerar os depósitos de munições existentes nas Forças Armadas. Desta forma, avaliar e acompanhar a estabilidade química dos propelentes das munições é fundamental para a segurança física dos militares e do patrimônio público.

Além disso, para que a munição esteja em condições de uso, é necessário que, durante a sua vida útil, as propriedades balísticas também sejam mantidas, visto que a norma STANAG AOP-48 Ed. 2 (NATO, 2008) ressalta que além dos problemas supracitados, relacionados a perda da estabilidade, a decomposição da nitrocelulose também provoca a perda do valor calorífico, mudanças nas propriedades balísticas e rachaduras nos propelentes com diâmetro grande.

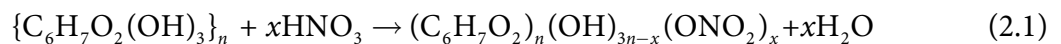
Isto posto, o presente trabalho pretende relacionar a perda da estabilidade com a alteração do desempenho balístico no intuito de garantir a segurança e a soberania da Força em suas missões.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As sessões a seguir descrevem os fundamentos teóricos que servirão de base para o desenvolvimento do trabalho. Como as pólvoras de interesse desta pesquisa são de base simples, inicialmente serão elucidados alguns aspectos sobre a própria nitrocelulose – a base ativa constante deste propelente. Em seguida, será discutido com maior detalhe o efeito dos estabilizantes no envelhecimento da nitrocelulose sob o ponto de vista químico. Por fim, será apresentado um breve comentário a respeito das propriedades balísticas de interesse.

2.1 NITROCELULOSE

A nitrocelulose é um material branco de aspecto fibroso e semelhante ao algodão (LA OSSA, *et al.*, 2011), que é produzida a partir da celulose, $\{C_6H_7O_2(OH)_3\}_n$, proveniente do algodão ou da madeira, por meio da reação de nitração, formando um éster nitrado, conforme a Equação 2.1 (KUBOTA, 2002).

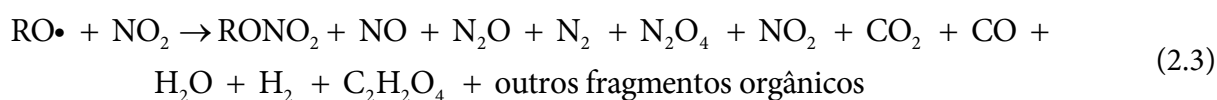


Na reação de nitração, o grupo $-OH$ da celulose é substituído pelo $-O-NO_2$ e o grau de nitração ou de substituição determina a energia para formar gases de combustão com altas temperaturas. A nitração máxima na nitrocelulose é de 14,14% em massa de nitrogênio (KUBOTA, 2002).

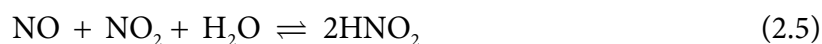
A nitrocelulose com alto teor de nitrogênio ($> 12\%$), é considerado um material energético e, por isso, sua principal aplicação concentra-se na fabricação de dinamites e propelentes. Os propelentes ou pólvoras homogêneas apresentam em sua composição a nitrocelulose como composto ativo, além de compostos estabilizantes, solventes, plastificantes, modificadores balísticos, aditivos, entre outros (LA OSSA, *et al.*, 2011).

Nos compostos explosivos orgânicos, ocorre o processo de envelhecimento que se inicia com a cisão homolítica da ligação mais fraca, seguidos pelas reações autocatalíticas paralelas envolvendo os produtos de decomposição. Nesses casos, a energia de ativação da decomposição, ou seja, a energia da ligação mais fraca, é um bom indicador da estabilidade térmica do respectivo explosivo. Como regra geral, materiais energéticos com energia de ativação de decomposição maior do que 170 kJ/mol são estáveis, a temperatura ambiente, por muitos anos, enquanto valores menores que 155 kJ/mol, a estabilidade química é limitada e deve ser examinada com cautela, como é o caso da ligação O-NO₂ presente na nitrocelulose (VOGELSANGER, 2004).

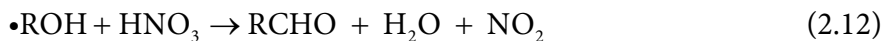
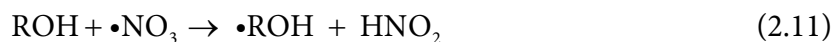
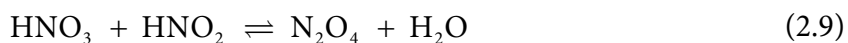
A energia da ligação O-NO₂ na nitrocelulose é de apenas 155 kJ/mol. Para efeito de comparação, o valor típico de energia para as ligações C-H são 414 kJ/mol. A quebra da ligação O-NO₂ ocorre por cisão homolítica (Equação 2.2), levando à formação do radical NO₂, que é altamente reativo. Este radical reage com a própria nitrocelulose, separando a cadeia polimérica e assim, reduzindo sua massa molar, conforme a Equação 2.3 (BOHN; VOLK, 1992; DRUET; ASSELIN, 1988).



Os produtos da reação autocatalítica também reagem entre si, conforme as Equações 2.4 a 2.6 (DRUET; ASSELIN, 1988).



Adicionalmente, ocorre a reação da nitrocelulose com a umidade intrínseca do processo de fabricação do propelente, conforme a Equação 2.7. Este processo, também é autocatalítico, conforme as Equações 2.8 a 2.12 (CHIN, *et al.*, 2007).



2.2 ESTABILIZANTES E ESTABILIDADE QUÍMICA DE PROPELENTES

Com o objetivo de reduzir a velocidade do processo de decomposição da nitrocelulose, conferindo maior estabilidade ao propelente, são adicionadas, em sua formulação, substâncias denominadas estabilizantes (TRACHE; TARCHOUN, 2018).

Entende-se como estabilidade de um propelente a medida básica de sua avaliação de segurança de armazenamento e manuseio. Esta propriedade depende de fatores tais como a pureza dos ésteres, tipo de estabilizante, espessura dos grãos propelentes e condições de armazenamento, estando relacionada à estabilidade das propriedades químicas, mecânicas e balísticas. Entretanto muitos estudos concentram-se apenas na avaliação química das pólvoras, pois acredita-se que esta propriedade influencia diretamente as estabilidades balística e mecânica (BLADEK; MISZCZAK, 1993).

As substâncias mais utilizadas como estabilizantes são: DPA, 2-NO₂-DPA, N-nitroso-DPA, para-nitro-difenilamina, akardite-II, akardite-III, etil centralite (EC), metil centralite (MC) e N-metil-p-nitroanilina (MNA). As estruturas moleculares de algumas dessas substâncias estão ilustradas na Figura 2.1 (TRACHE; TARCHOUN, 2018).

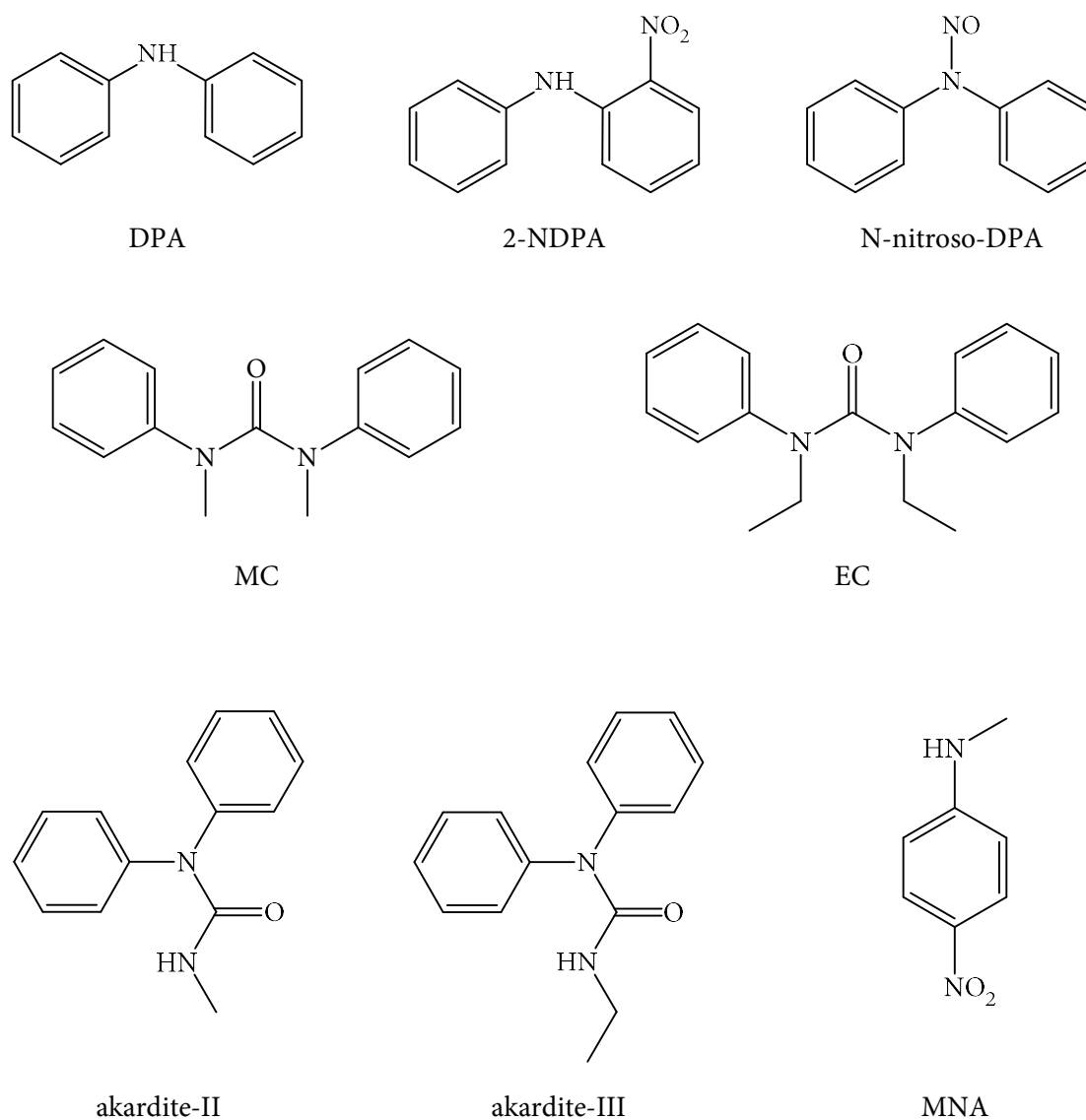


Figura 2.1 Fórmula molecular de estabilizantes clássicos utilizados em pólvoras a base de nitrocelulose: difenilamina (DPA), 2-nitrodifenilamina (2-NDPA), N-nitroso-DPA, metil centralite (MC), etil centralite (EC), akardite-II, akardite-III e N-metil-p-nitroanilina (MNA) (TRACHE; TARCHOUN, 2018).

Os estabilizantes atuam reagindo com os radicais livres e os óxidos de nitrogênio ou neutralizando os ácidos que aceleram a degradação da nitrocelulose, aumentando a vida útil do

propelente. Como exemplo, pode-se citar alguns dos derivados da ação do estabilizante EC, que são: 2-nitroetil centralite, 4-nitroetil-centralite, 2,4-dinitroetil-centralite, 4,4-dinitroetil-centralite, N-nitroso-etilanilina e N-nitroso-4-nitroetil-anilina (TRACHE; TARCHOUN, 2018), conforme ilustrado no ANEXO 1 (ROY, *et al.*, 1975). Os estabilizantes MC e EC também atuam como plastificantes (MENDONÇA-FILHO, *et al.*, 2019) e moderadores de combustão (VOGELSANGER, *et al.*, 1996).

A medida ou a quantificação de algumas propriedades em função do tempo e da temperatura propicia a avaliação da estabilidade e, conseqüentemente, a previsão da vida útil do propelente. Dentre essas propriedades estão: a redução da massa molar da nitrocelulose, a redução da quantidade de estabilizante, a redução de massa do propelente, a formação de gases e a geração de calor (BOHN, 1994). Pode-se citar diversas técnicas de avaliação da estabilidade baseadas nas propriedades descritas por Bohn (1994). Dentre elas estão os métodos baseados na medida de óxidos de nitrogênio liberados na decomposição da nitrocelulose e os métodos baseados na quantificação de estabilizante.

Na maioria dos testes de estabilidade, uma amostra do propelente é submetida a altas temperaturas, acima de 85 °C, e obtém-se uma indicação da estabilidade pela determinação do grau de decomposição. Neste modelo, assume-se que a decomposição do propelente durante o pequeno período de tempo do teste é equivalente a decomposição que ocorre durante os anos nos quais o material é estocado (SINGH; GOKHALE, 1985).

Esse processo de aquecimento da amostra é necessário para que ocorra o seu envelhecimento. A norma STANAG 4556 Ed. 1 (NATO, 1999), estabelece uma metodologia para este processo que simula o envelhecimento natural a 25 °C, de forma que o tempo de envelhecimento artificial, t_m , seja calculado por

$$t_m = t_{25} e^{[(E/RT_m) - C]} \quad (2.13)$$

sendo t_{25} o tempo de envelhecimento natural que se deseja simular, R a constante universal dos gases (0,00831447 kJ/(K·mol)), T_m a temperatura de aquecimento, E a energia de ativação e C

uma constante. Para $T_m > 60$ °C, $E = 120$ kJ/mol e $C = 46,713$ e para $T_m < 60$ °C, $E = 80$ kJ/mol e $C = 32,272$ (NATO, 1999).

O envelhecimento deve ser realizado utilizando um banho de aquecimento, bloco de aquecimento ou estufa capaz de manter a temperatura especificada com variações de até $\pm 0,2$ ° C. Os ensaios devem ser realizados com amostras apresentando a mesma granulometria do propelente na munição. Para isso, o propelente pode ser envelhecido no próprio cartucho lacrado por um projétil inerte ou em recipientes como frascos de vidro ou de metal selados, tubos de vidro com rolhas, sacos de alumínio selados revestidos com polímeros ou embrulhadas em papel alumínio.

2.2.1 Ensaios Tradicionais

O Manual T 9-1903, do Exército Brasileiro, preconiza a obrigatoriedade da realização de três ensaios para a determinação da estabilidade química em propelentes. São eles: prova alemã, prova de armazenamento a 100 °C e prova de Bergmann-Junk. Em cada um destes ensaios, são atribuídos um determinado número de pontos às amostras de acordo com o resultado obtido e a classificação da estabilidade – boa, regular ou má – é feita em função da soma dos pontos atribuídos.

A prova alemã consiste no aquecimento a 134,5 °C (para propelentes de base simples) das amostras de propelentes em tubos de ensaio contendo uma tira de papel indicador e observação do tempo de mudança de cor do papel, do tempo no qual os vapores nitrosos liberados se tronam visíveis após a adição de solução de iodo aos tubos de ensaio e tempo de observação até que ocorra uma decomposição, inflamação ou explosão. De acordo com a Norma do Exército Brasileiro M-231, os dados de tempo registrados devem ser comparados com os dados de uma tabela para a atribuição dos pontos (NEB/T M-231, 1987).

A prova de armazenamento consiste no registro do tempo para a constatação de vapores nitrosos nas amostras em tubos de ensaio, sob aquecimento. O procedimento para a realização deste ensaio está estabelecido na Norma do Exército Brasileiro M-232 (NEB/T M-232, 1987).

Já o ensaio de Bergmann-Junk consiste no aquecimento do “tubo de Bergmann”, contendo a amostra de propelente de base simples e uma com uma solução de iodeto de potássio, a 132 °C, por 5 horas. Após este período, a solução deve ser filtrada e, posteriormente, titulada com solução de tiosulfato de sódio, usando goma de amido como indicador. Com o volume de tiosulfato de sódio utilizado na titulação é possível determinar o volume de NO liberado por grama de pólvora e os pontos atribuídos ao teste, conforme descrito na Norma do Exército Brasileiro M-230. Adicionalmente, a referida norma estabelece como critério de estabilidade para pólvoras de base simples o volume máximo de 1,8 mL de gases liberados por grama de propelente.(NEB/T M-230, 1987).

2.2.2 Teste de Estabilidade Sob Pressão de Vácuo

Além da prova de Bergmann-Junk, outro ensaio que envolve a quantificação de gases provenientes do aquecimento das amostras de propelentes é o PVST. De acordo com a norma da STANAG 4556 Ed. 1 (NATO, 1999), o PVST é utilizado para a determinação da estabilidade térmica de explosivos, propelentes e pirotécnicos, pela medida do volume de gases liberados, quando a amostra, em um tubo sob vácuo, é aquecida por um período de tempo. O volume de gás liberado é, então, determinado pelo método da coluna de mercúrio ou usando um transdutor de pressão.

Pelo método que utiliza o transdutor de pressão, são coletados os dados de pressão no tubo durante o aquecimento e por meio da Equação 2.14, obtém-se a quantificação do volume de gases liberados pelo propelente, neste período.

$$V = \left[V_c + V_1 - \frac{m}{d} \right] \cdot \left[\frac{P_2 \cdot 273}{273 + T_2} - \frac{P_1 \cdot 273}{273 + T_1} \right] \cdot \frac{1}{1,013} \quad (2.14)$$

onde V é o volume de gases liberados da amostra (em cm^3), V_c é o volume do transdutor de pressão e do adaptador (em cm^3), V_1 é o volume do tubo de aquecimento (em cm^3), m é a massa

da amostra (em g), d é a massa específica da amostra em (g/cm^3), P_1 é a pressão calculada no início do teste (em bar), P_2 é a pressão calculada no final do teste (em bar), T_1 é a temperatura ambiente no início do teste (em °C) e T_2 é a temperatura ambiente no final do teste (em °C).

A norma STANAG 4556 Ed. 1 (NATO, 1999) ressalta que, para propelentes e pirotécnicos, testes complementares devem ser utilizados para confirmação dos resultados e não estabelece um critério para avaliação da estabilidade. Sendo assim, com o objetivo de estabelecer um critério para o teste, verificou-se a norma MIL-STD-1751 A (US DoD, 2001), que versa sobre testes de segurança e de desempenho para qualificação de propelentes. Esta norma relata, como critério de aceitação, o limite de 2 mL de gases liberados por grama de propelente, para o PVST realizado por diferentes procedimentos, sendo que todos são baseados na quantificação dos gases liberados pelos propelentes de base simples, quando aquecidos a temperatura de 100 °C por 40 h. Adicionalmente, a norma da STANAG 4546 Ed. 1 (NATO, 1999) é citada na norma MIL-STD-1751 A como uma referência para os testes de estabilidade à vácuo.

2.2.3 Ensaio de Calorimetria

Nas reações químicas, ocorre a liberação ou absorção de energia na forma de calor se a energia de formação dos reagentes for diferente da energia de formação dos produtos (KUBOTA, 2002). O calor de explosão retrata a capacidade de trabalho de um explosivo em condições adiabáticas (AKHAVAN, 2004).

Para explosivos sólidos e líquidos, por questões práticas, considera-se que o calor de explosão, sob pressão constante ou sob volume constante é calculado pela diferença entre o somatório da energia de formação dos produtos da queima e o somatório da energia de formação dos componentes. O valor calculado não é exatamente igual ao valor obtido experimentalmente, pois o cálculo não considera as condições de densidade de carregamento, temperatura e pressão, por exemplo (AKHAVAN, 2004). Desta forma, a medida do calor liberado quando um propelente é queimado na célula de um calorímetro adiabático em uma atmosfera inerte, obtém-se o valor calorimétrico ou valor calorífico, Q (CORNER, 1950).

A determinação experimental do calor de explosão, ou seja, a determinação do valor calorífico é realizada em uma bomba calorimétrica (MEYER, *et al.*, 2002). A bomba calorimétrica é composta basicamente por uma câmara de combustão isolada por um compartimento de água. Na câmara, a amostra é aquecida por uma corrente elétrica e então inicia a combustão em alta pressão. A energia liberada aquece a água em volta da câmara e o equipamento registra a variação de temperatura em função do tempo (ASTRO 34, 2018).

De acordo com o procedimento 802.1 da norma MIL-STD-286C, a câmara de combustão com o propelente deve ser pressurizada a 25 atm de nitrogênio e Q é expresso por

$$Q = (E \cdot \Delta T) / m \quad (2.15)$$

onde E é a energia para a variação de 1 °C da água determinado no processo de calibração do equipamento, ΔT é a variação de temperatura da água e m é a massa da amostra de propelente.

