

MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

PRISCILA RICHIA RIBEIRO FERREIRA

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO SOBRE AS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PROPELENTES DE BASE  
DUPLA

RIO DE JANEIRO  
2022

PRISCILA RICH A RIBEIRO FERREIRA

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO SOBRE AS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PROPELENTES DE BASE DUPLA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto Militar de Engenharia no âmbito da linha de pesquisa de Química de Materiais e Materiais Energéticos, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências em Química.

Orientadores: Prof. Jakler Nichele Nunes, D.Sc.  
Dr. Maurício Ferrapontoff Lemos, D.Sc.

Rio de Janeiro  
2022

©2022

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, microfilmear 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 do orientador.

Ferreira, Priscila Richa Ribeiro

Análise da Influência do Envelhecimento sobre as Propriedades Mecânicas de Propelentes de Base Dupla / Priscila Richa Ribeiro Ferreira. Rio de Janeiro, 2022.

115 f.:

Orientadores: Jakler Nichele Nunes; Maurício Ferrapontoff Lemos.

Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Química, 2022.

1. Pólvoras. 2. Degradação. 3. Módulo Elástico. 4. Módulo de Relaxamento. 5. Ruptura. 6. Nitroglicerina. 7. Nitrocelulose. I. Nunes, Jakler Nichele, orient. II. Lemos, Maurício Ferrapontoff, orient. III. Título.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

PRISCILA RICHÁ RIBEIRO FERREIRA

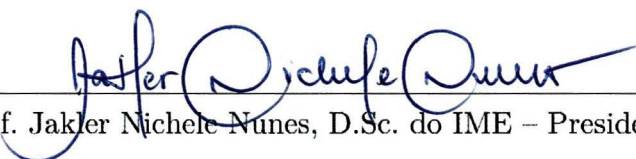
ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO SOBRE AS  
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PROPELENTES DE BASE DUPLA

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Química do Instituto Militar de Engenharia no âmbito da Linha de Pesquisa em Química de Materiais e Materiais Energéticos, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.


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

Dr. Maurício Ferrapontoff Lemos, D.Sc.

Aprovado em 09 de fevereiro de 2022 pela seguinte Banca Examinadora:

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

  
Dr. Maurício Ferrapontoff Lemos, D.Sc. do IPqM

  
Profª. Denise Freitas Siqueira Petri, D.Sc. da USP

  
Profª. Aline Cardoso Anastácio, Ph.D. do IME

Rio de Janeiro

2022

## AGRADECIMENTOS

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

Ao Instituto Militar de Engenharia e ao Exército Brasileiro pela contribuição na minha formação acadêmica.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Jakler Nichele Nunes e Dr. Maurício Ferrapontoff Lemos, pelas valiosas contribuições dadas durante todo o processo. Em especial ao Dr. Maurício Ferrapontoff Lemos pela motivação e pelo tempo dedicado para sanar diferentes questões no decorrer desse estudo.

Ao Instituto de Pesquisas da Marinha por possibilitar a utilização das suas instalações e aos diversos funcionários, que sempre se apresentaram prestativos e me ajudaram ao longo de diferentes etapas desse estudo.

Ao Sr. Artur, à Sra. Anísia e ao Sr. Conrado da Fábrica Alte. Jurandyr da Costa Müller de Campos (FAJCMC) da EMGEPRON pelo apoio com os ensaios de microcalorimetria de fluxo de calor.

Ao Prof. Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto, à Sra. Larissa e à Sra. Nathalie do Laboratório de Engenharia de Polimerização (Engepol) da COPPE/UFRJ pelo apoio com os ensaios de cromatografia de permeação em gel.

Ao TC Rodrigues e ao Cap Langendorf pela ajuda na obtenção de amostras de propelentes.

## RESUMO

O presente trabalho avalia a alteração de diferentes propriedades mecânicas de propelentes de base dupla ao longo do envelhecimento e sua relação com as degradações química e física. Foram analisados os efeitos referentes ao envelhecimento natural, para amostras fabricadas em 1999, 2016 e 2019, e ao envelhecimento artificial, realizado a 60 °C por tempos equivalentes a até vinte anos de envelhecimento natural. As propriedades mecânicas foram analisadas em termos de módulos elástico e de relaxamento em ensaios de compressão em analisador termomecânico, e de parâmetros das curvas tensão-deformação em ensaios uniaxiais de tração em máquina de ensaio universal. A degradação química foi analisada em termos da quebra das cadeias de nitrocelulose em ensaios de cromatografia de permeação em gel e a degradação física foi avaliada em relação à perda de plastificantes em analisador termogravimétrico. Análises complementares de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier confirmaram que as perdas de massa referem-se à perda de nitroglicerina e dietilftalato por evaporação. A estabilidade química dos propelentes foi analisada por cromatografia de fluxo de calor. Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas dos propelentes se comportam de forma distinta ao longo do envelhecimento. Observou-se um aumento nos módulos elástico e de relaxamento em compressão, porém uma redução no módulo elástico e nos parâmetros de ruptura em tração. As propriedades mecânicas em tração são influenciadas diretamente pela quebra das cadeias de nitrocelulose. Para o envelhecimento natural, os resultados de tempo de relaxamento indicam que a degradação física é o mecanismo predominante. Por outro lado, para o envelhecimento artificial, os resultados indicam que a degradação física é o mecanismo principal em uma fase inicial, porém a degradação química se torna o mecanismo predominante em uma fase posterior.