2.2.4 Ensaio de Microcalorimetria

A microcalorimetria isotérmica é uma técnica onde são utilizados calorímetros sensíveis o suficiente para monitorar o calor gerado pelos processos de decomposição. Em comparação com as técnicas de quantificação do consumo de estabilizante ou redução da massa molecular, a microcalorimetria é um método que abrange todos os processos químicos e físicos que geram calor (GUILLAUME, *et al.*, 2001).

O microcalorímetro ou calorímetro de fluxo de calor é um instrumento composto por um bloco de alumínio que é mantido a temperatura constante. Neste, existem duas cavidades onde estão os sensores de fluxo de calor e onde são colocados os vasos, um com a amostra a ser analisada e outro com material inerte. O calor gerado pela amostra em sua degradação forçada resulta em uma voltagem no sensor que é proporcional ao fluxo de calor (KLERK, *et al.*, 1995).

No ensaio realizado no microcalorímetro de fluxo de calor é possível quantificar o fluxo de calor produzido durante o envelhecimento artificial, o que é típico de materiais energéticos em

decomposição. Neste, os propelentes são utilizados em seus formatos originais, sem necessidade de pré-tratamento (DE KLERK; BOERS, 2003).

Na Figura 2.2 estão ilustradas três curvas típicas de fluxo de calor em função do tempo para diferentes amostras de propelente de base simples aquecidas a 89 °C, apresentada na norma STANAG 4582 Ed. 1 (NATO, 2004). A linha que corresponde ao fluxo de calor de 314 $\mu\text{W/g}$ e 3,83 dias representa o critério de estabilidade estabelecido pela referida norma.

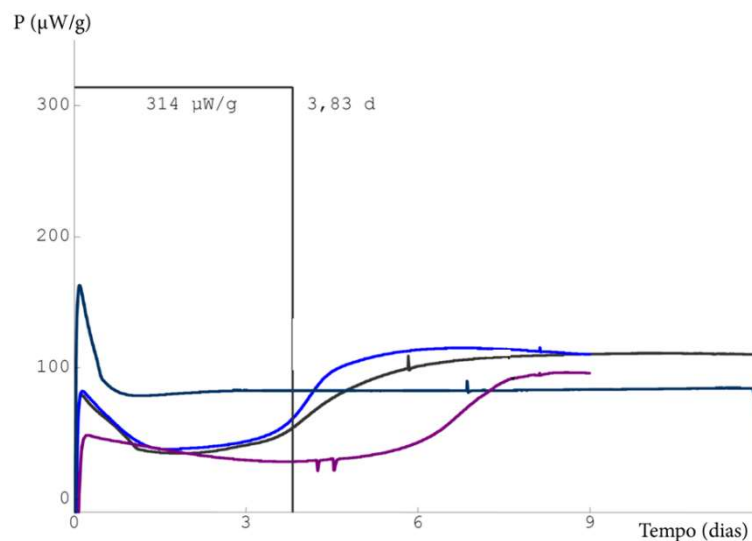


Figura 2.2 Gráfico ilustrativo com curvas de fluxo de calor em função do tempo para diferentes propelentes (NATO, 2004).

A Norma do Exército Brasileiro M-255 de 2007, que estabelece como critério de aceitação que o fluxo máximo de calor admissível por unidade de massa de propelente de base simples de 201 $\mu\text{W/g}$, para a amostra aquecida a 85 °C, também prevê a avaliação da redução do poder calorífico, ΔQ_{ex} , do propelente em um determinado período de tempo, a e b , conforme

$$\Delta Q_{ex} = \frac{1}{Q} \int_a^b q \, dt. 100\% \quad (2.16)$$

onde Q é o valor calorífico da amostra, obtido pelo ensaio no calorímetro adiabático e q é o fluxo de calor observado durante o ensaio no microcalorímetro. Sendo considerado satisfatório, para propelentes de base simples, uma redução máxima de 3% do poder calorífico.

Adicionalmente, a referida norma também prevê o cálculo do diâmetro de segurança, DS , para o cálculo do tempo no qual um novo teste deve ser realizado (NEB/T M-255, 2007).

O DS é definido como o diâmetro de um cilindro preenchido com o propelente em avaliação no qual não ocorre o processo de autoignição e o cálculo pode ser realizado conforme

$$DS = \frac{-2,7 \cdot \lambda}{2} + \sqrt{\frac{(2,7 \cdot \lambda)^2}{4} + \frac{4 \cdot RT_a^2 \cdot \delta_c \cdot \lambda \cdot \exp\left(\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_m}\right)\right)}{\rho \cdot E_a \cdot q_{máx}}} \quad (2.17)$$

onde, λ é a condutividade térmica do material, R é a constante universal dos gases, T_a é a temperatura ambiente, δ_c é o fator de forma do cilindro, E é a energia de ativação, T_m é a temperatura de aquecimento, ρ é a massa específica do propelente e $q_{máx}$ é o calor máximo gerado (DE KLERK; BOERS, 2003).

Diversos fatores influenciam a estabilidade química dos propelentes, como umidade, quantidade de oxigênio, área superficial e tamanho de partícula. Nos ensaios de microcalorimetria, foi observado que em amostras com maior umidade relativa, o fluxo de calor máximo também aumentou, indicando a aceleração da decomposição do propelente com o aumento da umidade. O mesmo efeito é observado em relação à quantidade de oxigênio no vaso no qual as amostras são depositadas para a realização do ensaio, a presença de oxigênio favorece a transformação de NO em NO₂, que catalisa a decomposição do propelente. Por conseguinte, propelentes de base simples com maior área superficial apresentam maior fluxo de calor devido a maior área de contato com o oxigênio. Por isso, nos ensaios de HFC, os grãos devem preencher completamente o vaso onde a amostra é colocada (DE KLERK; BOERS, 2003).

2.2.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

A técnica da HPLC é usada para determinar a quantidade de estabilizante nas amostras envelhecidas naturalmente, consequentemente avaliando a estabilidade das mesmas.

A norma STANAG AOP-48 Ed. 2 (NATO,2008) estabelece que, os propelentes à base de nitrocelulose são considerados estáveis caso atendam os seguintes critérios:

- a) diminuição máxima do estabilizante durante o envelhecimento: $\leq 80\%$; e
- b) percentual mínimo do estabilizante na amostra: $\geq 0,2\%$.

Após o envelhecimento, o propelente deve ser dissolvido em acetonitrila para que ocorra a precipitação da nitrocelulose e a solução resultante ser analisada por HPLC. A norma mencionada exemplifica os cromatogramas típicos da EC e MC com alguns possíveis produtos de sua reação com os produtos da decomposição da nitrocelulose, além das condições de análise. O primeiro cromatograma, apresentado na Figura 2.3, foi obtido utilizando uma coluna C-18 de fase reversa da marca *Lichrospher Superspher*, 4 μm , 250 \times 4,6 mm, detector de UV a 254 nm, fase móvel composta por uma mistura de acetonitrila e água (58%/42%) com fluxo de 1,0 cm^3/min e temperatura de 28°C. O segundo, apresentado na Figura 2.4, utilizou-se coluna C-18 de fase reversa da marca *Waters Spherisorb ODS-2*, 5 μm , 15 cm, detector de UV a 230 nm, fase móvel composta pela mistura de acetonitrila e água (65%/35%) com fluxo de 1,0 cm^3/min e temperatura de 22°C (NATO/ STANAG AOP-48 Ed. 2, 2008).

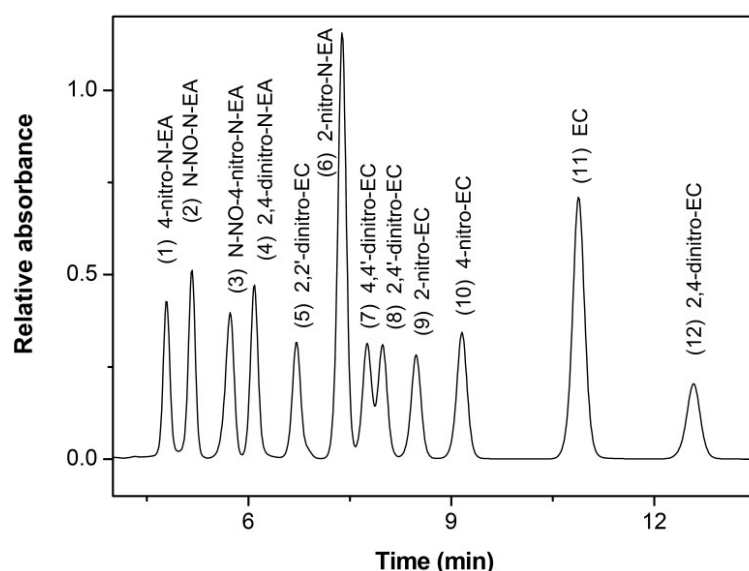


Figura 2.3 Cromatograma da EC e possíveis substâncias provenientes da reação com os produtos da decomposição da nitrocelulose (NATO, 2008).

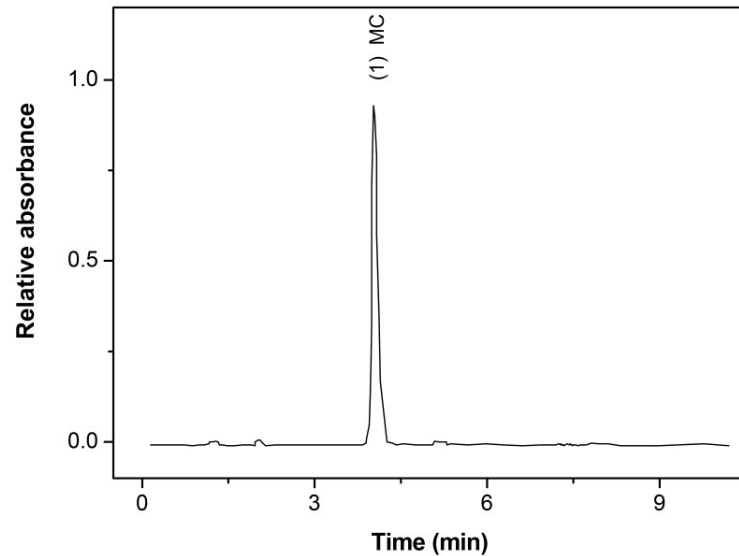


Figura 2.4 Exemplo de cromatograma da MC (NATO, 2008).

2.2.6 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel, também conhecida como cromatografia de exclusão de tamanho é uma técnica que permite a separação das moléculas baseada na diferença de tamanhos. As moléculas de soluto difundem por dentro e por fora dos poros da fase estacionária. As de tamanho igual ou maior ao tamanho dos poros são as primeiras a serem eluídas da coluna e as menores penetram os poros e são eluídas em ordem crescente de tamanho molecular (SOUSA, 2007)

Assim, a GPC possibilita a determinação da massa molecular de polímeros naturais e sintéticos. Esta informação é utilizada para a determinação da qualidade deste tipo de material, visto que as propriedades como rigidez, força, flexibilidade, entre outras, são avaliadas em função da distribuição dos pesos moleculares (COLLINS, 1997).

O peso molecular está relacionado com o tamanho da cadeia polimérica, quanto maior o tamanho da cadeia, maior o peso molecular. O peso molecular médio pode ser definido de diferentes maneiras, dentre elas o peso molecular médio numérico, M_n , e o peso molecular médio ponderal, M_w . Para a determinação dos pesos moleculares médios, as cadeias são divididas em uma série de faixas de tamanhos e para cada faixa é calculado o peso molecular médio ou central, M_i . O M_n pode ser calculado pela Equação 2.18 e o M_w pela Equação 2.19,

$$M_n = \sum x_i \cdot M_i \quad (2.18)$$

$$M_w = \sum w_i \cdot M_i \quad (2.19)$$

onde x_i é a fração do número total das cadeias na faixa de tamanhos correspondente e w_i é a fração em peso das moléculas do mesmo intervalo de tamanhos (CALLISTER, 2008).

Adicionalmente, a distribuição ponderal do peso molecular médio é apresentada por uma curva com formato de gaussiana e uma forma de avaliar a distribuição do tamanho das moléculas é pela polidispersão, D , que é a razão entre M_w e M_n . O valor de D é sempre maior ou igual a 1 e para polímeros com cadeias de mesmo tamanho, ou seja, polímeros monodispersos, M_w e M_n são iguais (SEBASTIÃO; CANEVAROLO, 2002).

A norma STANAG 4178 Ed. 2 (NATO, 2009) estabelece um procedimento para avaliação da NC por GPC com detector por índice de refração ou ultravioleta, fase móvel de tetraidrofurano (THF) e temperatura de operação entre 40 e 50 °C. Como critério de qualidade, o peso molecular médio ponderal deve estar compreendido na faixa entre 300.000 – 800.000 Daltons (NATO/ STANAG 4178 Ed. 2, 2009).

2.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica para avaliação da morfologia da microestrutura e caracterizações da composição química. Os microscópios ópticos proporcionam um aumento máximo de 2000 vezes e os microscópios eletrônicos de varredura (MEV) possibilitam imagens com aumentos de mais de 300.000 vezes (DEDAVID, *et al.*, 2007).

No MEV, as amostras são irradiadas por um fino feixe de elétrons e as radiações resultantes da interação das amostras com o feixe de elétrons são captadas e fornecem informações sobre a topografia da superfície, composição, entre outras. Para serem analisadas pelo MEV, as amostras precisam ser condutoras, ou seja, precisam interagir como o feixe de elétrons. Quando as amostras não são condutoras é necessário realizar um procedimento de recobrimento para

facilitar a formação da imagem. O processo de recobrimento das amostras é feito por deposição de íons metálicos – como ouro, platina, entre outros – em uma câmara sob pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar (DEDAVID, *et al.*, 2007).

2.3 PROPRIEDADES BALÍSTICAS

Além da manutenção da estabilidade química visando a segurança ao manuseio e armazenamento, a vida funcional (*functional life* ou *operational life*) ou validade balística (*ballistic shelf life*) de um propelente deve considerar o período de tempo durante o qual os requisitos balísticos permanecem inalterados (VOGELSANGER, *et al.*, 2001).

A balística interna está relacionada com o movimento e as características dos projéteis. Desta forma, a balística interna é uma área de estudo que avalia, dentre outros fatores, a fonte de energia química capaz de produzir trabalho para imprimir o movimento ao projétil, que são os gases provenientes da queima de propelentes (AMCP 706-150, 1965).

De acordo com a literatura clássica (Corner, 1950), a avaliação das propriedades balísticas pode ser realizada por meio de ensaios balísticos com tiros reais. Estes são simples e possibilitam a verificação da pressão máxima na câmara provocada pelos gases provenientes da combustão do propelente e a velocidade inicial do projétil. Nesta situação, a pressão é obtida utilizando-se manômetros *crusher*, por meio da medição da compressão de um cilindro, geralmente de cobre, exposto aos gases. Na câmara da arma ou do canhão, a iniciação dos propelentes nas munições provoca o rápido aumento da pressão (CORNER, 1950). A partir de então, o projétil começa a ser empurrado ao longo do cano, pelos gases gerados, na direção da boca da arma, antes da pressão atingir o seu valor máximo. Após esse ponto, a pressão se dissipa rapidamente, enquanto o projétil continua se movendo (ROZUMOV, 2017). A dinâmica dessa evolução de pressão ao longo do tubo da arma durante o tiro é ilustrada na Figura 2.5.

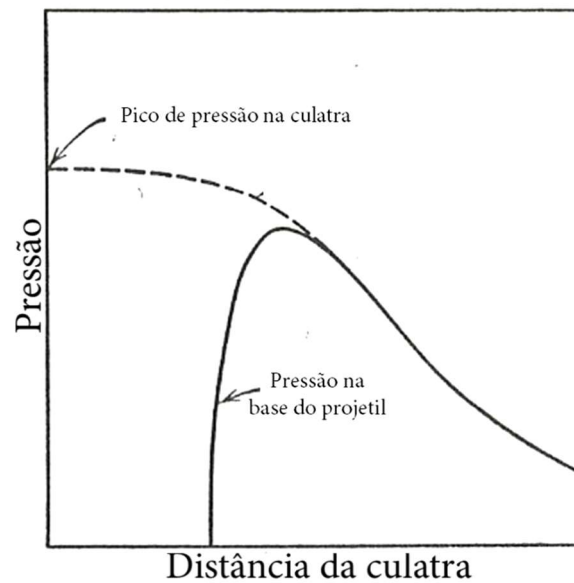


Figura 2.5 Relação qualitativa entre a curva de pressão para o projétil e a pressão máxima exercida sobre as paredes de uma arma como função da distância da culatra (CORNER, 1950).

Entretanto, o estudo da variação da pressão durante a queima do propelente é realizado por testes experimentais onde pode ser obtida uma curva da variação da pressão em função do tempo, utilizando por exemplo, sensores piezoelétricos em uma bomba manométrica (*closed vessel*) que simula o evento balístico na câmara de uma arma (CORNER, 1950). Resultados experimentais para a taxa de queima podem ser obtidos por diferentes métodos, são eles: bomba de Crawford, bomba manométrica, técnicas de medidas ultrassônicas, técnicas de micro-ondas, entre outras (GUPTA, *et al.*, 2015).

O ensaio de propelentes em bomba manométrica é o mais utilizado para a determinação das propriedades dinâmicas, como vivacidade e velocidade (LECIEJEWSKI; SURMA, 2011). A bomba manométrica, Figura 2.6, é composta por um vaso de pressão robusto onde é colocada a amostra do propelente. O vaso é então selado e, após a sua ignição remota, são obtidos os dados de pressão com o tempo a partir de manômetros piezoelétricos. A ignição é promovida por uma corrente elétrica sobre um filamento que inicia uma pequena quantidade de *primer* (em geral, pólvora negra) (RODRIGUES, *et al.*, 2006). Bombas manométricas são utilizadas tradicionalmente em estudos balísticos provendo informações para avaliar se o propelente está em condições adequadas para uso (OLIVEIRA, *et al.*, 2005).

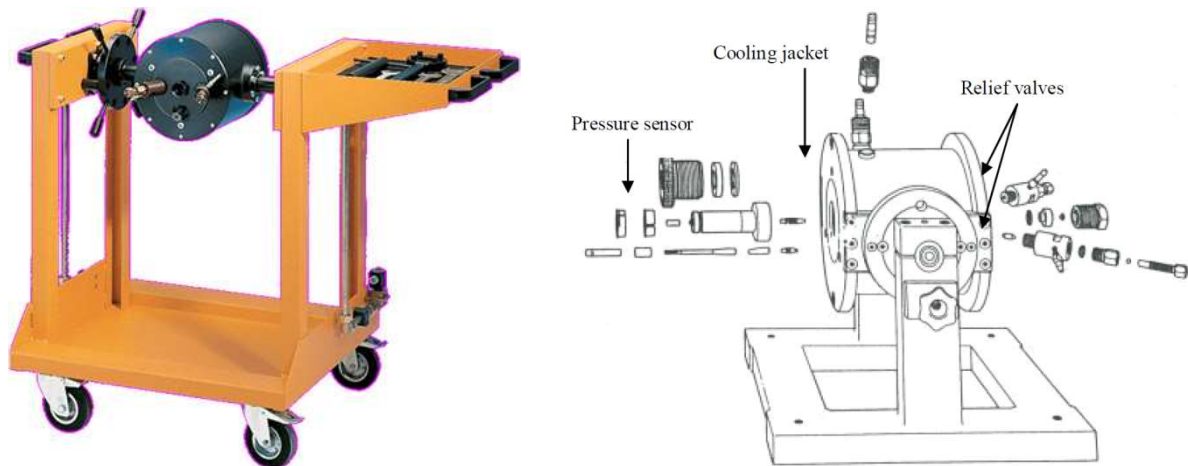


Figura 2.6 Bomba manométrica HPI e visão explodida do equipamento (HPI, 2018; RODRIGUES, *et al.*, 2006).

Com a realização do teste, obtém-se uma curva que relaciona a pressão dos gases de combustão no interior do vaso de pressão com o tempo, conforme ilustrado na Figura 2.7.

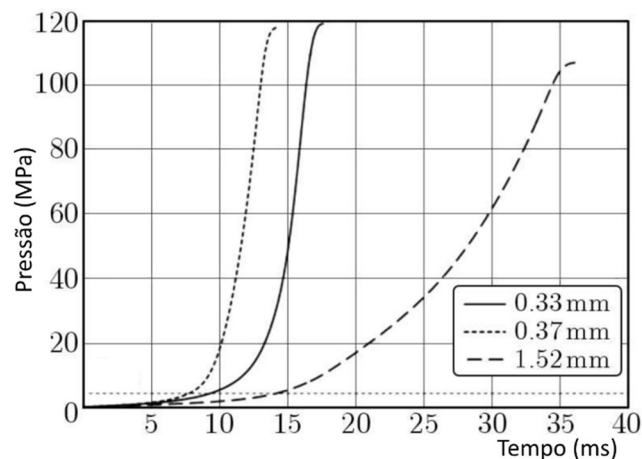


FIG 2.7 Curvas experimentais da pressão em função do tempo de propelente de base simples de diferentes tamanhos de grãos (LECIEJEWSKI, 2014).

Diferentes métodos para a iniciação do propelente no ensaio com a bomba manométrica, um deles pode ser pelo preenchimento do compartimento com uma mistura de gás inflamável e passar uma corrente elétrica; outro método é através do uso de um fio elétrico para iniciar uma pequena quantidade de pólvora; e no terceiro método coloca-se o propelente em um cartucho com um iniciador, como em uma arma, e inicia-se a combustão por um impacto mecânico. Com os dados de pressão ao longo de tempo durante a queima do propelente é

possível a determinação de propriedades como força, covolume específico, vivacidade e velocidade linear de queima (Corner, 1950).

2.3.1 Força e Covolume

A força é um parâmetro fundamental no estudo de balística interna e representa a capacidade de trabalho do propelente expressa em unidades de energia por massa. Na avaliação teórica, a Força, F , é definida como

$$F = nRT_0 \quad (2.20)$$

onde n é o número de moles dos gases de combustão, R é a constante dos gases e T_0 é a temperatura adiabática de chama, que é a temperatura dos gases no instante da combustão completa (TURNBULL, 1987).

O covolume, b , está associado a repulsão entre as moléculas dos gases provenientes da combustão, considerando que essas moléculas são esferas rígidas e tem unidade de volume por mol. Este parâmetro é observado na equação de estado de Van der Waals para gases reais, a seguir

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = nRT \quad (2.21)$$

onde P é a pressão dos gases, V é o volume da câmara de combustão, T é a temperatura e o parâmetro a representa a atração intermolecular. Contudo, devido à alta temperatura desses gases, as forças de atração das moléculas são muito pequenas quando comparadas com suas energias cinética e o valor de a é próximo de zero. Assim, a Equação 2.21, é escrita como

$$P(V - b) = nRT \quad (2.22)$$

que é conhecida como equação de Noble-Abel (TURNBULL, 1987).

Considerando que no instante da combustão completa, quando $T = T_0$, a pressão P é igual a pressão máxima, $P_{máx}$ e que o número de moles n é a razão entre a massa dos gases de combustão pelo seu peso molecular, a Equação 2.22, pode escrita como

$$\frac{P_{máx}}{d} = \eta P_{máx} + f \quad (2.23)$$

onde d é a densidade de carregamento da câmara de combustão, em kg/m^3 , que é a razão entre a massa de propelente pelo volume da câmara de combustão, f é a força específica, em J/kg , e η é o covolume específico, em m^3/kg (RODRIGUES, *et al.*, 2006).

Desta forma, realizando no mínimo 3 ensaios na bomba manométrica, com diferentes densidades de carga, é possível traçar o gráfico de $P_{máx}/d$ versus $P_{máx}$ e com o ajuste linear, obtém-se os coeficientes linear e angular f e η , respectivamente (RODRIGUES, *et al.*, 2006).

2.3.2 Vivacidade e Rapidez

A vivacidade, Λ , é a medida da taxa de energia produzida por um propelente e está relacionada com sua rapidez e eficiência. Esta propriedade é definida como a taxa da variação da pressão com o tempo, dividido pela pressão máxima, P_m , conforme Equação 2.24 (MUKHTAR; NASIR, 2018, Manual WSRL-0291-MA, 1982).

$$\Lambda = (dP/dt)/P_m \quad (2.24)$$

A norma da STANAG 4115 Ed. 2 (NATO, 1997), relata que a vivacidade trata-se de um dos parâmetros determinados com precisão a partir dos dados experimentais, diferente da força e do covolume, que contém algumas incertezas provenientes da perda de calor e da expansão da câmara de combustão e define a vivacidade dinâmica, L , conforme

$$L = \frac{dP}{dt} \cdot \frac{1}{P \cdot P_m} \quad (2.25)$$

Em geral, os propelentes são avaliados pela comparação entre o desempenho de um propelente padrão e o propelente que se deseja avaliar. Assim, a referida norma estabelece a vivacidade dinâmica relativa, LR , como

$$LR(z) = \frac{\sum_1^N L_t(z)}{\sum_1^N L_s(z)} \quad (2.26)$$

sendo N o número de testes, z a razão $P/P_{máx}$, L_t a vivacidade dinâmica do propelente em teste e L_s a vivacidade dinâmica do propelente padrão.

A rapidez absoluta, de acordo com a norma MIL-STD-286C CHANGE 2 (2010), é definida como a área abaixo da curva dP/dt por P . Sendo assim, a rapidez relativa, R_{rel} , pode ser calculada conforme

$$R_{rel} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(dP/dt)_t}{(dP/dt)_s} \quad (2.27)$$

onde N é o número de pontos de dP/dt utilizados no cálculo, sendo $N \geq 4$, $(dP/dt)_t$ é a derivada da pressão por tempo do propelente em teste e $(dP/dt)_s$ é a derivada da pressão por tempo do propelente padrão.

2.3.3 Velocidade Linear de Queima

A utilização da bomba manométrica para avaliação balística é especialmente útil uma vez que não é necessário conhecer a lei que descreve a velocidade linear de queima. Esta é

calculada com base em dados físico-químicos, como função de forma, força, covolume específico e pressão dos gases de queima. Entretanto, é necessário assumir que a carga do propelente é composta por grãos de mesma forma e tamanho. (CORNER, 1950).

A velocidade linear de queima, também chamada de taxa de queima de um propelente, pode ser definida, matematicamente, como a razão entre o comprimento do grão propelente e o tempo de queima. É uma propriedade altamente dependente da pressão. Além do formato do grão e da pressão, há diversos fatores afetam a taxa de queima, como temperatura inicial do propelente, a composição e temperatura inicial da câmara de combustão (YAMAN, *et al.*, 2014).

Fatores como a composição química e formato do grão, também afetam a taxa de queima. Trata-se de um fenômeno superficial, pois a queima ocorre apenas nas superfícies expostas. No início da queima, a quantidade de gases liberados depende da geometria e das dimensões dos grãos e ao longo da queima a variação da pressão depende de como a área superficial se altera. Em propelentes com formato de cilindro ou fita, a área superficial se reduz ao longo do processo de queima e esta é classificada como regressiva. Já em grãos propelentes tubulares, a queima é classificada como neutra, pois enquanto a superfície externa diminui, a superfície interna aumenta. E nos grãos multiperfurados, a área superficial aumenta e a queima é classificada como progressiva (AMCP 706-150, 1965).

A geometria do grão é caracterizada por uma medida chamada web, w , que é definido com a menor espessura do grão propelente antes de iniciada a queima. Na Figura 2.8 pode-se observar diferentes formatos de grãos propelentes e a indicação das respectivas espessuras do web (CARLUCCI; JACOBSON, 2008).

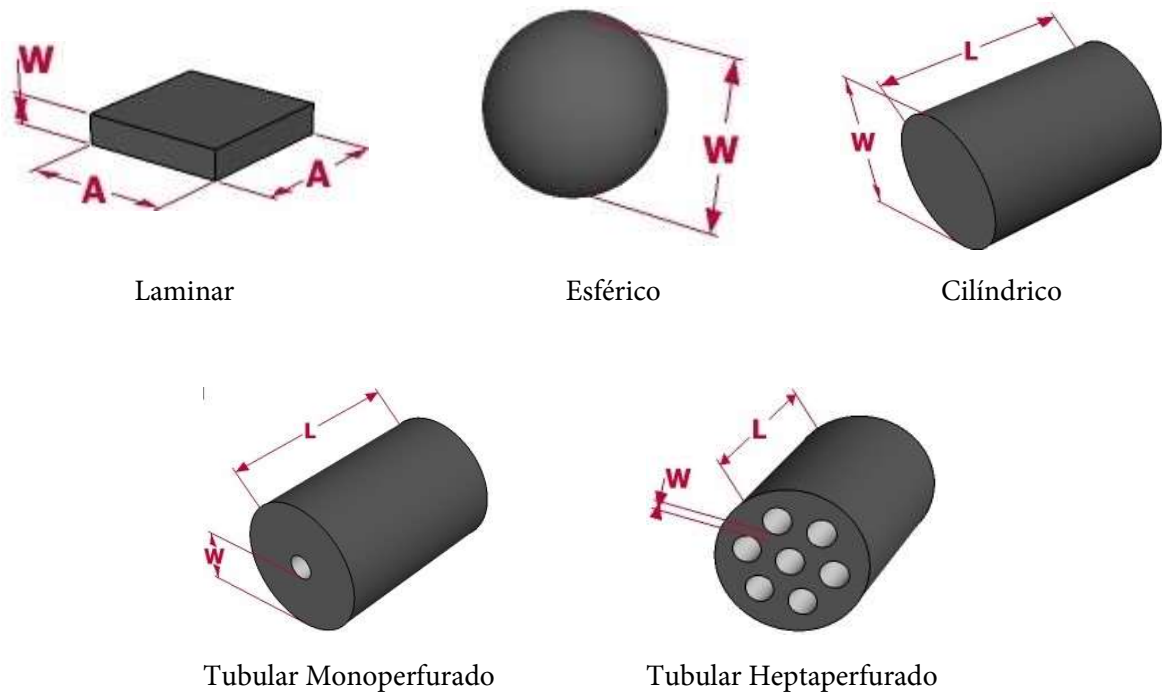


Figura 2.8 Diferentes formatos de grãos propelentes, sendo w a espessura da web, D o diâmetro externo, L o comprimento e A a largura (CARLUCCI; JACOBSON, 2008).

A espessura do web, w , em grãos hepta perfurados com as perfurações equidistantes, pode ser calculado por

$$w = 0,25(D - 3D_i) \quad (2.28)$$

onde D é o diâmetro externo do grão e D_i é o diâmetro das perfurações (AMCP 706-150, 1965).

Sabendo que f_w é a fração do web remanescente em um dado período de tempo, o diâmetro externo, D , do propelente, pode ser definido como

$$D(t) = f_w w \quad (2.29)$$

consequentemente, a taxa de queima, r , pode ser definida por

$$r = w \frac{df_w}{dt} \quad (2.30)$$

Entretanto, em determinadas situações, faz-se necessário conhecimento do volume do propelente que foi queimado e não o web remanescente. Neste caso, utiliza-se o cálculo da fração do propelente consumido, z , em função do tempo, que é definido como

$$z(t) = [1 - f_w(t)][1 + \theta f_w(t)] \quad (2.31)$$

onde θ é a constante do fator de forma. As equações anteriores estabelecem as relações entre a geometria do grão e a taxa de queima (CARLUCCI; JACOBSON, 2008).

Em função do parâmetro θ , a queima dos propelentes é classificada como progressiva ou regressiva. Para propelentes com áreas de queima regressiva, θ assume um valor positivo e para queima progressiva, θ assume um valor negativo (TURNBULL, 1987). Valores de θ para diferentes formatos de grãos estão compilados no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 Constantes de fator de forma para diferentes geometrias de grãos propelentes (TURNBULL, 1987).

Formato do propelente	θ
Cilindro longo	1
Tubo longo	0
Tubo	$1/\lambda$, sendo $\lambda = L/w$.
Heptaperfurado	- 0,17

De acordo com a lei de Piobert, a taxa de queima é a mesma em toda a superfície do grão (Corner, 1950). Assim sua queima ocorre em camadas paralelas (TURNBULL, 1987). Por isso, encontra-se na literatura a definição de taxa de queima como a razão da variação da espessura da camada do propelente, e , pelo tempo, t (NATO/STANAG 4115 Ed. 2, 1997). Usando os dados de pressão com o tempo durante a queima em bomba manométrica, a taxa de queima pode ser escrita como

$$r = \frac{de}{dt} = \frac{de}{dz} \cdot \frac{dz}{dP} \cdot \frac{dP}{dt} \quad (2.32)$$

sendo,

$$\frac{de}{dz} = \frac{V_{0p}}{S_{0p}} \cdot \frac{1}{\varphi(z)} \quad (2.33)$$

e

$$\frac{dz}{dP} = \frac{1}{P_{máx}} \cdot \frac{1 + \left(\eta - \frac{1}{\rho} \right) \frac{P_{máx}}{f_{esp}}}{\left[1 + \left(\eta - \frac{1}{\rho} \right) \frac{P}{f_{esp}} \right]^2} \quad (2.34)$$

onde, z é a fração mássica do propelente consumido, V_{0p} é volume inicial do grão, S_{0p} é a área superficial do grão e ρ é a massa específica do propelente, assumindo que z é aproximadamente igual a razão $P/P_{máx}$ e $\varphi(z)$ é igual a razão entre a área de queima do grão propelente e sua área inicial, S/S_{0p} (NATO/STANAG 4115 Ed. 2, 1997).

A razão S/S_{0p} pode ser calculada por,

$$\frac{S}{S_{0p}} = \left[1 - \frac{4\theta z}{(1+\theta)^2} \right]^{1/2} \quad (2.35)$$

(TURNBULL, 1987).

A razão da área superficial inicial, S_0 , pelo volume inicial, V_0 , dos propelentes de geometria tubular monopercurada e heptaperfurada – utilizada na Equação 2.33 – pode ser calculada pelas Equações. 2.36 e 2.37, respectivamente.

$$\frac{S_0}{V_0} = \left(\frac{2}{L} + \frac{2}{w} \right) \quad (2.36)$$

$$\frac{S_0}{V_0} = \frac{2 \left[(R+7r)L + (R^2 - 7r^2) \right]}{(R^2 - 7r^2)L} \quad (2.37)$$

onde L é o comprimento do grão, w é o web, R o raio do propelente e r o raio da perfuração (KRIER; SUMMERFIELD, 1979).

Na literatura, encontram-se diversas fórmulas para o cálculo da taxa de queima a partir dos dados experimentais obtidos por meio de ensaios em bomba manométrica, como

$$r = w \frac{K_3 |K_1 + K_2|}{(K_2 P - K_3)^2} \left[(\theta - 1)^2 - 4\theta \frac{K_1 P + K_3}{K_2 P - K_3} \right]^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{dP}{dt} \quad (2.38)$$

sendo $K_1 = (m\rho - V)$, $K_2 = m/(\rho - \eta)$ e $K_3 = mf$ (RODRIGUES, *et al.*, 2006), e também

$$r = \frac{1 + B - Bz}{P_{m\acute{a}x} + BP} \cdot \frac{D}{\sqrt{(1 + \theta^2) - 4\theta z}} \cdot \frac{dP}{dt} \quad (2.39)$$

onde $B = (\eta - 1/\rho) \cdot d/(1 - \eta d)$ (MEHTA, *et al.*, 2015).

O outro parâmetro que afeta a taxa de queima é a pressão dos gases liberados, P . O modelo mais simples que descreve esta relação é

$$r = \beta P \quad (2.40)$$

outras relações entre a taxa de queima e a pressão são:

$$r = \beta P^\alpha \quad (2.41)$$

$$r = \beta (P(t) - P_1) \quad (2.42)$$

e a Equação 2.41 é a mais comumente utilizada (CARLUCCI; JACOBSON, 2008).

3 METODOLOGIA

Diversos trabalhos sobre a avaliação da estabilidade em propelentes podem ser encontrados na literatura (Druet e Asselin, 1988; Kučera e Vetlický, 1985; Fidanovski, *et al.*, 2016; De Klerk, 2015). Dentre elas, destaca-se a norma da STANAG AOP-07 Ed. 2 (NATO, 2003), que se apresenta na forma de um manual sobre dados e testes necessários para a qualificação de materiais explosivos para uso militar em diferentes países. Dentre esses testes, considerando os requisitos para a aprovação da pólvora de base simples da munição de 40 mm L/70 estabelecidos pela MB e os equipamentos disponíveis, os seguintes métodos foram escolhidos para alcançar os objetivos específicos e, como consequência, o objetivo geral deste trabalho:

- a) ensaio de Bergmann-Junk;
- b) teste de estabilidade à vácuo (PVST – *pressure vacuum stability test*);
- c) cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC;
- d) cromatografia de permeação em gel – GPC;
- e) microscopia eletrônica de varredura – MEV;
- f) microcalorimetria de fluxo de calor (HFC – *heat flow calorimetry*);
- g) ensaio de calorimetria; e
- h) ensaio balístico em bomba manométrica.

A descrição e a seleção das pólvoras que foram avaliadas, associados aos seus respectivos lotes de fabricação, serão descritos na seção 3.1.

Cabe destacar que algumas normas, como, por exemplo, as STANAG AOP-48 Ed. 2 (NATO, 2008) e STANAG 4582 Ed. 1 (NATO, 2004), ressaltam a importância da realização de testes com diferentes tipos de técnicas para confirmação da estabilidade do propelente.

3.1 SELEÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Neste projeto foram utilizadas amostras das pólvoras de munições de calibre 40 mm L/70 (Figura 3.1) que estavam armazenadas no Centro de Munições da MB.



Figura 3.1 Diferentes munições 40mm L/70, fabricada pela Fábrica de Munição Almirante Jurandyr da Costa Müller de Campos (FAJCMC).

A MB possui uma norma que descreve as características necessárias para que uma pólvora seja adquirida para emprego nas munições de 40 mm L/70. Nesta norma estão especificados os requisitos balísticos e físico-químicos que estão compilados no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 Requisitos da pólvora da munição de 40 mm L/70.

Testes	Requisitos
Massa específica	880 ± 50 g/L
Calor de explosão	750 ± 50 cal/g
Temperatura mínima de explosão	≥ 168 °C
Estabilidade Química – Bergmann-Junk a 132 °C	$< 1,8$ mL de NO/g
Estabilidade Química – Alemã a 135 °C	Tempo de viragem > 60 min Tempo de aparecimento de vapores > 120 min Tempo de explosão > 300 min
Estabilidade Química – Aquecimento a 100 °C	> 3 dias
Força e vivacidade em bomba manométrica	$100 \pm 10\%$ em relação a referência
Tiro real – velocidade na boca do canhão	1005 ± 10 m/s
Tiro real – pressão de culatra	> 3250 kg/cm ²

Cabe ressaltar que a composição química não é especificada na norma. Entretanto, a pólvora deve cumprir os seguintes requisitos:

- a) ser de base simples;
- b) não produzir, por ocasião do disparo, chama e fumaça acentuada;

- c) ter estabilizante em quantidade suficiente para garantir a segurança por pelo menos 10 anos; e
- d) ter formulação que dispense o uso de “descobreante”, quando for realizada a montagem da munição.

Após a análise dos dados de estoque, foram elencadas possíveis amostras para serem utilizadas nas investigações. A identificação, data de fabricação da pólvora e da munição, concentração inicial de nitrocelulose, tipo e concentração inicial de estabilizante de cada amostra estão descritos no Quadro 3.2.

Quadro 3.2 Quadro de informações das amostras de pólvora.

Nome	Ano de fabricação da pólvora	Ano de fabricação da munição	Concentração inicial da nitrocelulose	Estabilizante	Concentração inicial de estabilizante
C92	1992	1997	91%	DPA e MC	1,11% e 0,62%
C97	1997	2001	94%	DPA	1,03 %
C04	2004	2006	94%	EC	1,1%
C14	2014	2015	92%	EC e MC	1,16% e 0,53%
C16	2016	2018	91%	EC e MC	1,3% e 0,62%
B09	2009	2010	90%	DPA	0,9%

Em função das amostras disponíveis, ao longo do desenvolvimento da pesquisa, foram utilizadas as amostras C92, C97, C04, C14 e C16, pelo fato de terem sido fabricadas pela mesma empresa, além da amostra B09, que também apresenta DPA como estabilizante. As amostras estão apresentadas na Figura 3.2.



Figura 3.2 Amostras de propelentes da esquerda para a direita: C92, C97, C04, E09, C14 e C16.

A geometria dos grãos propelentes das amostras selecionadas está descrita no Quadro 3.3.

Quadro 3.3 Descritivo das geometrias e dimensões dos grãos propelentes.

Nome	Ano de fabricação da pólvora	Geometria
C-92	1992	Tubular monoperfurada
C-97	1997	Tubular heptaperfurada
C-04	2004	Tubular heptaperfurada
B-09	2009	Tubular monoperfurada
C-14	2014	Tubular monoperfurada
C-16	2016	Tubular monoperfurada

As amostras de pólvoras envelhecidas naturalmente apresentam diferentes composições e geometrias, conforme pode ser observado nos Quadros. 3.2 e 3.3. Apesar dessas diferenças, todas foram aprovadas em teste de aceitação de fábrica para a mesma finalidade – utilização nas munições de calibre 40 mm L/70 – e cumpriram os requisitos descritos na norma de aceitação do material. Por essa razão e considerando a oportunidade de avaliar amostras de pólvora com até 27 anos de envelhecimento natural foram realizados os ensaios de Bergmann-Junk, PVST e HFC para verificar a estabilidade química, HPLC e GPC para avaliação da composição do material e degradação da NC, MEV para avaliação da superfície dos grãos e ensaio balístico em bomba manométrica.