**Palavras-chave:** Pólvoras. Degradação. Módulo Elástico. Módulo de Relaxamento. Ruptura. Nitroglicerina. Nitrocelulose.

## ABSTRACT

The present work evaluates the changes of different mechanical properties of double base propellants over aging and its relation to chemical and physical degradations. It was analyzed the effects related to natural aging, for samples manufactured in 1999, 2016 and 2019, and to artificial aging, carried out at 60 °C for times equivalent up to twenty years of natural aging. The mechanical properties were analyzed in terms of elastic and relaxation modulus in compression mode in a thermomechanical analyzer, and stress-strain curves parameters in tension mode in a universal testing machine. Chemical degradation was analyzed in terms of nitrocellulose depolymerization by gel permeation chromatography and physical degradation was evaluated in relation to plasticizers content by thermogravimetric analysis. Complementary analyses of Fourier transform infrared spectroscopy confirmed that the mass losses refer to the evaporation of nitroglycerin and diethyl phthalate. The chemical stability of the propellants was analyzed by heat flow calorimetry. The results showed that the mechanical properties of the propellants behave differently over ageing. It was observed an increase in the elastic and relaxation modulus in compression, but a reduction in the elastic modulus and in the rupture parameters on tension mode. The mechanical properties in tension are directly influenced by the NC chains scission. For the natural ageing, the relaxation time results indicate that the physical degradation is the main mechanism. On the other hand, for the artificial ageing, the results indicate that the physical degradation is the predominant mechanism in an initial stage, however, the chemical degradation seems to become the main mechanism in a later stage.

**Keywords:** Gunpowder. Degradation. Elastic Modulus. Relaxation Modulus. Rupture. Nitroglycerin. Nitrocellulose.

## LISTA DE SIGLAS

BD	base dupla
BDAAAA	amostra de propelente fabricado no ano AAAA
BDAAAA <sub>t,x</sub>	amostra de propelente fabricado em AAAA e envelhecido artificialmente por tempo equivalente a <i>x</i> anos
CP	corpo de prova
DEP	<i>diethyl phthalate</i>
DMA	<i>dynamic mechanical analyzer</i>
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
GPC	<i>gel permeation chromatographer</i>
HFC	<i>heat flow calorimeter</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatographer</i>
MMs	massas molares
NC	nitrocelulose
NG	nitroglicerina
TGA	<i>thermogravimetric analyzer</i>
TMA	<i>thermo-mechanical analyzer</i>
UTM	<i>universal testing machine</i>
2-NDPA	<i>2-nitrodiphenylamine</i>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura química da (a) nitrocelulose e da (b) nitroglicerina.....	26
Figura 2.2: Curvas de fluxo de calor para diferentes (a) volumes de enchimento; (b) áreas superficiais para o propelente BD KB 7306.....	32
Figura 2.3: Ensaio de microcalorimetria para as amostras BD2016, BD2008, BD2002 e BD1999.....	33
Figura 2.4: Distribuição de massas molares de cinco propelentes BD.....	35
Figura 2.5: Distribuição de massas molares para o envelhecimento artificial.....	36
Figura 2.6: Curvas obtidas em TGA para os propelentes BS e BD.....	37
Figura 2.7: Propriedades medidas ao longo do envelhecimento (a) Teor absoluto de NG; (b) $E'$ a 25 °C; (c) $T_g$ .....	38
Figura 2.8: Propriedades medidas ao longo do envelhecimento (a) Massa no TGA; (b) $E'$ a 25 °C; (c) $T_g$ .....	39
Figura 2.9: Gráfico tensão versus deformação e indicação do $E$ na região linear.....	42
Figura 2.10: Módulos de Young para os ensaios de (a) tração; (b) compressão.....	43
Figura 2.11: Curva de tensão versus deformação em triplicata.....	44
Figura 2.12: Influência da temperatura no $E$ para o propelente Bazalt2a.....	45
Figura 2.13: Influência da taxa de deformação no $E$ para o propelente Agat.....	45
Figura 2.14: Exemplo de curva de ensaio de relaxamento de tensão.....	46
Figura 2.15: Log do modulo de relaxamento versus log do tempo.....	47
Figura 2.16: Curvas de relaxamento à 0 °C.....	48
Figura 2.17: Curvas de relaxamento obtidas pelo método de tração uniaxial convencional.....	48
Figura 2.18: Curvas de relaxamento obtidas por DMA.....	49
Figura 2.19: Curvas mestres dos propelentes envelhecidos por diferentes períodos....	50
Figura 2.20: Curva de tensão-deformação para um ensaio de tração.....	51