3.2 ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL

Com o objetivo de comparar os dados obtidos utilizando as amostras envelhecidas artificialmente e as amostras envelhecidas naturalmente, as amostras C16, que são as mais recentes, foram envelhecidas em recipiente de vidro com tampa, com 1.4 cm de diâmetro e 18 cm de comprimento, contendo, aproximadamente, 20g de pólvoras, em bloco de aquecimento, sob temperatura de 90°C, conforme estabelecido na norma da STANAG AOP-48 Ed. 2 (NATO, 2008).

O tempo de envelhecimento artificial das amostras foi de 83,7, 167,5 e 209,3 horas, o correspondente a 10, 20 e 25 anos de envelhecimento, calculado a partir da Equação 2.13.

3.3 TESTES DE ESTABILIDADE QUÍMICA

O ensaio de Bergmann-Junk para as amostras envelhecidas naturalmente e artificialmente foi realizado em parceria com o Laboratório Químico da Companhia Brasileira de Cartuchos (CBC). Nele, 5 gramas das amostras foram cortadas para o aumento da superfície de contato e adicionadas ao “tubo de Bergmann” com 20 mL de uma solução de iodeto de potássio de 4,5 %m/m. O tubo foi mantido em bloco de aquecimento a 132 °C por 5 horas. Após este período adicionou-se água a solução até completar o volume de 250 mL. Desta solução foram pipetados 50 mL, onde foram adicionados 2mL de uma solução de goma de amido como indicador e a então foi feita a titulação com tiosulfato de sódio 0,01 mol/L.

O PVST foi realizado utilizando o equipamento *digital vacuum stability tester*, da empresa Deltima, modelo DELTI-Vac MIL, Figura 3.3, instalado no Laboratório de Materiais Energéticos do Instituto Militar de Engenharia (IME). Foram utilizadas, aproximadamente 5,0 g de pólvoras envelhecidas naturalmente, com os grãos em tamanho original para a reprodução da condição natural de envelhecimento. As pólvoras foram mantidas em aquecimento a 40 °C por 100 horas.

Os ensaios de microcalorimetria de fluxo de calor com as amostras envelhecidas naturalmente e artificialmente, como formatos dos grãos originais, foram realizados no microcalorímetro modelo TNO P0810 (Figura 3.3), em parceria com o Laboratório Químico da CBC. As amostras foram acondicionadas em vasos de 15 mL para que a quantidade de oxigênio em contato com a amostra durante o ensaio fosse a menor possível (Klerk e Boers, 2003), e mantidas em aquecimento a 85 °C por 170 horas.

Além disso, para o cálculo do ΔQ_{ex} (Equação 2.15), foi realizado o ensaio para obtenção do valor calorífico de cada amostra. E o cálculo da redução do poder calorífico, foi realizado

considerando o fluxo de calor entre o período de 4 e 144 horas de ensaio, que é o tempo correspondente a 10 anos de envelhecimento artificial na temperatura de 85 °C.

O ensaio de calorimetria para obtenção do calor de explosão foi realizado em calorímetro adiabático IKA, C-2000 Basic EX (Figura 3.3). Em cada ensaio, aproximadamente, 1,4 g de pólvora foram misturadas a, também aproximadamente, 1,4 g de pólvora BD de propriedades conhecidas e adicionada a câmara de combustão em contato com um filamento metálico para ignição remota por corrente elétrica. A pólvora BD é utilizada para facilitar a combustão completa da pólvora em análise. Ao resultado final, são descontados os valores caloríficos da pólvora BD e do fio metálico. A temperatura inicial de operação do equipamento foi de 25 °C. Este ensaio também foi realizado no Laboratório Químico da CBC.

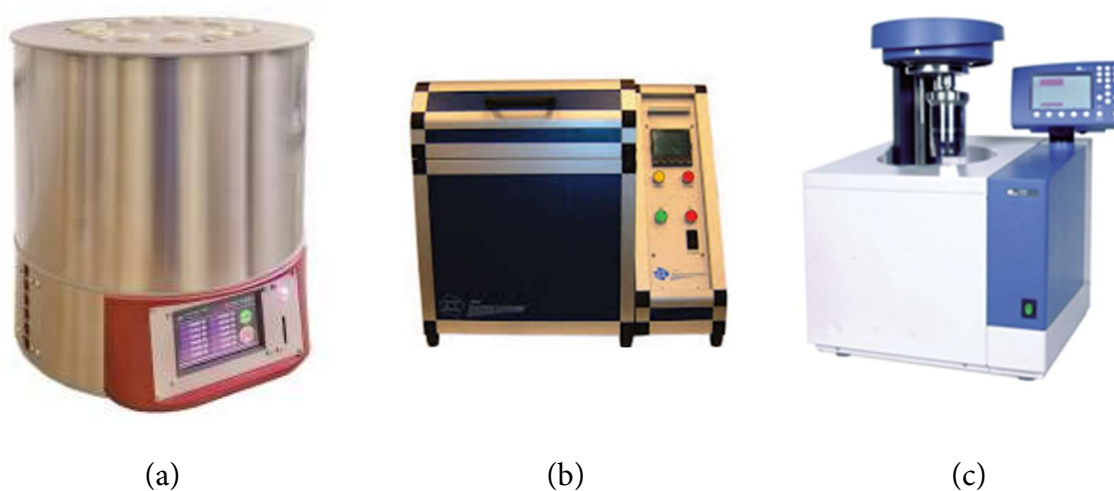


Figura 3.3 Equipamentos utilizados nos testes de estabilidade química (a) *Digital vacuum stability tester*, fabricado pela DELTIMA; (b) Microcalorímetro de fluxo de calor, fabricado pela TNO; (c) Calorímetro, fabricado pela IKA.

3.4 DETERMINAÇÃO DO ESTABILIZANTE RESIDUAL E CARACTERIZAÇÃO DA NITROCELULOSE

A análise por HPLC foi realizada para verificar a concentração dos estabilizantes nas amostras envelhecidas naturalmente e artificialmente. A extração dos estabilizantes nas amostras foi realizada pela diluição de 1 g de propelente em 50 mL de uma solução contendo

60% (v/v) de acetonitrila e 40% (v/v) de água, seguida por 4 horas de agitação magnética e 1 hora de descanso. A Figura 3.4 mostra as soluções contendo as pólvoras envelhecidas artificialmente após o procedimento de extração. Em seguida retirou-se uma alíquota de 1 mL dessa solução que foi adicionada em um balão de 25 mL, onde foi adicionado novamente uma solução contendo 60% (v/v) de acetonitrila e 40% (v/v) de água. A nova solução foi filtrada e colocadas em uma *vials* para análise em cromatógrafo de marca Agilent Technologies modelo 1260 Infinity, acoplado a um detector de UV a 250 nm e coluna do tipo modelo Poroshell 120 EC-C18, de tamanho $4,6 \times 50$ mm e $2,7 \mu\text{m}$ de tamanho de poros, operando a 35°C . Para as amostras contendo DPA, a fase móvel utilizada consistia em 70% (v/v) de acetonitrila e 30% (v/v) de água. Para as demais, a solução da fase móvel consistia em 50% (v/v) of acetonitrila e 50% (v/v) e água. O volume de injeção utilizado foi de $10 \mu\text{L}$ com fluxo de $0,7 \text{ mL/min}$. Os ensaios foram realizados no Laboratório Químico da CBC.



Figura 3.4 Soluções contendo as pólvoras envelhecidas artificialmente após o procedimento de extração dos estabilizantes.

A técnica de GPC foi utilizada para avaliar a distribuição de peso molecular médio da nitrocelulose das amostras envelhecidas naturalmente e artificialmente. Neste ensaio, 9 mg de cada amostra foram diluídos em 3 mL de THF e a solução formada foi mantida em agitação magnética durante 24 horas. Na sequência, $100 \mu\text{L}$ desta solução foi injeta em um cromatógrafo da marca Viccotek, modelo GPC Max VE 2001, equipado com detector de índice de refração modelo VE 3580 e 3 colunas lineares da marca Shodex, de tamanho $8,0 \times 300$ mm. Uma coluna de modelo 805L, para faixa de M_w entre 300 e 2.000.000 Daltons, e duas de modelo 804L, para faixa de M_w entre 100 e 300.000 Daltons. A temperatura de operação foi de 40°C e utilizou-se THF como fase móvel. O equipamento foi calibrado com padrões de poliestireno. Este ensaio

foi realizado no Laboratório de Engenharia de Polimerização da UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro).

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a avaliação das amostras com MEV, foi necessário realizar o recobrimento com latão. As análises foram realizadas com as amostras C16 e C97 envelhecidas naturalmente e C16 envelhecidas artificialmente pelo tempo correspondente a 10 e 20 anos, em MEV modelo FEI QUANTA FEG 250 com ampliação das imagens até 4.000 vezes.

3.6 ENSAIOS BALÍSTICOS EM BOMBA MANOMÉTRICA

O ensaio balístico em bomba manométrica foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, com as amostras envelhecidas naturalmente, o ensaio foi realizado em um equipamento de 200 cm³, da marca HPI High Pressure Instrumentation (HPI), modelo B180T, instalado no Laboratório de Materiais energéticos do IME. Para cada amostra, foram realizados 3 ensaios com diferentes densidades de carga – 10, 15 e 17,5 % (m/v) – para possibilitar o cálculo das propriedades força e covolume específico, utilizando a Equação 2.23 e seguindo o procedimento descrito na seção 2.3.1. Também foi utilizado, aproximadamente, 1 grama de pólvora negra, classe 5, como iniciador.

Por problemas técnicos, a bomba manométrica utilizada ficou inoperante e, por isso, na segunda etapa dos ensaios, com as pólvoras envelhecidas artificialmente, foi utilizada a bomba manométrica do Laboratório Químico da FAJCMC, de marca TNO e volume 200 cm³. Para cada amostra de diferentes tempos de envelhecimento foram realizados 3 ensaios com diferentes densidades de carga – 10, 12,5 e 15% (m/v) – para o cálculo da força e covolume específico utilizando o mesmo procedimento já descrito. Entretanto, a massa de pólvora negra utilizada como iniciador foi de aproximadamente 0,4 g. Diferente dos ensaios com a bomba

manométrica da HPI, os técnicos do laboratório da FAJCMC têm como procedimento o acionamento do sistema de arrefecimento pela circulação de água por uma camisa acoplada a câmara de combustão. Em ambos os procedimentos foi registrada a evolução da pressão dos gases, provenientes da queima das amostras, ao longo do tempo.

Ambos os equipamentos utilizados – marcas HPI e TNO – apresentam como resultado as curvas de pressão em função do tempo já suavizados e também os valores de pressão máxima e vivacidade. Entretanto, os fabricantes não disponibilizam no manual a metodologia utilizada no tratamento desses dados. Por isso, neste estudo, foram utilizados todos os dados de pressão registrados pelos equipamentos e foi aplicado um método de suavização utilizando linguagem MATLAB, conforme rotina descrito no APÊNDICE A.

A partir dos dados já tratados, foi possível calcular a diferencial da pressão com o tempo e verificar a pressão máxima na câmara e assim calcular a vivacidade dinâmica, L . A partir destes dados, foram calculadas, para cada amostra, a vivacidade dinâmica média, L_m . Esta é a média das vivacidades verificadas no intervalo de z (fração do propelente queimado) entre 0,3 e 0,7, inclusive, com o passo de 0,1. A rotina de cálculo da vivacidade dinâmica e vivacidade dinâmica média descrita no APÊNDICE B.

Adicionalmente, utilizando as Equação 2.32 a 2.35 e sabendo a geometria dos grãos do propelente e suas dimensões (Quadro 3.3), foram calculadas as taxas de queima para cada amostra em cada densidade de carga, também utilizando linguagem MATLAB, conforme APÊNDICE C. Os cálculos das razões V_{op}/S_{op} para os propelentes monoperfurados e heptaperfurados foram realizados conforme Equações 2.36 e 2.37.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tanto o envelhecimento natural quando o artificial provocam alterações nas propriedades químicas e balísticas dos propelentes. Nas seções a seguir serão apresentados os resultados dos ensaios realizados com as amostras submetidas ao envelhecimento.

4.1 ENVELHECIMENTO NATURAL

Com o objetivo de avaliar as mudanças das propriedades químicas provocadas pelo envelhecimento natural, as amostras de pólvoras selecionadas foram avaliadas por meio do teste de Bergmann-Junk, PVST e HPLC, conforme Figura 4.1 a 4.3, respectivamente. Nos ensaios de Bergmann-Junk e PVST todas as amostras foram classificadas como estáveis, pois apresentaram como resultado dos testes um $V_{NO}/g < 1,8$ mL/g e $V < 2$ mL/g, respectivamente. Já a análise por HPLC mostrou uma redução total da concentração do estabilizante DPA na amostra C97 e, para as demais, a redução da concentração de estabilizante foi menor que 80% e também são classificadas como estáveis.

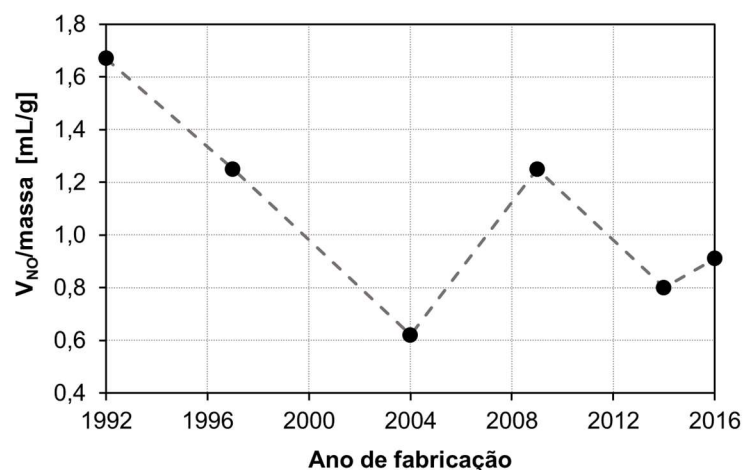


Figura 4.1 Volume de gases nitrosos liberados no ensaio de Bergmann-Junk com as amostras envelhecidas naturalmente.

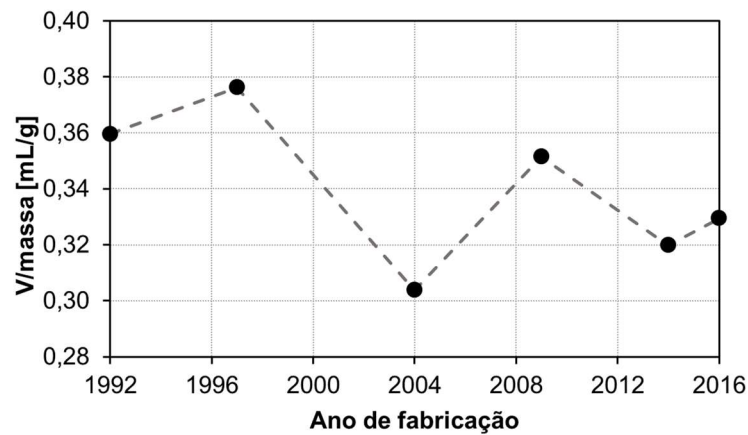


Figura 4.2 Volume de gases liberados no ensaio de estabilidade à vácuo com as amostras envelhecidas naturalmente.

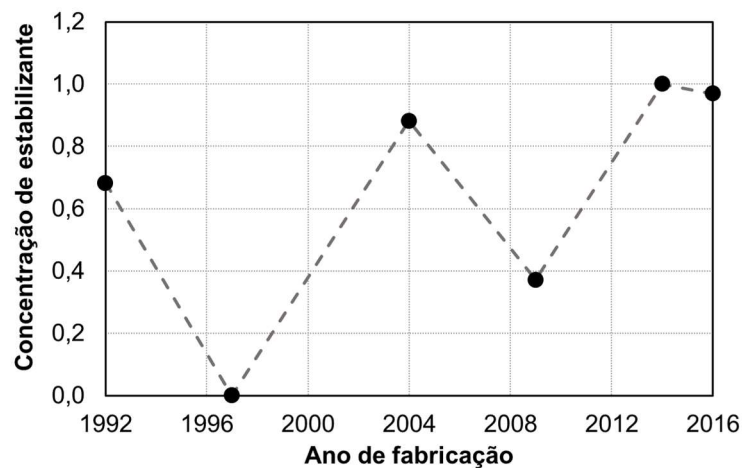


Figura 4.3 Concentração remanescente normalizada do total de estabilizante nas amostras envelhecidas naturalmente.

Os coeficientes de correlação linear dos dados apresentados nos gráficos das Figuras 4.1 a 4.3 são 0,4615, 0,3497, e 0,2897, respectivamente, o que demonstra que os resultados dos volumes de gases liberados e do percentual de consumo de estabilizante das amostras em função do tempo não são significativos. A amostra C97, apesar de apresentar a redução total da concentração de estabilizante, apresentou um volume de vapores nitrosos de 1,25 mL/ g, assim como a amostra B09. Sendo assim, foi necessário realizar ensaios complementares para a caracterização das amostras.

Em virtude do resultado do ensaio de HPLC para a amostra C97, por uma questão de segurança do equipamento, esta amostra não foi avaliada pelo ensaio de HFC. Os demais resultados estão apresentados na Figura 4.4. Novamente, as amostras foram consideradas

estáveis em função do fluxo máximo de calor apresentado ser menor do que 201 mW/kg. Adicionalmente, foi calculada a redução do poder calorífico das amostras e os resultados estão compilados na Tabela 4.1, assim como os resultados dos ensaios de calorimetria.

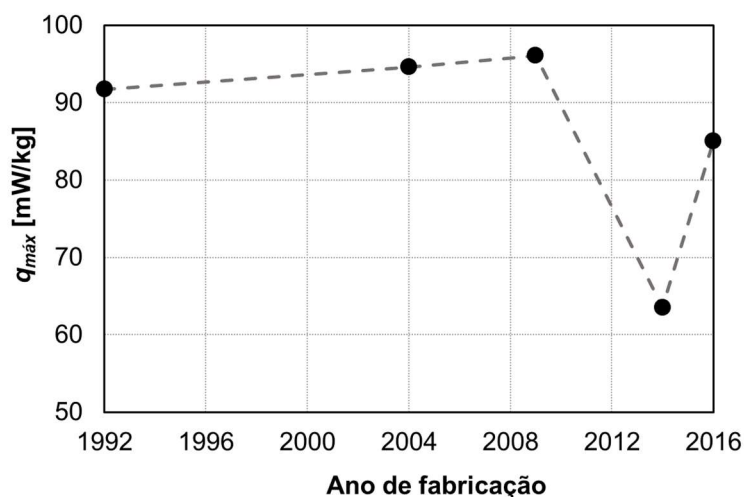


Figura 4.4 Fluxo máximo de calor nas amostras envelhecidas naturalmente.

Tabela 4.1 Avaliação dos resultados dos ensaios de HFC e calorimetria das amostras envelhecidas naturalmente.

Amostra	$q_{m\acute{a}x}$ [mW/kg]	Q [cal/g]	ΔQ [%]	Estabilidade
C92	91,7	843,57	0,80	Estável
C97	-	864,66	-	-
C04	94,61	903,54	0,40	Estável
B09	96,06	796,01	0,74	Estável
C14	63,52	836,40	0,47	Estável
C16	85,04	811,94	0,60	Estável

De acordo com a Figura 4.4, as amostras C92, C04 e B09, que são as mais antigas, apresentam um maior fluxo de calor máximo do que as amostras mais recentes, indicando uma maior degradação por envelhecimento. A mesma tendência não foi observada para os resultados de valor calorífico. Cabe ressaltar que a redução do valor calorífico durante o ensaio de HFC foi muito pequena, menor que 1% para todas as amostras.

A distribuição de peso molecular diferencial em função do logaritmo do peso molecular, resultado dos ensaios de GPC e os pesos moleculares médios numérico e ponderal estão apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente.