Figura 2.21: Propriedades ao longo do envelhecimento (a) massa molar; (b) resistência à tração; (c) deformação na ruptura.....	52
Figura 2.22: Curvas de tensão-deformação ao longo do envelhecimento.....	53
Figura 3.1: Delineamento experimental da dissertação.....	54
Figura 3.2: Corte manual do grão propelente em fatias.....	56
Figura 3.3: Corpo de prova posicionado no TMA para realização do ensaio .....	58
Figura 3.4: Mini prensa adaptada para corte dos corpos de prova usados no TMA ..	58
Figura 3.5: Corpo de prova posicionado na UTM.....	60
Figura 3.6: Dimensões dos corpos de prova <i>dog-bone</i> .....	60
Figura 3.7: Aparato aquecido no banho de glicerina (a) real e (b) ilustração.....	61
Figura 3.8: HFC P0810 da TNO .....	63
Figura 4.1: Ensaio de $E$ em compressão realizados no CP 1 da BD2019.....	65
Figura 4.2: $E$ médio em compressão ao longo do envelhecimento natural.....	65
Figura 4.3: Ensaio de relaxamento para o corpo de prova 1 da amostra BD2019.....	67
Figura 4.4: Módulo de relaxamento calculado (preto) e valores obtidos experimentalmente (cinza) para BD2019-1	68
Figura 4.5: Curvas de módulo de relaxamento para o envelhecimento natural (a) BD2019; (b) BD2016; (c) BD1999 .....	69
Figura 4.6: Ensaio em TGA para os CP 1, 4 e 5 da BD2016 e para NC pura.....	73
Figura 4.7: Espectros de FTIR dos condensados coletados após 3 e 8 horas (a) BD2019 (b) BD1999.....	70
Figura 4.8: Espectros de FTIR da NG e DEP puros .....	71
Figura 4.9: Distribuição de massa molar média para o envelhecimento natural .....	76
Figura 4.10: Curvas de fluxo de calor para o envelhecimento natural .....	78
Figura 4.11: $E$ médio em compressão para o envelhecimento artificial .....	80
Figura 4.12: Curvas de módulo de relaxamento para o envelhecimento artificial (a) BD2019t5; (b) BD2019t10; (c) BD2019t15; (d) BD2019t20.....	83

Figura 4.13: Ensaio de módulo elástico em tração realizados na amostra BD2019...	85
Figura 4.14: $E$ médio em tração para o envelhecimento artificial da BD2019.....	85
Figura 4.15: Corpos de prova após ruptura com resultado (a) descartado; (b) considerado.....	88
Figura 4.16: Ensaio de ruptura realizados na amostra BD2019.....	88
Figura 4.17: Espectros de FTIR dos condensados coletados após 3 e 8 horas para BD2019t20.....	91
Figura 4.18: Distribuição de massa molar média para o envelhecimento artificial.....	94
Figura 4.19: Curvas de fluxo de calor para o envelhecimento artificial.....	95
Figura 4.20: Regressão do $E$ em compressão para o envelhecimento natural.....	96
Figura 4.21: Regressão para o envelhecimento artificial (a) $E$ em compressão; (b) $E$ em tração; (c) Tensão máxima.....	97
Figura 4.22: Relação entre propriedades para o envelhecimento natural (a) Perda de massa versus $E$ em compressão; (b) $t_{R,70\%}$ versus $E$ em compressão.....	98
Figura 4.23: Relação entre propriedades para o envelhecimento artificial (a) $M_n$ versus $E$ em tração; (b) $M_n$ versus tempo de envelhecimento; (c) $M_n$ versus $E$ em compressão; (d) $t_{R,70\%}$ versus tempo de envelhecimento.....	99

## LISTA DE SÍMBOLOS

$D_{344}$	diâmetro de segurança
$E$	módulo elástico ou módulo de Young
$E_R$	módulo de relaxamento
$E_{R,i}$	módulo de relaxamento inicial
$E_{R,70\%}$	70% do módulo de relaxamento inicial
$E'$	módulo elástico de armazenamento
$E''$	módulo elástico de perda
$D$	polidispersão
$\varepsilon$	deformação
$\sigma$	tensão
$M_n$	massa molar média numérica
$M_w$	massa molar média ponderal
$M_z$	massa molar média z
$M_p$	massa molar no máximo do pico
$Q_{max}$	fluxo de calor máximo
$\Delta Q$	redução do valor calorífico
$\text{tg}(\delta)$	tangente de perda ou fator de perda
$T_g$	temperatura de transição vítrea
$t_{R,70\%}$	tempo necessário para alcançar $E_{R,70\%}$

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1	REVISÃO DA LITERATURA .....	17
1.2	DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA.....	23
1.3	OBJETIVOS.....	24
1.4	JUSTIFICATIVA .....	25
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>26</b>
2.1	DEGRADAÇÃO QUÍMICA DO PROPELENTE .....	26
2.1.1	ESTABILIDADE QUÍMICA .....	29
2.1.2	MASSA MOLAR DA NC .....	34
2.2	DEGRADAÇÃO FÍSICA DO PROPELENTE.....	36
2.3	DEGRADAÇÃO MECÂNICA DO PROPELENTE.....	40
2.3.1	ENSAIO DE MÓDULO ELÁSTICO .....	41
2.3.2	ENSAIO DE RELAXAMENTO .....	45
2.3.3	ENSAIO DE TRAÇÃO.....	50
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>54</b>
3.1	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	54
3.2	SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PROPELENTE.....	55
3.3	ENVELHECIMENTO ACELERADO .....	57
3.4	ENSAIOS MECÂNICOS EM TMA .....	57
3.5	ENSAIOS MECÂNICOS EM UTM.....	60

3.6	ANÁLISES DE FTIR DOS PRODUTOS DE EVAPORAÇÃO .....	60
3.7	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS .....	612
3.8	CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL .....	62
3.9	MICROCALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR.....	62
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>64</b>
4.1	ENVELHECIMENTO NATURAL .....	64
4.1.1	ENSAIOS MECÂNICOS EM TMA .....	64
4.1.2	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS .....	70
4.1.3	CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL .....	75
4.1.4	MICROCALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR.....	77
4.2	ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL .....	79
4.2.1	ENSAIOS MECÂNICOS EM TMA .....	79
4.2.2	ENSAIOS MECÂNICOS EM UTM.....	84
4.2.3	ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS .....	90
4.2.4	CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL .....	93
4.2.5	MICROCALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR.....	95
4.3	PREVISÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	96
4.4	RELAÇÃO ENTRE DIFERENTES PROPRIEDADES.....	97
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>100</b>
5.1	PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE .....	103
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>104</b>

## **APÊNDICES**

APÊNDICE A: MÓDULO ELÁSTICO EM COMPRESSÃO PARA O ENVELHECIMENTO NATURAL.....	<b>112</b>
APÊNDICE B: MÓDULO ELÁSTICO EM COMPRESSÃO PARA O ENVELHECIMENTO ACELERADO .....	<b>113</b>
APÊNDICE C: PARÂMETROS DE RUPTURA PARA O ENVELHECIMENTO ACELERADO DA BD2019 .....	<b>114</b>
APÊNDICE D: PARÂMETROS DE RUPTURA PARA O ENVELHECIMENTO ACELERADO DA BD2016 .....	<b>115</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Propelentes são materiais energéticos utilizados para produzir força de propulsão. Durante sua combustão, os produtos gasosos gerados proporcionam um elevado aumento de pressão, produzindo energia suficiente para propelir munições, foguetes e mísseis. Os propelentes podem ser classificados em homogêneos, do tipo base simples, dupla ou tripla, e heterogêneos ou compósitos. Os propelentes de base simples possuem apenas uma base ativa, classicamente nitrocelulose (NC); os propelentes de base dupla (BD) possuem duas bases ativas, geralmente, a NC e a nitroglicerina (NG); e os propelentes de base tripla possuem três bases ativas, normalmente, a NC, a NG e a nitroguanidina (NGu). A nitrocelulose é o principal componente energético utilizado nos propelentes homogêneos, porém se trata de uma substância intrinsecamente instável, ou seja, se degrada mesmo em condições consideradas como adequadas para armazenamento e operação dos propelentes. (THAKRE; YANG, 2010)

A análise do envelhecimento dos propelentes é complexa e deve incluir a avaliação dos diferentes mecanismos de degradação que ocorrem simultaneamente (TUNNELL, 2017). A degradação química da NC e NG ocorre pelos mecanismos de termólise e hidrólise, acompanhados de reações paralelas autocatalíticas (TRACHE; TARCHOUN, 2018). A degradação física pode ser ocasionada pela migração e evaporação de componentes de baixa massa molar, como plastificantes, pela presença de umidade, entre outros. Ambos os tipos de degradação podem implicar alterações nas propriedades mecânicas dos propelentes. (TRACHE; KHIMECHE, 2013)

É possível que um propelente seja mecanicamente estável, mas apresente decomposição química inaceitável, o que é capaz de limitar seu tempo de serviço. No entanto, a situação oposta também pode ocorrer, o material pode apresentar uma degradação intolerável de suas propriedades mecânicas mesmo com níveis significativos de estabilizante (TUNNELL, 2017). Não há uma correlação simples entre os diferentes



tipos de degradação, porém é necessário descobrir os processos que apresentam maior influência no envelhecimento do propelente (MUŠANIĆ; SUĆESKA, 2009). Por isso, é fundamental o monitoramento contínuo da qualidade dos propelentes que se encontram em utilização e a realização de estudos para previsão do seu tempo de vida útil, considerando aspectos mecânicos, químicos e físicos (TRACHE; TARCHOUN, 2019).

As propriedades mecânicas dos propelentes são fundamentais para o correto funcionamento dos motores-foguete. Durante as operações de transporte, armazenamento, manuseio e operação dos armamentos, os propelentes são sujeitos a diferentes esforços mecânicos, a diferentes frequências de aplicação de carga, e nas mais variadas temperaturas (de -50 a 70 °C) (LEMOS, 2018). De forma a reduzir o risco de falhas, é importante avaliar o comportamento do propelente sob várias condições, por meio de uma caracterização extensa (HERDER; WETERINGS; DE KLERK, 2003). A variabilidade inerente das propriedades mecânicas é maior para propelentes sólidos do que para outros materiais, devido à sensibilidade dessas propriedades a composição e ao processamento, além da sua dependência em relação à temperatura e, principalmente, ao envelhecimento (NASA, 1973). Normalmente, o envelhecimento resulta em mudanças significativas nas propriedades mecânicas, com alterações na sua rigidez e resistência, podendo apresentar efeitos nas propriedades de resistência à tração, módulo elástico, temperatura de transição vítrea, entre outras (MUŠANIĆ; SUĆESKA, 2009; NASA, 1973).

## 1.1 REVISÃO DA LITERATURA

É fundamental compreender como as propriedades mecânicas dos propelentes se alteram ao longo do seu envelhecimento, além da sua relação com as degradações química e física. Porém, existem poucos estudos disponíveis no assunto, conforme apresentado a seguir.