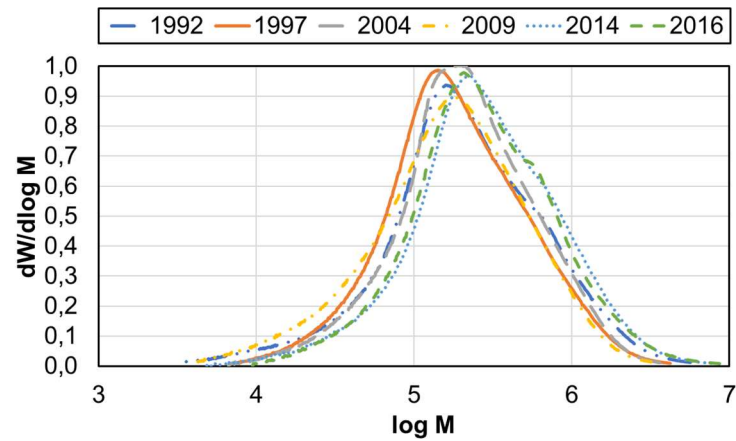
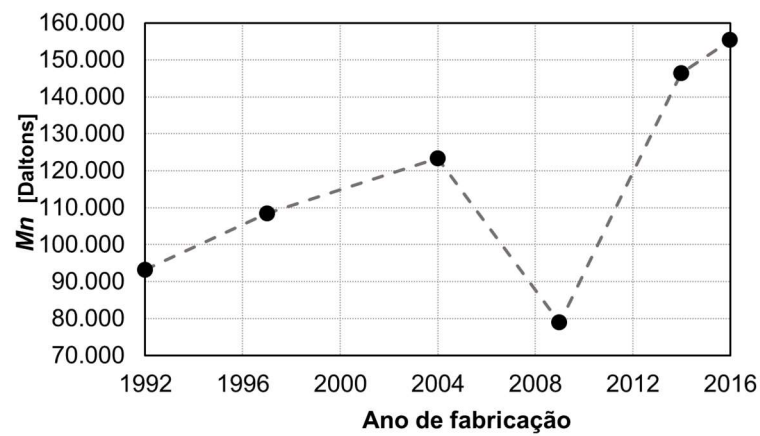
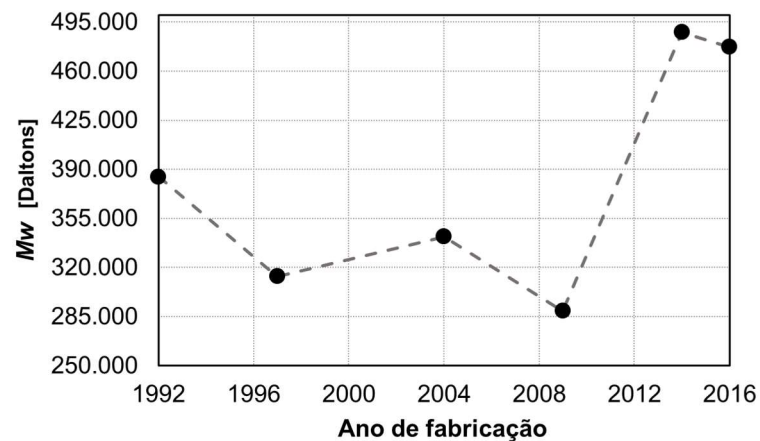


Figura 4.5 Distribuição de peso molecular diferencial em função do logaritmo do peso molecular.



(a)



(b)

Figura 4.6 (a) Peso molecular médio numérico e (b) peso molecular médio ponderal das amostras envelhecidas naturalmente.

A Figura 4.5 indica a diminuição do tamanho das moléculas de NC das amostras mais antigas quando comparada com as amostras C14 e C16. E os dados de peso molecular médio

numérico e ponderal ratificam esta observação. Os resultados das amostras C92, C97, C04 e C09 não indicam a redução progressiva do peso molecular com o tempo de envelhecimento. Cabe ressaltar que não há registro dos valores de peso molecular médio numérico e ponderal das amostras quando fabricadas e, por isso, as oscilações apresentadas nos resultados podem ser decorrentes das características da nitrocelulose utilizada no processo de fabricação dos propelentes.

Além das alterações nas propriedades químicas, o envelhecimento natural também provoca alterações na superfície dos grãos, como mostram as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras C-97 e C-16, Figura 4.7. Nas imagens da amostra mais envelhecida, observa-se uma maior heterogeneidade da superfície.

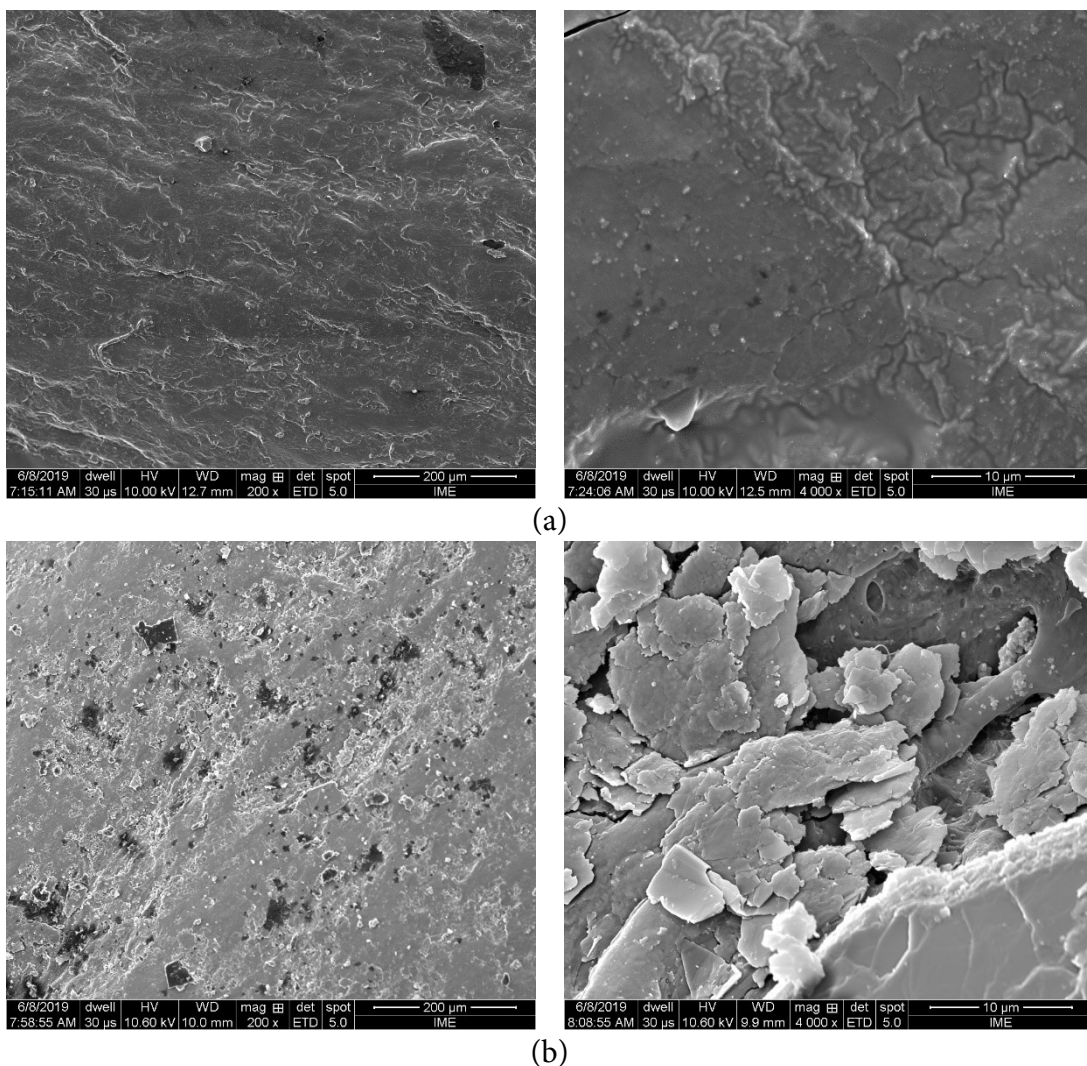


Figura 4.7 Imagens de MEV dos grãos das amostras (a) C16 e (b) C97.

Com os ensaios balísticos verificou-se que para cada densidade de carga, a pressão máxima dos gases da combustão do propelente apresenta pequenas alterações ao longo do tempo de envelhecimento (Figura 4.8).

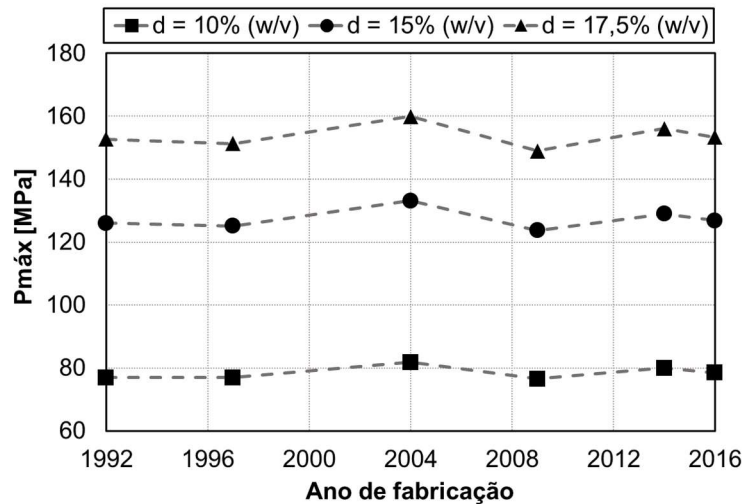
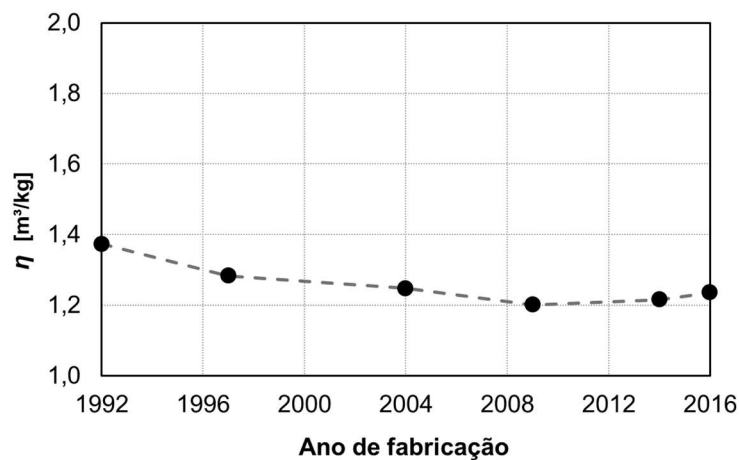
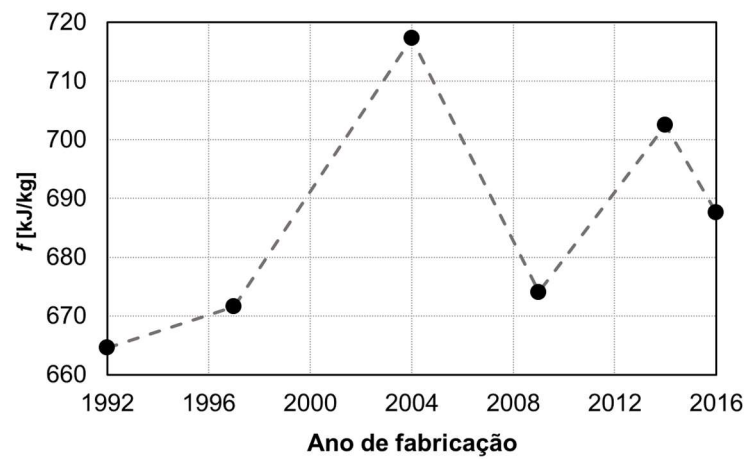


Figura 4.8 Pressão máxima dos gases provenientes da queima dos propelentes envelhecidos naturalmente.

A partir dos dados de pressão máxima e densidade de carga foram calculados o covolume específico e a força de cada amostra (Figura 4.9). O covolume específico se apresentou pouco alterado ao longo do tempo, entretanto força calculada demonstra alterações mais significativas e, assim como as propriedades químicas, apresentou um coeficiente de correlação linear abaixo de 0,7, indicando que os resultados não são significativos.



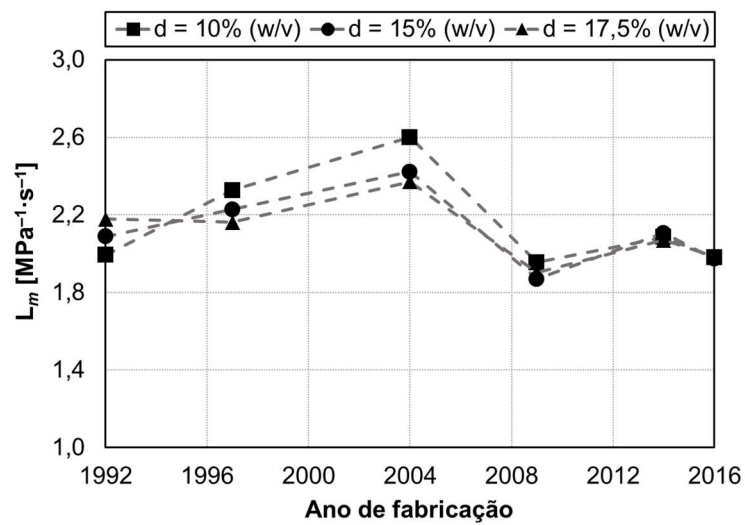
(a)



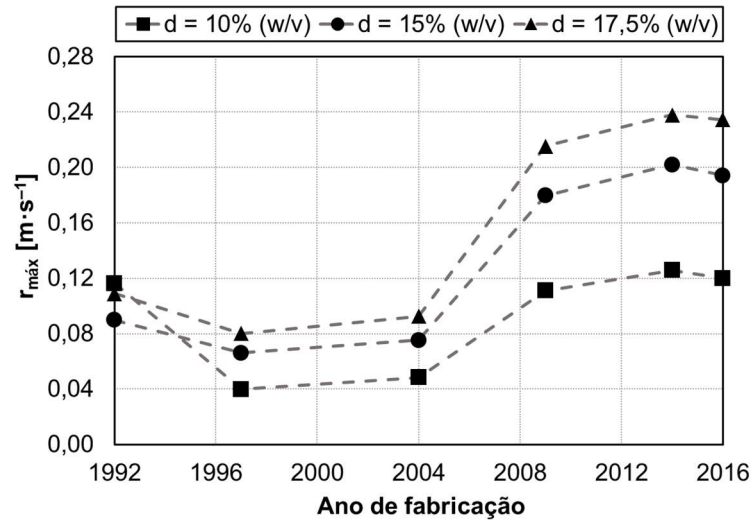
(b)

Figura 4.9 (a) Covolume específico e (b) força dos propelentes envelhecidos naturalmente.

Com os ensaios balísticos também foram calculadas a vivacidade média e a taxa de queima máxima (Figura 4.10).



(a)

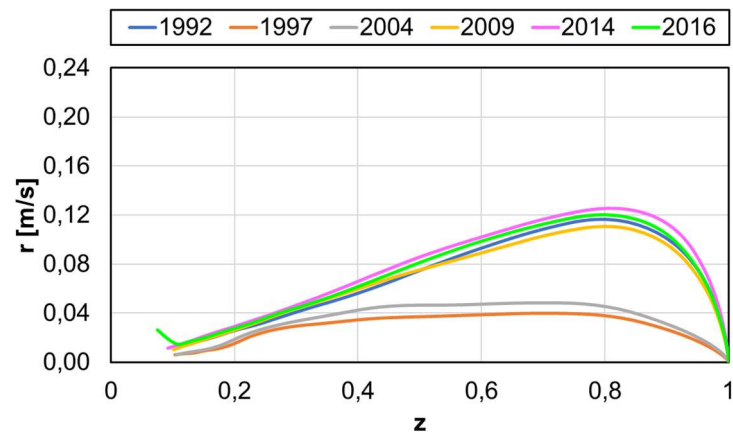


(b)

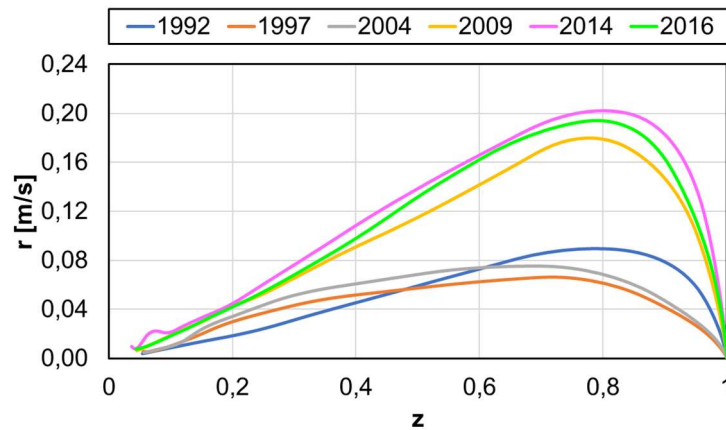
Figura 4.10 (a) vivacidade média e (b) taxa máxima de queima dos propelentes envelhecidos.

A vivacidade dinâmica média das amostras com diferentes densidades de carga apresentou resultados muito próximos, principalmente para as amostras B09, C14 e C16, que são as mais novas.

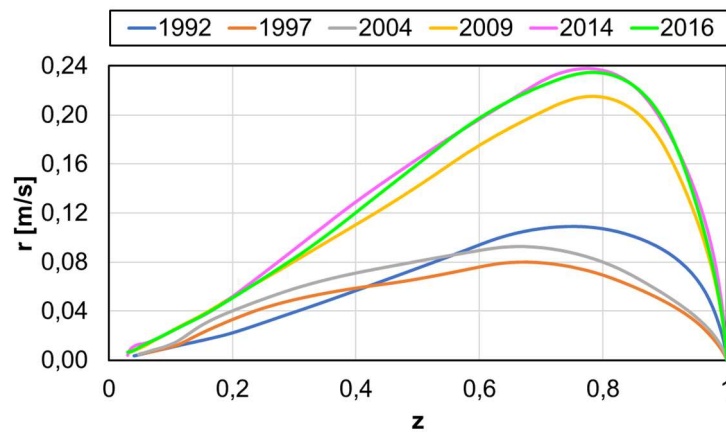
Quanto à taxa de queima máxima, os resultados indicam que as maiores taxas são apresentadas pelas três amostras fabricadas recentemente, quando comparadas com as demais, com maior tempo de fabricação. Em geral, este mesmo comportamento é observado ao longo de todo o processo de queima, como pode ser observado pelas curvas de taxa de queima em função da fração de propelente consumido, para cada densidade de carga, apresentadas na Figura 4.11.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11 Curvas da taxa de queima em função da fração de propelente queimado para as diferentes densidades de carga: (a) $d = 10\%$ (m/v); (b) $d = 15\%$ (m/v); (c) $d = 17,5\%$ (m/v).

Os resultados dos ensaios para a verificação da estabilidade química, realizados com as amostras naturalmente envelhecidas, não apresentaram significativas correlações lineares o tempo. Possivelmente em virtude das diferentes composições, geometrias dos grãos e condições de armazenamento do material ao longo da sua vida útil.

Foi observado que as amostras C92, C04, B09, C14 e C16 foram classificadas como estáveis em todos os ensaios. Entretanto, a amostra C97, apesar de também ter sido classificada como estável nos demais ensaios, apresentou um consumo total do estabilizante presente na composição inicial. O que indica que possivelmente, as substâncias resultantes da ação dos estabilizantes também estão atuando como estabilizantes. Os diferentes níveis de degradação

observados por meio dos resultados obtidos eram esperados, embora os propelentes tenham sido desenvolvidos com a mesma finalidade.

No aspecto da avaliação das propriedades balísticas, observou-se que a pressão máxima sofre variações muito pequenas. Isto ocorre pois, embora os propelentes apresentem composições diferentes e diferentes níveis de degradação, possivelmente, as composições dos gases provenientes da combustão são muito parecidas. Por esse mesmo motivo, a variação do covolume específico também foi pequena.

Apesar de todas as considerações apresentadas até o momento, embora não haja registro dos valores de taxa de queima das amostras quando foram avaliadas após a fabricação e excluindo as amostras C97 e C04 desta análise, os resultados de taxa de queima indicaram uma possível redução com o tempo de envelhecimento.

Com base nos resultados obtidos e considerando a possibilidade de avaliar amostras envelhecidas de mesma composição inicial e geometria, foram realizados os envelhecimentos da amostra C16 e, posteriormente, os ensaios de avaliação das propriedades químicas, da superfície dos grãos e propriedades balísticas.

4.2 ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL

Na Figura 4.12 estão apresentados os resultados para o ensaio de Bergmann-Junk. Todas as amostras foram consideradas estáveis pois apresentaram o $V_{NO} < 1,8$ mL/g de propelente. Além disso, é possível observar o aumento do volume de gases nitrosos por massa de propelente com o tempo de envelhecimento.