VOLK & WUNSCH (1985) e VOLK *et al.* (1987) analisaram propelentes de base dupla envelhecidos artificialmente em termos da degradação química e mecânica. Ensaio de cromatografia em fase líquida de alta performance (HPLC) e de cromatografia de permeação em gel (GPC) revelaram que, ao longo do envelhecimento, a quantidade de estabilizante e a massa molar da NC foram reduzidas. Em paralelo, medidas realizadas em máquina universal de ensaio (UTM) indicaram redução na resistência à tração e na deformação de ruptura. Os diferentes processos de envelhecimento foram comparados em termos das energias de ativação ( $E_a$ ). VOLK & WUNSCH (1985) obtiveram valores de  $E_a$  muito próximos para redução da resistência à tração e da deformação de ruptura, mas consideravelmente inferiores à  $E_a$  relativa à redução da massa molar da NC. Em contrapartida, VOLK *et al.* (1987) chegaram em valores muito próximos para as referidas  $E_a$  e concluíram que a distribuição de massa molar da NC apresenta forte conexão com as propriedades mecânicas dos propelentes (VOLK; BOHN; WUNSCH, 1987; VOLK; WUNSCH, 1985). Cabe destacar que os resultados apresentados no artigo apresentaram certa variância e devem ser analisados com cautela. Em nenhum dos dois artigos foram investigadas alterações no teor de plastificante com o envelhecimento.

MUŠANIĆ & SUČESKA (2009, 2013) estudaram alterações nas propriedades dinâmico-mecânicas de propelentes envelhecidos artificialmente em um analisador dinâmico-mecânico (DMA). Foram observadas alterações em pontos característicos das curvas de  $E'$ ,  $E''$  e  $\text{tg}(\delta)$  versus temperatura e, conseqüentemente, nas temperaturas de transição vítrea e de amolecimento. As alterações foram justificadas pela redução do teor de nitroglicerina (NG), devido a sua migração para superfície e evaporação do material, e pela quebra das cadeias de NC. Os efeitos desses fenômenos são opostos, enquanto a redução no teor de NG diminui a mobilidade das cadeias de NC, a quebra das cadeias de NC aumenta a mobilidade (MUŠANIĆ; SUČESKA, 2013; MUŠANIĆ;

SUĆESKA, 2009). Cabe destacar que MUŠANIĆ & SUĆESKA (2009, 2013) relacionaram algumas alterações nas propriedades mecânicas com a despolimerização da NC, mas não foram realizadas análises da estrutura polimérica de NC. Além disso, o envelhecimento acelerado foi realizado em temperaturas muito elevadas por períodos muito longos, o que pode ter implicado na ocorrência de mecanismos de degradação distintos dos que seriam observados no envelhecimento natural. Por exemplo, o envelhecimento a 90°C foi realizado por até 80 dias, sendo que pela Regra de Van't Hoff e fator de aceleração ( $F$ ) igual a 3, o tempo de 7 dias de envelhecimento acelerado nessa temperatura corresponde a 25 anos de envelhecimento natural. (BOHN, 2009a, 2009b)

SUĆESKA *et al.* (2010) analisaram as propriedades mecânicas de diferentes amostras de propelentes de base dupla envelhecidos naturalmente por períodos entre 18 e 25 anos. Ensaio de DMA apontaram aumento nos valores dos módulos  $E'$  e  $E''$  com o envelhecimento, ambos à 25 e 50 °C, assim como na  $T_g$  e na temperatura de amolecimento; por outro lado, foi observada redução nos valores da  $\text{tg}(\delta)$  a 25 e 50 °C. Como  $E'$  e  $E''$  aumentaram, mas houve uma redução nos valores da  $\text{tg}(\delta)$ ,  $E'$  aumentou mais do que  $E''$ . Em análises em UTM e pêndulo *Charpy*, foi constatado um pequeno aumento no módulo de Young e na tensão em carga máxima com o envelhecimento, tanto para ensaios de tração quanto de compressão. Embora essas tenham sido as tendências gerais, os resultados devem ser analisados com cautela, pois apresentaram dispersão considerável. (SUĆESKA; MUŠANIĆ; FIAMENGO, 2010) As alterações nas propriedades mecânicas foram justificadas pela redução no teor de NG e pela quebra das cadeias de NC, apesar de não terem sido apresentadas análises químicas.

TRACHE & KHIMECHE (2013) analisaram simultaneamente as estabilidades química, física, balística e mecânica de propelentes envelhecidos artificialmente. A estabilidade química foi analisada em relação à concentração do estabilizante metil

centralite (MC) em HPLC; a estabilidade física foi avaliada em termos das concentrações dos plastificantes, dibutilftalato (DBP) em HPLC e nitroglicerina em analisador termogravimétrico (TGA); a estabilidade balística foi analisada em relação ao calor de combustão em bomba calorimétrica; enquanto a estabilidade mecânica foi avaliada em termos de  $E'$ ,  $E''$  e  $\text{tg}(\delta)$  em DMA. Os autores justificaram as alterações nas propriedades mecânicas pela ocorrência de dois mecanismos principais de degradação, que apresentam efeitos opostos: redução na quantidade de nitroglicerina por difusão e evaporação, que acarretou no aumento da  $T_g$  e do  $E'$ ; e quebra das cadeias de nitrocelulose, que implicou na redução da  $T_g$  e do  $E'$  do material. (TRACHE; KHIMECHE, 2013) Os resultados devem ser analisados com cautela, pois nem todos apresentaram esse comportamento de aumento seguido de queda para a  $T_g$  e para o  $E'$ . O aumento seguido de queda para  $T_g$  foi observado apenas ao longo do envelhecimento de uma das amostras, as demais amostras apresentaram apenas redução da  $T_g$  com o envelhecimento. Em relação ao  $E'$ , o comportamento oscilou ao longo da faixa de temperatura analisada e apresentou como tendência geral uma redução nos valores com o envelhecimento. Por fim, cabe incluir que também não foram apresentadas análises das cadeias de NC e foi realizado envelhecimento acelerado de propelentes fabricados há 15 e 25 anos.

CZERWIŃSKA *et al.* (2018) analisaram propelentes de base dupla envelhecidos artificialmente usando DMA, GPC e calorimetria exploratória diferencial (DSC). No DMA, observou-se uma redução na  $T_g$  com o envelhecimento, conforme reportado no trabalho de TRACHE & KHIMECHE (2013). Além disso, foi relatado aumento da rigidez do propelente ao longo do envelhecimento em decorrência da redução do teor de NG ou do aumento das ligações de hidrogênio oriundas da substituição dos grupos de ésteres de nitrato por grupos hidroxila na nitrocelulose. Por meio das análises em GPC, os autores concluíram que a massa molar média da nitrocelulose reduziu com o

envelhecimento, porém nem todos os resultados apresentados condizem com tal afirmação. Os ensaios em DSC não indicaram alterações na  $T_g$  nem nas energias de ativação de decomposição com o envelhecimento, obtidas pelos métodos de Kissinger e Ozawa. (CZERWIŃSKA; ŻMUDA-GOŁĘBIEWSKA; PRASUŁA, 2018)

PRASUŁA & CZERWIŃSKA (2018) analisaram a estabilidade química, além das propriedades térmicas e mecânicas de propelentes fabricados em 1982 e 1989 envelhecidos artificialmente a 75 °C e 90 °C por tempos equivalentes a até 10 anos de envelhecimento natural. As análises de HPLC evidenciaram uma redução na quantidade de estabilizante ao longo do envelhecimento. Em DMA, observou-se um aumento de  $T_g$  com o envelhecimento, em oposição ao observado nos trabalhos de CZERWIŃSKA *et al.* (2018) e de TRACHE & KHIMECHE (2013). Assim como CZERWIŃSKA *et al.* (2018), os ensaios em DSC não indicaram alterações na  $T_g$  nem nas energias de ativação de decomposição obtidas pelos métodos de Kissinger e Ozawa. (CZERWIŃSKA; PRASUŁA, 2018)

Da mesma forma que a degradação química pode acarretar alterações nas propriedades mecânicas dos propelentes, o mesmo pode ser observado em relação às propriedades balísticas. O efeito do envelhecimento nas propriedades de combustão dos propelentes ainda não é claro, mas diferentes estudos identificaram alterações em propriedades como pressão máxima dos gases, taxa de queima, vivacidade, empuxo e impulso dos propelentes (BRIONES, 2017; DEFANTI, 2019; DEFANTI; MENDONÇA-FILHO; NICHELE, 2020; DRIEL; KLERK, 2001; VOGELSANGER *et al.*, 2001). DEFANTI *et al.* (2020) investigaram o efeito do envelhecimento em propriedades de combustão de propelentes de base simples. A taxa de queima máxima ( $r_{\max}$ ) foi a propriedade mais representativa e apresentou relação direta com a degradação química dos propelentes. Os resultados indicaram que  $r_{\max}$  foi afetada por dois mecanismos: primeiramente, houve um aumento de  $r_{\max}$  devido ao consumo de estabilizantes, que atuam como moderadores da combustão; posteriormente, houve uma

redução de  $r_{\max}$  em função da degradação da NC. Tal degradação foi constatada pela redução da massa molar média da NC com o envelhecimento, observada em análises em GPC. Os resultados também indicaram que a degradação da nitrocelulose foi intensificada com o tempo de envelhecimento. (DEFANTI; MENDONÇA-FILHO; NICHELE, 2020)

A avaliação do envelhecimento de propelentes deve envolver a combinação de várias técnicas e as análises de estabilidade química são as mais amplamente empregadas. BRIONES (2017) investigou a estabilidade química de propelentes de base dupla ao longo do envelhecimento por diferentes técnicas, além de alterações nas massas molares da NC. Foram utilizadas amostras envelhecidas naturalmente por até 17 anos, além de amostras envelhecidas artificialmente à 85 °C por tempos equivalentes a até 16,7 anos de envelhecimento natural, segundo a AOP-48 (NATO, 2008). As amostras foram classificadas como quimicamente estáveis no Teste de Bergmann-Junk, na análise da concentração de estabilizante em HPLC e nos ensaios em microcalorímetro de fluxo de calor (HFC). Observou-se redução das massas molares ponderal e numérica médias em GPC, além do aumento da polidispersividade, indicando a degradação da cadeia polimérica de nitrocelulose com o envelhecimento. Foi constatada uma correlação entre o decréscimo de estabilizante e a degradação da cadeia da nitrocelulose. A degradação observada ao longo do envelhecimento artificial foi mais acelerada do que a observada para o envelhecimento natural. (BRIONES, 2017)

A partir da revisão bibliográfica apresentada, foi possível identificar a ocorrência de dois fenômenos principais, com efeitos opostos, nas propriedades mecânicas dos propelentes BD ao longo do seu envelhecimento: enquanto a degradação física, referente à redução no teor de plastificantes, implica aumento da dureza do material; a degradação química, relativa à quebra das cadeias de nitrocelulose, acarreta redução da mesma. Apesar de alguns autores citarem a ocorrência de ambos os fenômenos (MUŠANIC & SUČESKA, 2013, 2009; SUČESKA *et al.*, 2010; TRACHE;

KHIMECHE, 2013), nenhum artigo chegou a apresentar os ensaios mecânicos juntamente com as análises de teor de plastificantes e de distribuição de massa molar da nitrocelulose.