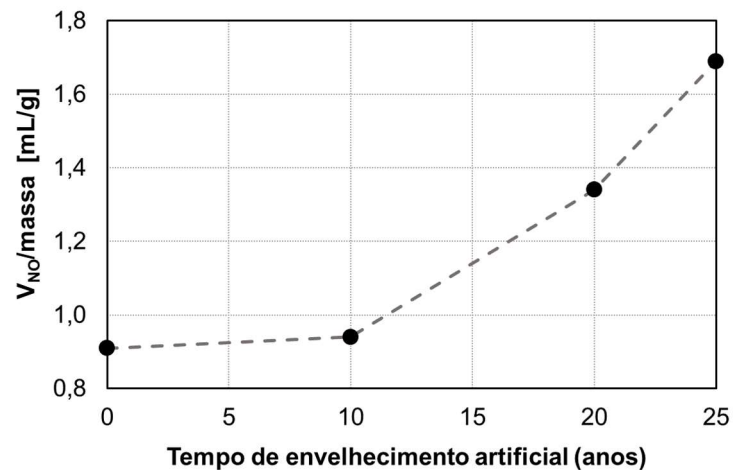


Figura 4.12 Volume de gases nitrosos liberados no ensaio de Bergmann-Junk com as amostras envelhecidas artificialmente.

A avaliação da concentração de estabilizante por HPLC demonstrou a redução da concentração de cada estabilizante e, conseqüentemente, do estabilizante total das amostras ao longo do tempo de envelhecimento artificial (Figura 4.13). Novamente, as amostras foram consideradas estáveis, visto que a redução do estabilizante total não foi maior do que 80%, conforme seção 2.3.5.

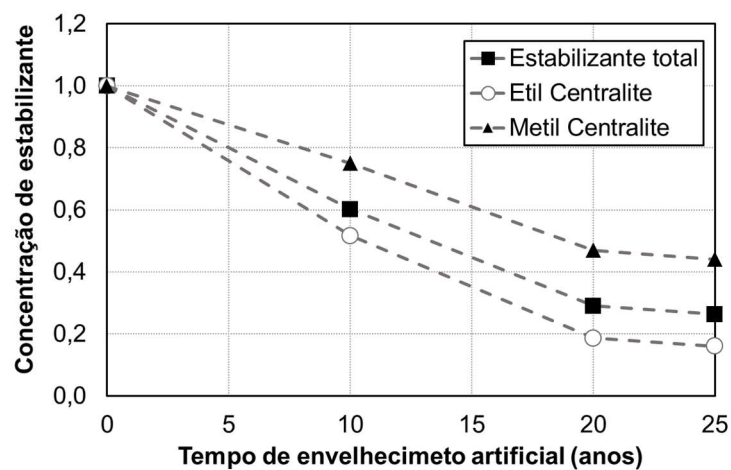


Figura 4.13 Concentração remanescente normalizada do total de estabilizante nas amostras envelhecidas naturalmente.

Na Figura 4.14 estão apresentados os resultados dos ensaios de HFC. Diferentes dos demais ensaios, os ensaios de HFC para a amostras envelhecida pelo tempo correspondente a 25 anos

apresentou um fluxo de calor $q_{m\acute{a}x} > 201$ mW/kg e esta foi considerada instável. Adicionalmente, também foi calculada a redução do poder calorífico, ΔQ , com a realização do ensaio de valor calorífico. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.2. Os resultados do valor calorífico não apresentaram uma tendência de aumento ou redução em função do tempo e as alterações não foram significativas, entretanto observa-se que ΔQ aumenta com o tempo.

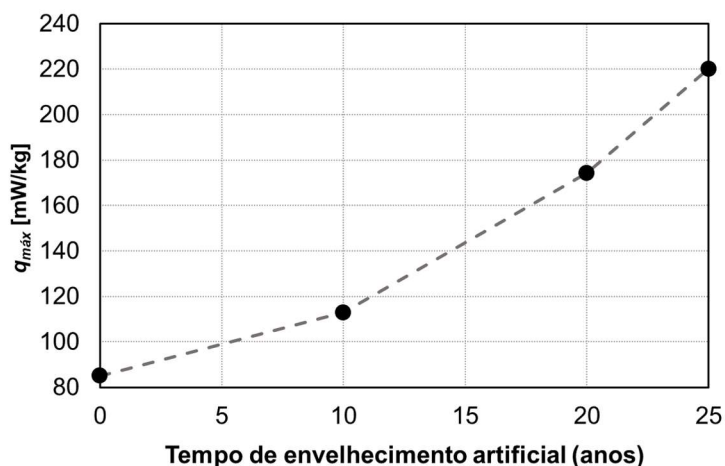


Figura 4.14 Fluxo máximo de calor nas amostras envelhecidas artificialmente.

Tabela 4.2 Avaliação dos resultados dos ensaios de HFC e calorimetria das amostras envelhecidas artificialmente.

Amostra	$q_{m\acute{a}x}$ [mW/kg]	Q [cal/g]	ΔQ [%]	Estabilidade
C16	85,04	790	0,62	Estável
C16 +10 anos	112,91	754	0,85	Estável
C16 +20 anos	174,26	743	1,25	Estável
C16 +25 anos	220,14	759	1,37	Instável

Os resultados dos ensaios demonstraram que as amostras envelhecidas por até 20 anos foram classificadas como estáveis. Entretanto, apesar de as amostras envelhecidas por 25 anos apenas serem classificadas como instável pelo ensaio de HFC, neste estudo esta foi considerada instável em geral. Pois o ensaio de HFC nos permite avaliar o fluxo de calor liberado como resultado do processo químico durante o envelhecimento do propelente.

Com os resultados de dispersão obtidos por meio dos ensaios de GPC, Figura 4.15, observou-se, exceto para a amostras de 20 anos de envelhecimento, uma redução na uniformidade do tamanho das moléculas. Também foi verificada a redução do peso molecular

médio numérico, M_n , e ponderal, M_w , definidos nas Equações 2.18 e 2.19. Os resultados estão apresentados na Figura 4.16 e indicam a degradação das cadeias poliméricas de NC. Cabe destacar que, por meio da análise dos resultados de M_n , o processo de degradação é acelerado com o tempo de envelhecimento e indicam que a degradação por meio do envelhecimento artificial é mais pronunciada do que por envelhecimento natural.

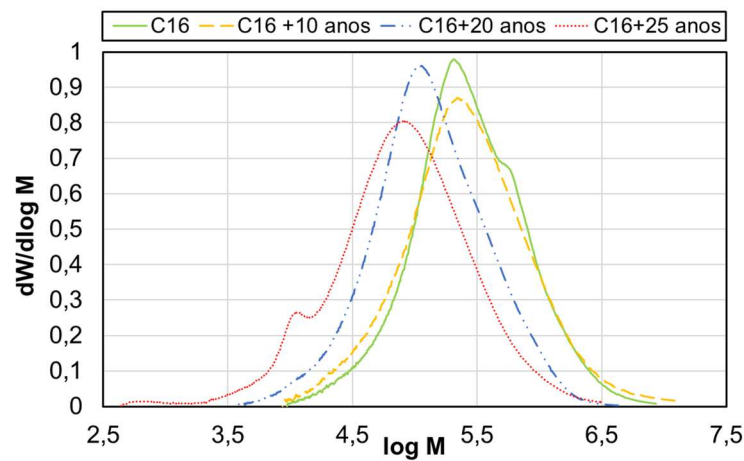
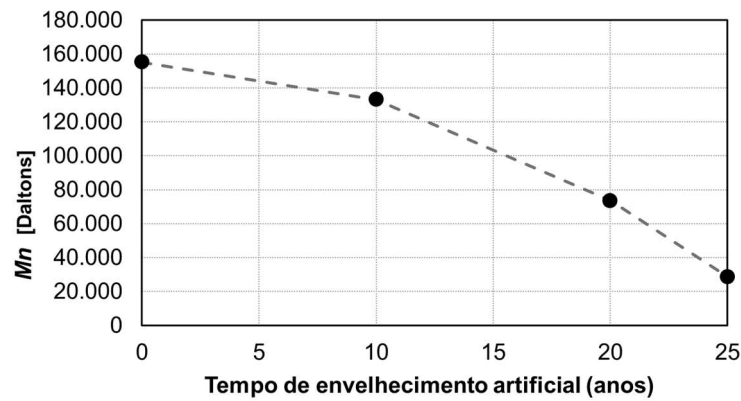
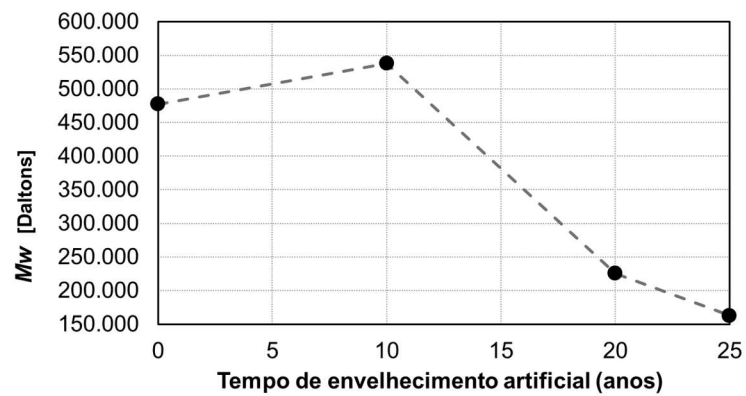


Figura 4.15 Distribuição de peso molecular diferencial em função do logaritmo do peso molecular.



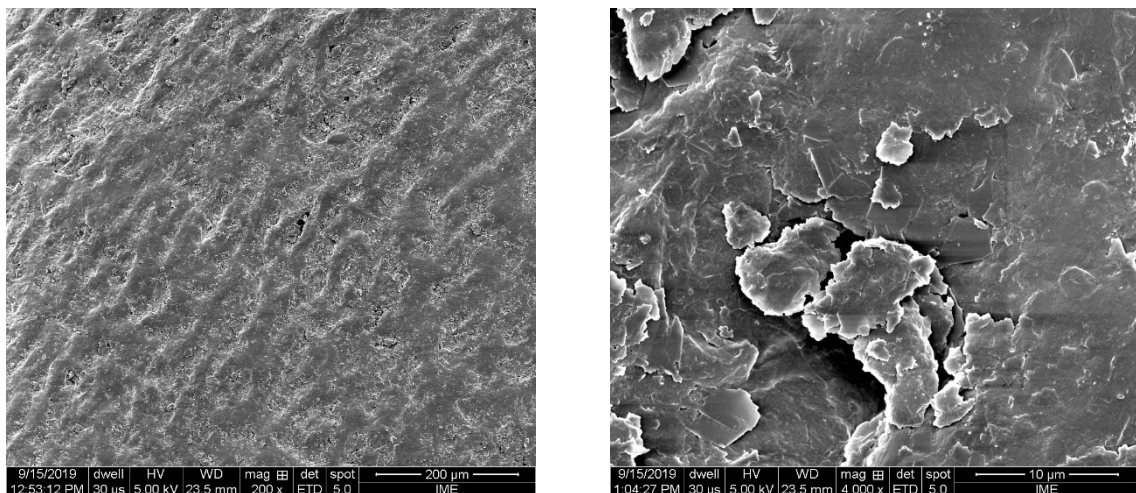
(a)



(b)

Figura 4.16 (a) Peso molecular médio numérico e (b) peso molecular médio ponderal das amostras envelhecidas artificialmente.

Com os resultados apresentados fica evidente que, o processo de envelhecimento no qual as amostras foram submetidas, realmente provocou a aceleração gradual da degradação do propelente. Apesar disso, a análise das imagens da superfície dos grãos por MEV, Figura 4.17, não mostrou alterações significativas na superfície dos grãos das amostras com diferentes períodos de tempo de envelhecimento artificial.



(a)

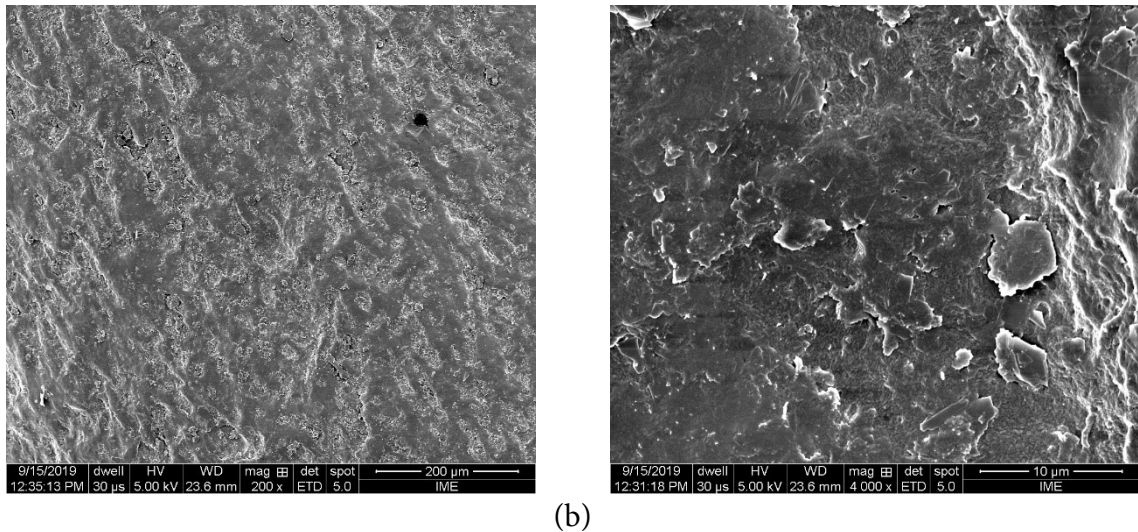


Figura 4.17 Imagens de MEV dos grãos das amostras C-16 envelhecidas pelo tempo correspondente a (a) 10 anos; (b) 25 anos.

Os ensaios balísticos em bomba manométrica possibilitaram avaliar as seguintes propriedades das amostras envelhecidas artificialmente: pressão máxima, covolume específico e força, vivacidade dinâmica média e taxa de queima máxima e taxa de queima.

Estão apresentados na Figura 4.18, as pressões máximas dos gases provenientes da combustão dos grãos propelentes. Onde observa-se que os resultados não apresentaram alterações significativas para cada densidade de carga.

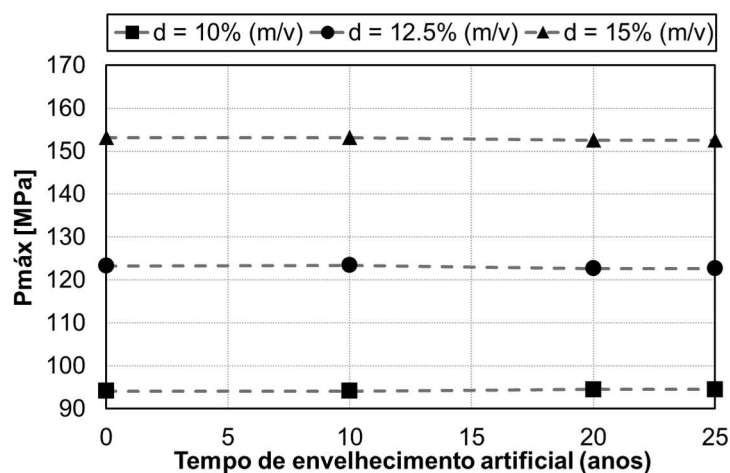
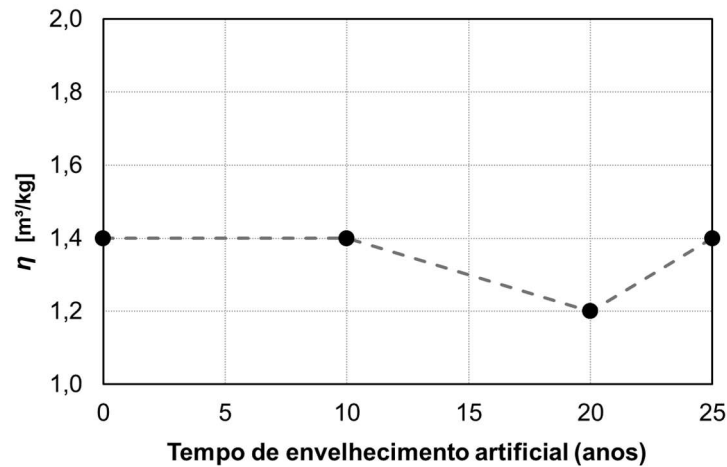


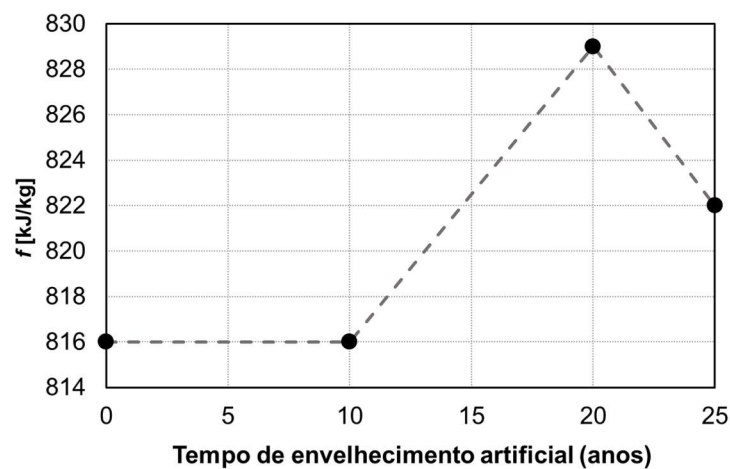
Figura 4.18 Pressão máxima dos gases provenientes da queima dos propelentes envelhecidos artificialmente.

Com os dados de pressão máxima para cada densidade de carga e utilizando a Equação 2.23 foi possível calcular as propriedades covolume específico e força, Figura 4.19. Assim como a

pressão máxima, o covolume específico também apresentou pequenas alterações. Entretanto, os resultados da força demonstraram um aumento desta propriedade para a amostra de 20 anos de envelhecimento, seguida de uma diminuição para a amostra de 25 anos de envelhecimento.



(a)



(b)

Figura 4.19 (a) Covolume específico e (b) força dos propelentes envelhecidos artificialmente.

Assim como os resultados de força, a vivacidade dinâmica média e a taxa de queima máxima, apresentados na Figura 4.20, indicam que o comportamento da pólvora pode ser compreendido a partir de duas fases. Na primeira fase – até o envelhecimento correspondente a 20 anos – ocorre a intensificação das propriedades. Após 20 anos ocorre a segunda fase, que é a apassivação das propriedades.