A redução da massa molar da NC com o envelhecimento é amplamente reportada na literatura e é comumente avaliada em GPC (BOHN, 2018; BOHN; VOLK, 1992; BRIONES, 2017; GETTWERT; BOHN; SCHUBERT, 2015; VOLK; BOHN; WUNSCH, 1987; VOLK; WUNSCH, 1985). Por outro lado, a redução no teor de NG ao longo do envelhecimento do propelente não é tão investigada, mas alguns estudos prévios realizaram essa avaliação em TGA (FIAMENGO; SUĆESKA; MUŠANIĆ, 2010; MUŠANIĆ; SUĆESKA, 2009; SUCESKA; MUSANIC; HOURA, 2010; TRACHE; KHIMECHE, 2013). Além do teor de NG, também é importante analisar o teor de outros plastificantes presentes na formulação dos propelentes, como ftalatos. A perda de ftalatos em função do envelhecimento vem sendo estudada em vários polímeros e TGA também é comumente utilizado para análise devido a sua simplicidade experimental (LIU *et al.*, 2019; RICHARDSON *et al.*, 2014; SCHILLING *et al.*, 2010).

Nesse contexto, alguns questionamentos continuam em aberto. Por exemplo, a dinâmica da degradação é dominada por mecanismos químicos ou físicos? A preponderância de um dos mecanismos pode ser alterada ao longo do envelhecimento? Qual o efeito das degradações química e física em diferentes propriedades mecânicas? É observado o mesmo comportamento no envelhecimento natural e acelerado? Justamente, questões como estas serviram de motivação para o desenvolvimento desta dissertação.

## 1.2 DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA

Em continuidade ao trabalho executado por BRIONES (2017), o presente estudo investiga alterações nas propriedades mecânicas de amostras de propelente utilizadas

no referido trabalho. Adicionalmente, será utilizada uma temperatura mais baixa para a realização do envelhecimento acelerado, com o intuito de se observar uma degradação mais semelhante ao envelhecimento natural. Dessa forma, a presente pesquisa será norteada pela seguinte pergunta-problema: *Como as degradações química e física por envelhecimento afetam as propriedades mecânicas em compressão e em tração de propelentes de base dupla?*

### 1.3 OBJETIVOS

Diante desse contexto, estabelece-se como *objetivo geral* para a pesquisa relacionar alterações nas propriedades mecânicas em compressão e em tração de propelentes de base dupla ao longo do envelhecimento com as degradações química e física.

Para se alcançar este objetivo, foram elencados os seguintes *objetivos específicos*:

- a) investigar alterações nas propriedades mecânicas de módulo elástico e módulo de relaxamento em compressão nos casos de envelhecimento natural e artificial;
- b) analisar variações nas propriedades mecânicas de módulo elástico em tração e nos parâmetros de ruptura nos casos de envelhecimento natural e artificial;
- c) avaliar a degradação química dos propelentes em termos das alterações microestruturais da nitrocelulose;
- d) investigar a degradação física dos propelentes em relação ao teor de plastificantes;
- e) relacionar as degradações química e física por envelhecimento com as alterações nas propriedades mecânicas dos propelentes; e
- f) avaliar a estabilidade química dos propelentes em termos do fluxo de calor gerado.



#### 1.4 JUSTIFICATIVA

O presente trabalho se enquadra na linha de pesquisa de Química de Materiais e Materiais Energéticos do Programa de Pós-Graduação em Química do IME e, mais especificamente, o trabalho dá continuidade à iniciativa de pesquisa em degradação de materiais energéticos, sendo o quinto trabalho desenvolvido nesse tema. Além disso, o trabalho se encontra alinhado ao Plano Nacional de Pós-Graduação (PNPG) dentro da linha de pesquisa de Materiais Energéticos da área de concentração de Materiais Especiais, além do Planejamento Estratégico do Exército (PEEx) na área e linha de pesquisa de Materiais Energéticos. Adicionalmente, o projeto de pesquisa é considerado prioritário segundo a Portaria nº 1112 do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) por se encaixar na área de Tecnologias Estratégicas.

A Marinha do Brasil utiliza diversas munições com propelentes de base dupla e seu monitoramento ao longo do envelhecimento é fundamental para garantir a segurança durante seu armazenamento e utilização. A avaliação das propriedades mecânicas dos propelentes ao longo do seu envelhecimento é importante para análise estrutural do grão propelente ao longo do seu armazenamento e para análise de falhas durante seu ciclo balístico (HOWARD; LEADORE; NEWBERRY, 2015). Além disso, o monitoramento das propriedades mecânicas dos propelentes ao longo do seu envelhecimento é fundamental para estimativa correta da sua vida útil (KELLEY, 1969). Dessa forma, permite a utilização das munições por períodos mais longos e, conseqüentemente, a economia de recursos que seriam gastos prematuramente com a substituição de armamentos (KELLEY, 1969).