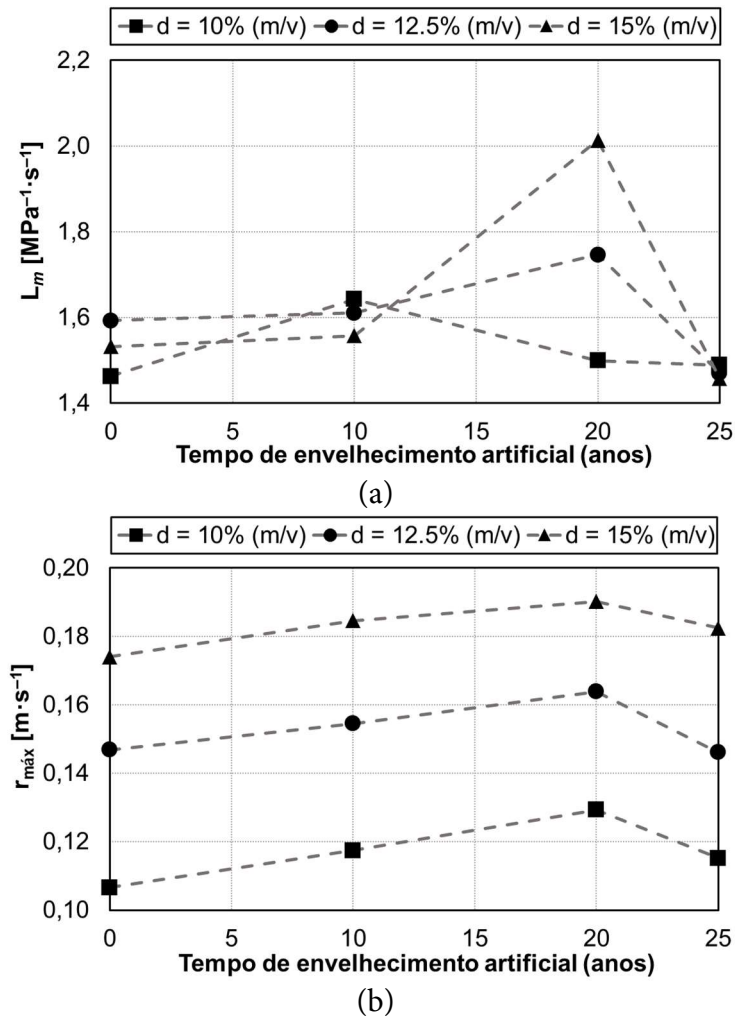
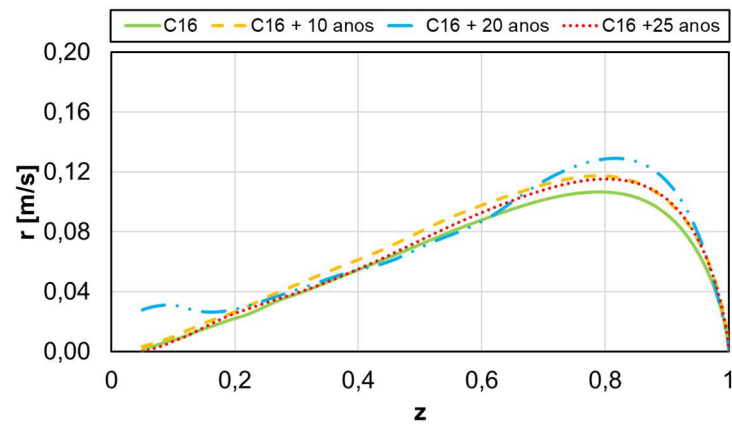
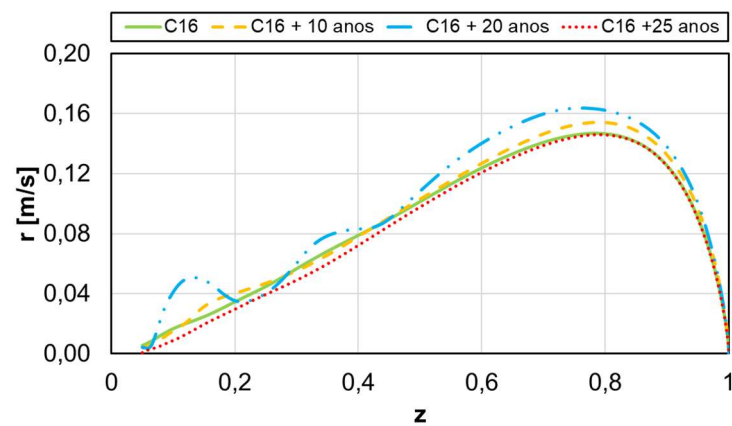


Figura 4.20 (a) vivacidade média e (b) taxa máxima de queima dos propelentes envelhecidos artificialmente.

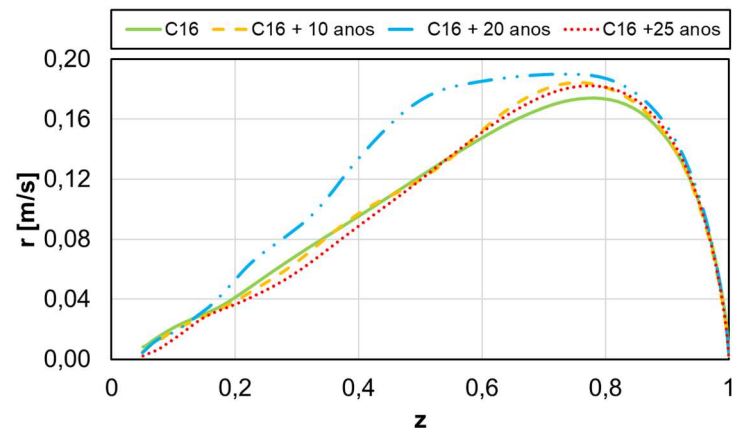
Os gráficos de taxa de queima em função da fração do propelente consumido para cada amostra envelhecida artificialmente (Figura 4.21) demonstram, até a fração de 50 % do propelente consumido, uma não uniformidade das taxas de queima calculadas. Na faixa entre 50 e 90 %, as duas fases – intensificação e apassivação – ficam muito nítidas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.21 Curvas da taxa de queima em função da fração de propelente consumido para as diferentes densidades de carga: (a) $d = 10\%$ (m/v); (b) $d = 12,5\%$ (m/v); (c) $d = 15\%$ (m/v).

As amostras envelhecidas artificialmente, assim como as amostras envelhecidas naturalmente, apresentaram pequenas variações nos resultados de pressão máxima para cada densidade de carga e covolume específico. Como já mencionado, isto possivelmente ocorreu, porque, os gases provenientes da queima dos propelentes devem apresentar uma composição

bastante parecida. As demais propriedades, força, vivacidade dinâmica média e a taxa de queima foram observadas duas fases, primeiramente uma intensificação e depois a apassivação.

A literatura é ambígua ao registrar o comportamento da taxa de queima em função do envelhecimento. Por um lado, menciona-se que, no caso de propelentes de base dupla e geometria esférica, a taxa de queima aumenta com o envelhecimento (TIRAL, et al, 2019). Por outro lado, o mesmo tipo de propelente quando envelhecido apresenta, no início da queima, maiores taxas para as amostras mais envelhecidas, depois ocorre o inverso e a taxa de queima vai reduzindo com o tempo de envelhecimento (Boulkadid, *et al.*, 2019).

Sendo assim, com base na literatura mencionada e considerando que a MC e a EC, além de estabilizantes, também atuam como moderadores de combustão (VOGELSANGER, *et al.*, 1996), o aumento da taxa de queima máxima dos propelentes envelhecidos pelo tempo correspondente a 10 e 20 anos ocorreu devido à redução da concentração do estabilizante. Sendo este efeito predominante em relação ao efeito da degradação da NC. A etapa de apassivação, ocorreu pela predominância do efeito da degradação da nitrocelulose, visto que além de apresentar um peso molecular médio bastante reduzido, quando comparado com as amostras não envelhecidas, a concentração remanescente dos estabilizantes também estava pequena.

Também foi observado que as propriedades balísticas não se correlacionam com os resultados obtidos por meio da caracterização química dos propelentes envelhecidos. Enquanto nos ensaios químicos ocorreu o aumento do V_{NO} no ensaio de Bergmann-Junk, aumento do $q_{m\acute{a}x}$ no ensaio de HFC e redução da concentração de estabilizante no ensaio de HPLC e redução do peso molecular médio no ensaio de GPC, ao longo do tempo de envelhecimento, as propriedades balísticas – força, vivacidade dinâmica média e taxa de queima máxima – apresentaram, primeiramente uma intensificação e posteriormente uma apassivação.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência do envelhecimento natural e artificial em propelentes à base de nitrocelulose. Para alcançar este objetivo, foram utilizadas amostras de propelentes de base simples com até 27 anos de envelhecimento natural e também foi realizado o envelhecimento artificial da amostra fabricada em 2016 pelo tempo correspondente à 25 anos de envelhecimento natural. As conclusões e as perspectivas de continuidade do trabalho estão apresentadas nas seções 5.1 e 5.2.

5.1 CONCLUSÃO

Quanto ao envelhecimento natural, embora tenham sido avaliadas amostras de propelentes com até 27 anos de fabricação, todas as amostras foram classificadas como quimicamente estáveis pelos ensaios de Bergmann-Junk e HFC, mesmo o ensaio de HPLC tendo indicado o consumo total do estabilizante presente na composição inicial da amostra fabricada em 1997. Os resultados dos ensaios químicos e balísticos em função do tempo de envelhecimento, não apresentaram um coeficiente de correlação linear significativo. As curvas de taxa de queima pela fração de propelente sugerem uma redução da taxa de queima para as amostras mais envelhecidas – considerando que a norma de aprovação do material, quando da aquisição, estabelece que as propriedades balísticas são avaliadas por comparação com um propelente padrão e que a amostra fabricada em 2016 mantém as suas características bem próximas a este padrão.

Foi verificado, pela revisão de literatura, uma lacuna de conhecimento referente as alterações nas propriedades balísticas quando do envelhecimento natural de propelentes. Embora houvesse uma expectativa de verificar alterações muito evidentes nestas propriedades pela avaliação de amostras após 27 anos de fabricação, os resultados não apresentaram tais alterações.

Para as amostras envelhecidas artificialmente, os resultados dos ensaios de estabilidade química mostraram uma degradação gradual dos propelentes ao longo do tempo. Os ensaios de cromatografia possibilitaram a verificação da redução da concentração de estabilizante e do peso molecular médio das cadeias de nitrocelulose. Além disso, apesar de todas as amostras terem sido consideradas estáveis pelos resultados dos ensaios de Bergmann-Junk, com os ensaios de microcalorimetria, a amostra envelhecida artificialmente por 25 anos foi classificada como instável.

Com os ensaios balísticos das amostras envelhecidas artificialmente, foi verificado que, surpreendentemente, as propriedades balísticas são afetadas em duas fases: intensificação e apassivação. Na primeira fase, as amostras estáveis – envelhecidas por 10 e 20 anos – demonstraram um aumento gradual da taxa de queima máxima e da vivacidade dinâmica máxima. Na segunda etapa, a amostra instável – envelhecida por 25 anos – mostrou uma redução destas propriedades.

Uma possível justificativa para o comportamento observado é que a taxa de queima é afetada de diferentes maneiras durante o processo de degradação artificial. No início do processo de degradação, a redução do peso molecular médio da NC não é tão significativa e as amostras foram classificadas como estáveis. Nesta etapa, as mudanças nas propriedades balísticas estavam provavelmente relacionadas à redução da concentração dos estabilizantes EC e MC, pois estas substâncias também atuam como moderadores de combustão. Por outro lado, na segunda fase, a amostra foi classificada como instável e os resultados de GPC indicaram uma maior degradação das cadeias poliméricas de NC. Sendo assim, os resultados sugerem que a degradação da NC provocou a apassivação das propriedades. Diante dos dados obtidos, foi possível identificar que a fase de intensificação ocorreu enquanto as mostras de propelente estavam quimicamente estáveis e a apassivação ocorreu quando o propelente se tornou instável para o manuseio e armazenamento.

Adicionalmente, com base na literatura, o aumento da taxa de queima pode estar relacionado com a redução da concentração de MC e a EC, que além de estabilizantes, também atuam como moderadores de combustão e a apassivação desta propriedade ocorreu pela

predominância do efeito da degradação da nitrocelulose, visto que foi observado um peso molecular médio bastante reduzido, quando comparado com as amostras não envelhecidas.

5.2 PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE

No que se refere às possibilidades de continuação deste trabalho, a avaliação de propelentes envelhecidos naturalmente é especialmente interessante, visto que o aumento da temperatura para acelerar o processo de degradação pode provocar alterações nas cinéticas das reações, desencadeando processos diferentes do que ocorrem ao longo do envelhecimento natural. Com base nos resultados apresentados neste trabalho, destaca-se que a avaliação do envelhecimento natural deve ser realizada com amostras de composição e propriedades químicas e balísticas bem definidas após a fabricação, para que estes dados sirvam de parâmetros para o acompanhamento ao longo do tempo de armazenamento.

A partir dos dados obtidos com as amostras envelhecidas naturalmente, deve-se realizar ensaios de envelhecimento artificial sob diferentes temperaturas para obter uma comparação dos resultados e verificar a temperatura que melhor represente o envelhecimento artificial.

Quanto aos ensaios com amostras envelhecidas artificialmente, ressalta-se a necessidade de repetição dos ensaios realizados para que os resultados apresentados tenham confiabilidade estatística. Além da realização de ensaios com amostras envelhecidas por mais tempo e com menor intervalo de tempo de envelhecimento para uma melhor descrição do comportamento das propriedades balísticas. Adicionalmente, a influência das mudanças observadas sobre a performance da munição, na qual o propelente é utilizado, depende de sua aplicação e também deve ser avaliada.

Cabe mencionar que, embora existam várias normas para a realização dos testes de estabilidade química, algumas não detalham suficientemente todo o procedimento, o que pode provocar divergências nos resultados ao se comparar dados de laboratórios diferentes. Como exemplo, pode-se citar a norma sobre o ensaio de microcalorimetria, que não estabelece o tamanho ideal para o vaso onde as amostras são depositadas para o ensaio, sendo que o

fabricante do equipamento fornece diferentes tamanhos de vasos. Além disso, o ensaio em microcalorímetro também possibilita a verificação da redução do poder calorífico a partir dos dados originados neste ensaio e do conhecimento do valor calorífico. Mas não está consolidado na literatura uma referência ou o próprio procedimento para a realização de um ensaio para obtenção do valor calorífico. Assim para a continuidade deste trabalho, é interessante a realização de estudos minuciosos para a padronização de algumas técnicas de avaliação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKHAVAN, J. **The chemistry of explosives**. 2. ed. Cambridge: Royal Society Of Chemistry, 2004.

ANDRADE, J.; IHA, K.; ROCCO, J. A. F. F.; PINHEIROLL, G. F. M.; MOREIRALL, E. D.; SUÁREZ-LHA, M. E. V. Tempo de vida útil de propelentes base-simples. **Química Nova**, v. 31, p. 569-573, 2008.

ASTRO 34 – Advanced Scientific Technologies. Disponível em <http://www.astro34.com.br/oque-e-um-calorimetro-ou-bomba-calorimetrica/>. Acesso em: 09 out. 2018.

BLADEK, J.; MISZCZAK, M. Testing the chemical-stability of smokeless propellants. **Chem. Anal.**, Warsaw, v. 38, p. 813-822, 1993.

BOHN, M. A. Prediction of Life Times of Propellants - Improved kinetic description of the stabilizer consumption. **Propell. Explos. Pyrot.**, v. 19, p. 266-269, 1994.

BOHN, M. A.; VOLK, F. Aging behavior of propellants investigated by heat generation, stabilizer consumption, and molar mass degradation. **Propell. Explos. Pyrot.**, v. 17, p. 171-178, 1992.

BOHN, M. A. Prediction of in-service time period of three differently stabilized single base propellants. **Propell. Explos. Pyrot.** v. 34, p. 252-266, 2009.

BOULKADID, M. K.; LEFEBVRE, M. H.; JEUNIEAU, L.; DEJEAIFVE, A. Burning rate of artificially aged solid double-base gun propellants. **J. Energ. Mater.**, p.1-19, 2019. DOI: 10.1080/07370652.2019.1657204.

BRIONES, T. V. P. N. **Novos critérios para avaliação da vida útil de propelentes de base dupla empregados em motores de foguete**. 2017. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2017.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARLUCCI, D. E.; JACOBSON, S. S. **Ballistics**: Theory and design of guns and ammunition. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2008.

CHIN, A.; ELLISON, D. S.; POEHLEIN, S. K.; AHN, M. K. Investigation of the decomposition mechanism and thermal stability of nitrocellulose/nitroglycerine based propellants by electron spin resonance. **Propell. Explos. Pyrot.**, v. 32, p. 117-126, 2007.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7 ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997.

CORNER, J. **Theory of the Interior Ballistics of Guns**. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1950.

DE KLERK, W. P. C.; BOERS, M. N. Sample geometry as critical factor for stability research. **Thermochemica Acta**, v.401, p. 43-52, 2003.

DE KLERK, Wim P. C. Assessment of stability of propellants and safe lifetimes. **Propell. Explos. Pyrot.**, v. 40, p. 388-393, 2015.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEPARTMENT OF DEFENSE. Manual WSRL-0291-MA. The closed Vessel test and determination of ballistic properties of gun propellants. South Australia, 1982.

DEPARTMENT OF DEFENSE. MIL-STD-1751A. Military Standard. Safety and performance tests for the qualification of explosives (High explosives, propellants and pyrotechnics). Philadelphia, 2001.

DEPARTMENT OF DEFENSE. MIL-STD-286C CHANGE 2. Military Standard. Propellants, solid: sampling, examination and testing. Philadelphia, 2010.

DRIEL, C. V.; DE KLERK, W. Functional lifetime of gun propellants. In: 19th International Symposium of Ballistics, **Anais...** Interlaken, 2001.

DRUET, L.; ASSELIN, M. A review of stability test methods for gun and mortar propellants, II: Stability testing and surveillance. **J. Energ. Mater.**, v. 6, p. 215-254, 1988.

FIDANOVSKI, B.; DIMIC, M.; MILOJKOVIC, A.; VESNA, R. Determination of chemical stability of propellants using the vacuum stability test method. **Sci. Tech. Rev.**, v. 66, p. 18-22, 2016.

GETTWERT, V.; BOHN, M. A.; SCHUBERT, H. Propellants. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, p. 1-31. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.

GUILLAUME, P.; RAT, M.; WILKER, G. P.; WILKER, S. Heat flow calorimetry of propellants: effects of sample preparation and measuring conditions. **Propell. Explos. Pyrot.** v. 26, p. 51-57, 2001.

GUPTA, G.; JAWALE, L.; MEHILAL; BHATTACHARYA, B. Various methods for the determination of the burning rates of solid propellants - an overview. **Central European Journal Energetic Materials**, v. 12, p. 593-620, 2015.

HPI - High Pressure Instrumentation. Disponível em: <<https://www.hpi-gmbh.com/index.php/standard-ballistic/product/view/2/1>>. Acesso em: 23 nov. 2018.

JELISAVAC, L.; FILIPOVIC, M. A kinetic model for the consumption of stabilizer in single base gun propellants. **J. Seb. Chem. Soc.**, v. 67, p. 103-109, 2002.

KATOH, K.; ITO, S.; KAWAGUCHI, S.; HIGASHI, E.; NAKANO, K.; OGATA, Y.; WADA, Y. Effect of heating rate on the thermal behavior of nitrocellulose. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 100, p. 303-308, 2009.

KLERK, W. de; MEER, N. van D.; EERLIGH, R. Microcalorimetric study applied to the comparison of compatibility tests (VST and IST) of polymers and propellants. **Thermochimica Acta**, v. 269-270, p.231-243, 1995.

KLERK, W. P.c. de; BOERS, M. N. Sample geometry as critical factor for stability research. **Thermochimica Acta**, v. 401, p.43-52, 2003.

KRIER, H.; SUMMERFIELD, M. **Interior ballistics of guns**. Nova Iorque: Progress in Astronautics and Aeronautics, 1979.

KUBOTA, N. **Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion**. Weinheim: Wiley - VCH, 2002.

KUČERA, V.; VETLICKÝ, B. Investigation of the decomposition processes in single-base propellants under vacuum using a minicomputer-controlled automated apparatus. **Propell. Explos. Pyrot.** v. 10, p. 65-68, 1985.

LA OSSA, M. A. F. de; ROLDÁN, M. T.; RUIZ, C. G. Técnicas cromatográficas aplicadas a la determinación de nitrocelulosa como componente de explosivos. **Cromatografía y Técnicas Afines**, v. 32, p. 3-13, 2011.

LA OSSA, M. A. F.; López-López, M., Torre, M.; García-Ruiz, C., Analytical techniques in the study of highly-nitrated nitrocellulose. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, p.1740-1755, 2011.

LECIEJEWSKI, Z. K. Oddities in determining burning rate on basis of closed vessel tests of single base propellant. **J. Theor. Appl. Mech.**, Warsaw, v. 52, p.313-321, 2014.

LECIEJEWSKI, Z. K.; SURMA, Z. Effect of application of various ignition conditions in closed-vessel tests on burning rate calculation of a fine-grained propellant. **Combust. Explos. Shock Waves**, v. 47, p. 209-216, 2011.

MEHTA, P; SHETTY, C. P.; PUNDKAR, R. N.; SHEKHAR, H. Effect of Loading Densities in Closed Vessel Tests on the Burning Rate of a Propelling Charge. **Defence Science Journal**, v. 65, p.126-130, 2015.

MENDONÇA-FILHO, L. G.; RODRIGUES, R. L. B.; ROSATO, R.; GALANTE, E. B. F.; NICHELE, J. Combined evaluation of nitrocellulose-based propellants: toxicity, performance, and erosivity. **J. Energ. Mater.**, v. 37, p. 293–308, 2019.

MEYER, R.; KÖHLER, J.; HOMBURG, A. **Explosives**. 5. ed. Weinheim: Wiley - Vch, 2002.

MINISTÉRIO DO EXÉRCITO BRASILEIRO. NEB/T M-230. Norma do Exército Brasileiro: Pólvoras - Estabilidade química, prova de Bergmann-Junk a 120 °C e 132 °C. Rio de Janeiro, 1987.

MINISTÉRIO DO EXÉRCITO BRASILEIRO. NEB/T M-231. Norma do Exército Brasileiro: Pólvoras - Estabilidade química, prova alemã a 120 °C e 134,5 °C. Rio de Janeiro, 1987.

MINISTÉRIO DO EXÉRCITO BRASILEIRO. NEB/T M-232. Norma do Exército Brasileiro: Pólvoras - Estabilidade química, prova de armazenamento a 100 °C. Rio de Janeiro, 1987.

MINISTÉRIO DO EXÉRCITO. NEB/T M-255. Norma do Exército Brasileiro: Propelentes a base de Nitrocelulose – Determinação da Estabilidade química por microcalorimetria. Rio de Janeiro, 2007.

MINISTÉRIO DO EXÉRCITO. T 9-1903. Manual Técnico: Armazenamento, conservação, transporte e destruição de munições, explosivos e artifícios. Brasília, 1970.

MUKHTAR, A.; NASIR, H. Comparative Closed Vessel Firing-Ballistic Parameters Evaluation for Development of Base Bleed Composite Solid Propellant. **Engineering, Technology & Applied Science Research**, v. 8, p.3545-3549, 2018.

MUŠANIĆ, S. M.; SUČESKA, M.; ČULJAK, R. The applicability of chromatographic methods in the investigation of ageing processes in double base rocket propellants. **Central European Journal of Energetic Materials**, v.10, p.245-262, 2013.

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION - ALLIED ORDNANCE PUBLICATION. NATO/AOP-07 (Edition 2). Manual of data requirements and tests for the qualification of explosive materials for military use. Brussels, 2003.

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION - ALLIED ORDNANCE PUBLICATION. NATO/AOP-48 (Edition 2). Explosives, nitrocellulose based propellants - stability test procedures and requirements using stabilizer depletion. Brussels, 2008.

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION. NATO/STANAG 4115 (Edition 2). Definition and determination of ballistic properties of gun propellants. Brussels, 1997.

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION. NATO/STANAG 4178 (Edition 2). Test procedures for assessing the quality of deliveries of nitrocellulose from one nato nation to another. Brussels, 2009.

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION. NATO/STANAG 4178 (Edition 2). Test procedures for assessing the quality of deliveries of nitrocellulose from one NATO nation to another. Brussels, 2009.

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION. NATO/STANAG 4556 (Edition 1). Explosives: vacuum stability testes. Brussels, 1999.

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION. NATO/STANAG 4582 (Edition 1). Explosives, nitrocellulose based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry. Brussels, 2004.

OLIVEIRA, J. L. da S. P. de; FILHO, A. A. M. F.; PLATT, G. M.; PEIXOTO, F. C. Modeling of Closed-Vessel Experiments and Ballistic Parameter Estimation. **J. Energ. Mater.**, v. 23, p. 59-73, 2005.

RODRIGUES, R. L. B.; CASTIER, M.; PEIXOTO, F. C. Closed vessel experiment modelling and ballistic parameter estimation of gun propellants for lifetime prediction. **Lat. Am. Appl. Res.**, v. 36, p. 229-233, 2006.

ROY, E. J.; NEWBOLD, B. T.; MACDONALD, R. **Nitration Reactions of Ethyl Centralite**. 1975. Disponível em: <http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/b005403.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2019.

ROZUMOV, E. Recent Advances in Gun Propellant Development: From Molecules to Materials. **Energetic Materials: From Cradle to Grave**, p. 23-65, 2017.

SEBASTIÃO, V; CANEVAROLO, JR. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 1 ed. São Paulo: ARTLIBER EDITORA, 2002.

SINGH, H.; GOKHALE, H. G. A New stability concept for propellants. **Defence Sci. J.**, v. 35, p. 417-423, 1985.

SOUSA, A. S. **Cromatografia de permeação em gel em escala semi-preparativa aplicada à caracterização, purificação e fracionamento do ácido hialurônico produzido por cultivo de microorganismos**. 2007. 111 f. (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

STEINHAUSER, G.; KLAPÖTKE, T. M. “Green” Pyrotechnics: A Chemists' Challenge. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 47, p. 3330-3347, 2008.

TIRAK, E.; MONIRUZZAMAN, M.; DEGIRMENCI, E. Closed vessel burning behavior and ballistic properties of artificially-degraded spherical double-base propellants stabilized with diphenylamine. **Thermochimica Acta**, v. 680, p.178-347, 2019.

TRACHE, D.; KHIMECHE, K. Study on the influence of ageing on chemical and mechanical properties of N,N'-dimethyl-N,N'-diphenylcarbamide stabilized propellants. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 111, p. 305-312, 2012.

TRACHE, D.; TARCHOUN, A. F. Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: a state-of-art review. **J. Mater. Sci.**, v. 53, p. 100-123, 2018.

TURNBULL. J. H. The chemical thermodynamics of gun propellants. In: **Textbook of Ballistics and Gunnery**. v. 1. London: Her Majesty's Stationery Office, 1987.

UNITED STATES ARMY MARERIEL COMMAND. AMCP 706-150, AMC PAMPHLET: Engineering design handbook - ballistics series - interior ballistics of guns. Washington, D.C., 1965.

VOGELSANGER, B. Chemical stability, compatibility and shelf life of explosives. **Chimia**, v. 58, p. 401-408, 2004.

VOGELSANGER, B.; OSSOLA, B.; BRONNIMANN, E. The diffusion of deterrents into propellants observed by FTIR microspectroscopy – quantification of the diffusion process. **Propell. Explos. Pyrot.**, v. 21, p. 330–336, 1996.

VOGELSANGER, B.; OSSOLA, B.; SCHÄDELI, U.; ANTENEN, D.; RYF, K. Ballistic shelf life of propellants for medium and small caliber ammunition: Influence of deterrent diffusion and nitrocellulose degradation. In: 19th International Symposium of Ballistics, **Anais...** Interlaken, 2001.

YAMAN, H.; ÇELİK, V.; DEĞİRMENCI, E. Experimental investigation of the factors affecting the burning rate of solid rocket propellants. **Fuel**, v. 115, p.794-803, 2014.

APÊNDICE A – CÓDIGO EM MATLAB PARA SUAUIZAÇÃO DOS DADOS DE PRESSÃO REGISTRADOS PELA BOMBA MANOMÉTRICA

Será apresentado um modelo de rotina para o tratamento dos dados de pressão registrados pela bomba manométrica. O método utilizado foi média móvel e o nome 'P1997_0100.txt' é o nome do arquivo criado com os dados originais de pressão e tempo.

```

% -----
% SUAUIZAÇÃO DOS DADOS DE PRESSÃO
% -----

clear all, clc, close all

% -----
% LEITURA DOS DADOS
% -----
data = load('P1997_0100.txt');
t    = data(:,1);
P    = data(:,2);
n    = length(P);
clear data

% -----
% SUAUIZAÇÃO DOS DADOS E GRÁFICO INICIAL (P(t))
% -----
Ps = P;
ns = 10;           % number os smoothing cycles
for i = 1 : ns
    Ps = smooth(Ps,'moving');
end
samp = 1000;
for i = 1 : n;
    if (mod(i,samp) == 1)
        tfit((i-1)/samp + 1) = t(i);
        Pfit((i-1)/samp + 1) = Ps(i);
    end
end
tfit = tfit.'; Pfit = Pfit.';

subplot(1,2,1);
hold on
    plot(t,P,'LineWidth',2);
    plot(tfit,Pfit,'ro','MarkerFaceColor','r');
hold off
legend('Dados Originais','Pontos Usados','Location','best');
grid on; box on;
xlabel('t'); ylabel('P');
t = tfit; P = Pfit;
Pmax = max(P);
clear tfit Pfit Ps i ns samp
tfit = linspace(t(1),t(end),200);
Pfit = interp1(t,P,tfit,'spline');

```

```

t = tfit.'; P = Pfit.'; clear tfit Pfit

%-----
% CÁLCULO DA DERIVADA dP(t)/dt
%-----
dP      = diff(P);
dt      = diff(t);
dPdt    = dP./dt;

tplot   = (t(2)-t(1))/2 + t(1:end-1);      % ajusta o domínio para plotar
fP      = fit(t,P,'spline');                % ajusta a função P(t) usando splines
Pplot   = fP(tplot);

fdPdt   = fit(Pplot,dPdt,'spline');
dPdtfit = fdPdt(Pplot);

subplot(1,2,2);
plot(tplot,dPdtfit,'LineWidth',2,'MarkerFaceColor','r','MarkerEdgeColor','r');
grid on
xlabel('t'); ylabel('dP/dt');
axis([0 tplot(end) -Inf max(dPdtfit)*1.1]);

figure(2)
plot(Pplot/Pmax,dPdtfit,'LineWidth',2,'MarkerFaceColor','r','MarkerEdgeColor','r')
grid on
xlabel('P/P_{max}'); ylabel('dP/dt');
axis([0 1.1 0 max(dPdtfit)*1.1]);

clear fdPdt fP n dP dt

```

**APÊNDICE B – CÓDIGO EM MATLAB PARA CÁLCULO DA VIVACIDADE
DINÂMICA E VIVACIDADE DINÂMICA MÉDIA**

```

%-----
% Cálculo da Vivacidade Dinâmica (L)  $L=(dpdt)*(1/P*PM)$ 
% -----

clear all, clc, close all

% Para densidade de carga de 0,100g/cm³

data = load('P2016_20g.txt');
dpdt = load('dpdt16_20g.txt'); %arquivo contém dp/dt p/ as 3 densidades de carga

% amostra de 2016

P16 = data(:,1);
PM16 = max(P16);
dpdt16 = dpdt(:,1);
n=length(P16)-1;

for i= 1:n

    PP16(i) = P16(i);
end

PP16 = PP16';

L16 = (dpdt16).*(1./(PP16.*PM16));
z16= PP16./PM16;

%-----
% Cálculo da Vivacidade Dinâmica Média
% -----

clear all, clc, close all

% Para densidade de carga de 0,150g/cm³

% amostra de 1992
data = load('P2016_20g.txt');
P92150 = data(:,4);
PM92150 = max(P92150);

clear data

dpdt = load('dpdt16_20g.txt'); %arquivo contém dp/dt p/ as 3 densidades de carga
dpdt92 = dpdt(:,4); %para densidade de carga 150kg/m³
clear dpdt

PPM92 = P92150/PM92150;

```

```

% Para obter o valor de dpdt e P correspondente a P/PM 0.3:
for i= 1 : length(PPM92);
    if PPM92(i) <= 0.3;
        loc92 = i;
    end
end
PPM921 = PPM92(loc92);
PPM922 = PPM92(loc92+1);
dpdt921 = dpdt92(loc92);
dpdt922 = dpdt92(loc92+1);
P921 = P92150(loc92);
P922 = P92150(loc92+1);
dpdt923 = dpdt921 + (dpdt922 - dpdt921)/(PPM922 - PPM921)*(0.3 - PPM921);
P923 = P921 + (P922 - P921)/(PPM922 - PPM921)*(0.3 - PPM921);

clear PPM921 PPM922 dpdt921 dpdt922 P921 P922 i loc92

% Para obter o valor de dpdt e P correspondente a P/PM 0.4:
for i= 1 : length(PPM92);
    if PPM92(i) <= 0.4;
        loc92 = i;
    end
end
PPM921 = PPM92(loc92);
PPM922 = PPM92(loc92+1);
dpdt921 = dpdt92(loc92);
dpdt922 = dpdt92(loc92+1);
P921 = P92150(loc92);
P922 = P92150(loc92+1);
dpdt924 = dpdt921 + (dpdt922 - dpdt921)/(PPM922 - PPM921)*(0.4 - PPM921);
P924 = P921 + (P922 - P921)/(PPM922 - PPM921)*(0.4 - PPM921);

clear PPM921 PPM922 dpdt921 dpdt922 P921 P922 i loc92

% Para obter o valor de dpdt e P correspondente a P/PM 0.5:
for i= 1 : length(PPM92);
    if PPM92(i) <= 0.5;
        loc92 = i;
    end
end
PPM921 = PPM92(loc92);
PPM922 = PPM92(loc92+1);
dpdt921 = dpdt92(loc92);
dpdt922 = dpdt92(loc92+1);
P921 = P92150(loc92);
P922 = P92150(loc92+1);
dpdt925 = dpdt921 + (dpdt922 - dpdt921)/(PPM922 - PPM921)*(0.5 - PPM921);
P925 = P921 + (P922 - P921)/(PPM922 - PPM921)*(0.5 - PPM921);

clear PPM921 PPM922 dpdt921 dpdt922 P921 P922 i loc92

% Para obter o valor de dpdt e P correspondente a P/PM 0.6:
for i= 1 : length(PPM92);
    if PPM92(i) <= 0.6;
        loc92 = i;
    end
end
PPM921 = PPM92(loc92);

```

```

PPM922 = PPM92(loc92+1);
dpdt921 = dpdt92(loc92);
dpdt922 = dpdt92(loc92+1);
P921 = P92150(loc92);
P922 = P92150(loc92+1);
dpdt926 = dpdt921 + (dpdt922 - dpdt921)/(PPM922 - PPM921)*(0.6 - PPM921);
P926 = P921 + (P922 - P921)/(PPM922 - PPM921)*(0.6 - PPM921);

clear PPM921 PPM922 dpdt921 dpdt922 P921 P922 i loc92

% Para obter o valor de dpdt e P correspondente a P/PM 0.7:
for i= 1 : length(PPM92);
    if PPM92(i) <= 0.7;
        loc92 = i;
    end
end
PPM921 = PPM92(loc92);
PPM922 = PPM92(loc92+1);
dpdt921 = dpdt92(loc92);
dpdt922 = dpdt92(loc92+1);
P921 = P92150(loc92);
P922 = P92150(loc92+1);
dpdt927 = dpdt921 + (dpdt922 - dpdt921)/(PPM922 - PPM921)*(0.7 - PPM921);
P927 = P921 + (P922 - P921)/(PPM922 - PPM921)*(0.7 - PPM921);

clear PPM921 PPM922 dpdt921 dpdt922 P921 P922 i loc92

PL92 = [P923;P924;P925;P926;P927];
dpdtL92 = [dpdt923;dpdt924;dpdt925;dpdt926;dpdt927];

clear P923 P924 P925 P926 P927 dpdt923 dpdt924 dpdt925 dpdt926 dpdt927

L92 = (dpdtL92).*(1./((PL92.*PM92150)));

LM92 = sum(L92)/5;      % LM é vivacidade média nos pontos onde p/pMáx
                       % é igual a 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7

clear L92 dpdt92 P92150

```

APÊNDICE C – CÓDIGO EM MATLAB PARA O CÁLCULO DA TAXA DE QUEIMA

```

%-----
% CÁLCULO DA FORÇA, COVOLUME E TAXA DE QUEIMA
%-----

clear all, clc, close all

data20 = load('P2016_20g.txt');
data25 = load('P2016_25g.txt');
data30 = load('P2016_30g.txt');

%-----
% Cálculo da força e covolume - amostra original
%-----

P16_20=data20(:,1);
P16_25=data25(:,1);
P16_30=data30(:,1);

[PM16_20,IM16_20] = max(P16_20(:));
PM16_25 = max(P16_25);
PM16_30 = max(P16_30);

y16 =[PM16_20/100; PM16_25/125; PM16_30/150];
% 100, 125 e 150 são as densidades de carga em kg/m³
x16 = [PM16_20; PM16_25; PM16_30];
% 20, 25 e 30 são as massas das amostras em grmas

fit = polyfit(x16,y16,1);
cov16 = fit(1,1);
forca16 = fit(1,2);

%-----
% CÁLCULO DA TAXA DE QUEIMA
%-----

d16      = 1441.98;           % densidade em kg/m³
v016s016 = 1/((2/0.00554)+(2/0.00217)); % razão V0/S0
theta16  = 0.18;

dpdt16_20g = load('dpdt16_20g.txt');

% AMOSTRA NATURAL

dpdt16 = dpdt16_20g(:,1);

for i = 1 : IM16_20;
    phi(i) = (1-(4*theta16*((P16_20(i))/(PM16_20))/((1+theta16)^2)))^(1/2);
    dedz(i) = (v016s016)*1/phi(i);
    dzdp(i) = (1/(PM16_20))*(1+((cov16-(1/d16))*((PM16_20)/forca16)))/...
        ((1+((cov16-(1/d16))*((P16_20(i))/forca16)))^2);
    dpdt(i) = dpdt16(i);
end

```



```
    Pplot16_20(i)=P16_20(i);  
end  
  
r16 = dedz.*dzdp.*dpdt;  
  
clear dedz dzdp dpdt dpdt16 cov16 forca16 i IM16 phi P16_20  
  
Pplot16_20 = Pplot16_20/PM16_20;  
  
plot (Pplot16_20 ,r16, 'b');  
legend ('Unaged');  
xlabel('z'); ylabel('Burning rate [m/s]');
```

ANEXO - PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DA ETIL CENTRALITE

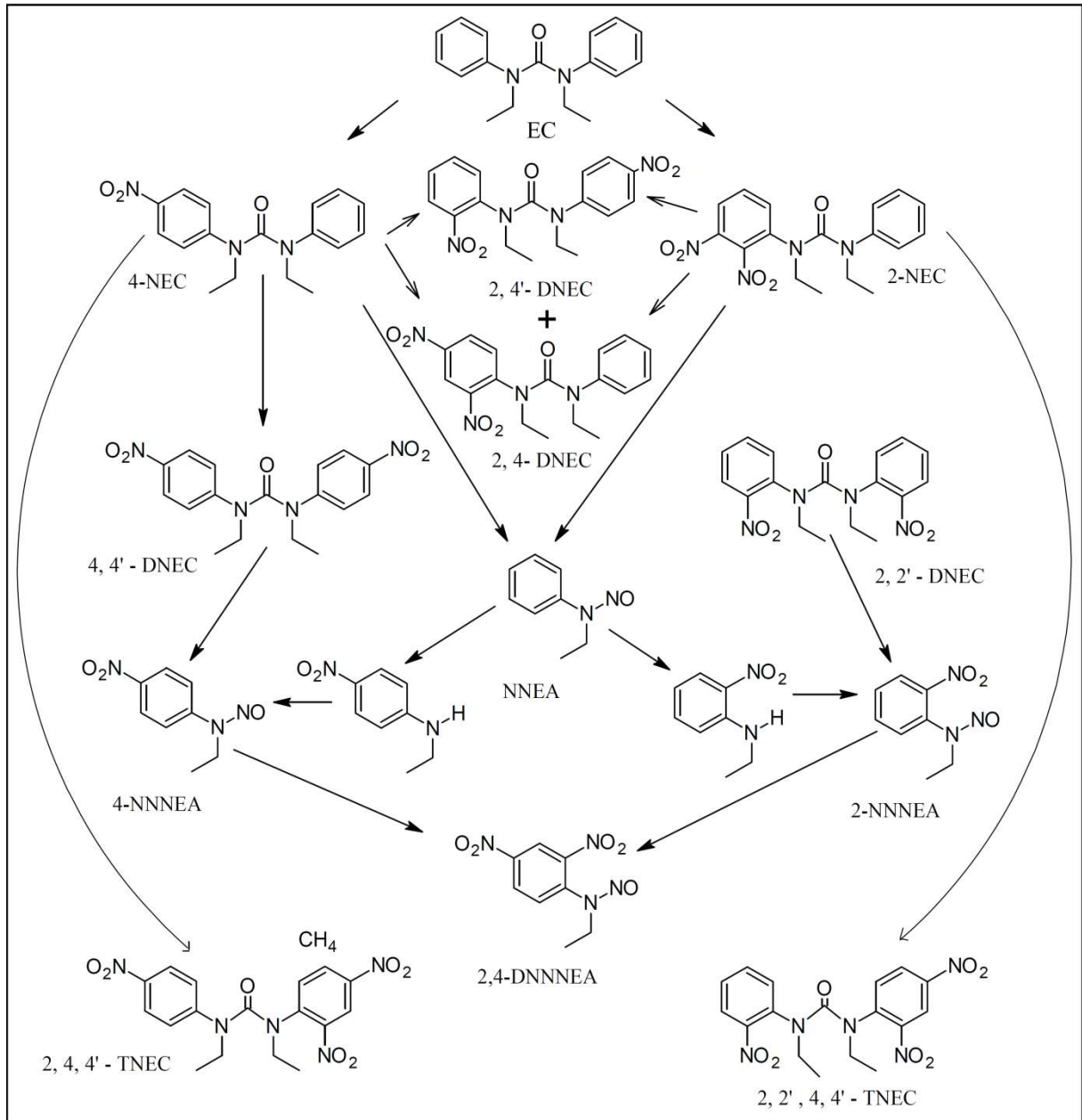


Figura 1 Produtos de degradação da etil centralite (ROY, *et al.*, 1975).