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 DEGRADAÇÃO QUÍMICA DO PROPELENTE

Os principais componentes dos propelentes de base dupla (BD) são a nitrocelulose (NC) e a nitroglicerina (NG). Ambos os compostos são ésteres de nitrato ( $R-ONO_2$ ), sendo a NC um éster de nitrato polimérico e a NG um éster simples não polimérico (Figura 2.1). Os propelentes BD são reconhecidamente instáveis por sofrerem decomposição mesmo quando armazenados em condições adequadas de temperatura, pressão e umidade. Os principais mecanismos de decomposição dos ésteres de nitrato são via termólise e hidrólise, sendo a termólise predominante em temperaturas maiores que  $70\text{ }^\circ\text{C}$  e a hidrólise, em temperaturas mais baixas. (DRUET; ASSELIN, 1988; LINDBLOM; CHRISTY; LIBNAU, 1995; TRACHE; TARCHOUN, 2018)

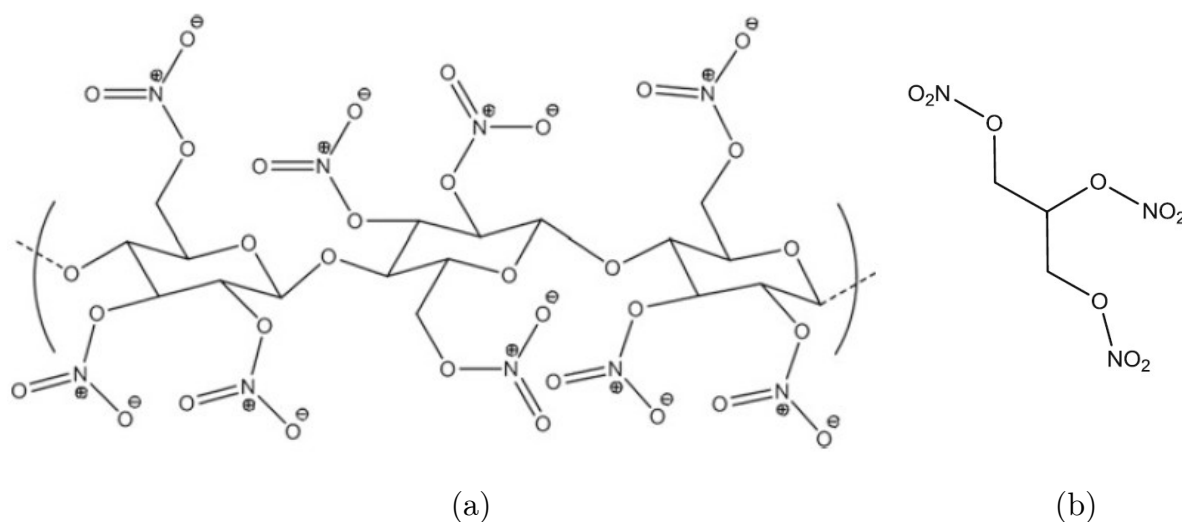


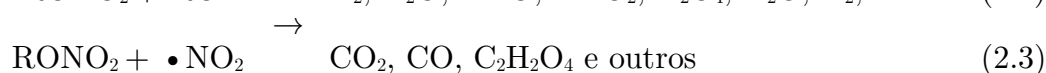
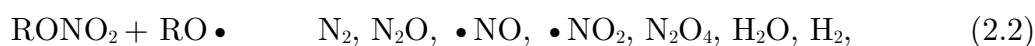
Figura 2.1: Estrutura química da (a) nitrocelulose e da (b) nitroglicerina (SHUKLA *et al.*, 2017)

A termólise ocorre como uma decomposição intrínseca do material e se inicia pela quebra homolítica da ligação  $O-NO_2$  devido à sua baixa energia de ligação. A reação

gera dois radicais, o óxido de nitrogênio e o radical alcoóxi correspondente (Eq. 2.1). (DE KLERK, 2015; TRACHE; TARCHOUN, 2018; VOGELSANGER, 2004)



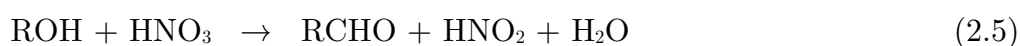
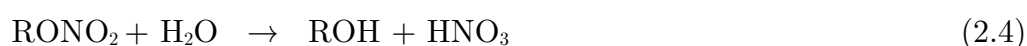
Esses radicais reagem consecutivamente com moléculas de éster de nitrato próximas e formam diferentes produtos de decomposição, como fragmentos carbônicos e produtos gasosos (Eqs. 2.2 e 2.3).



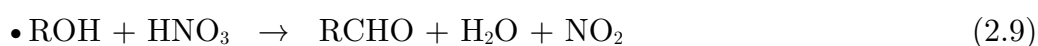
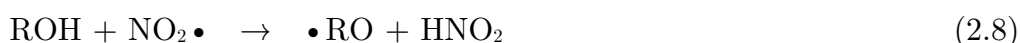
As reações de termólise e as reações secundárias são exotérmicas, levando a elevação na temperatura do material. Como consequência, ocorre a aceleração do processo de termólise, seguido de um aumento na concentração de radicais livres e nas reações secundárias. (TRACHE; TARCHOUN, 2018; VOGELSANGER, 2004)

A hidrólise é catalisada pela presença de umidade ou de ácidos residuais que não foram completamente removidos após a fabricação do propelente, ou por água e ácidos formados ao longo do processo de decomposição. As Eqs. 2.4 e 2.5 representam as reações de iniciação e as Eqs. 2.6 a 2.9, as reações de propagação.

Iniciação:



Propagação:



Além da hidrólise dos grupos nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), também se observa a hidrólise dos grupos nitritos ( $\text{NO}_2^-$ ), que apresenta menor energia de ativação e pode ser o mecanismo de decomposição predominante a baixas temperaturas. O processo é iniciado pela reação da nitroglicerina com  $\text{N}_2\text{O}_4$ , na qual os grupos nitratos são transformados em grupos nitritos, com posterior quebra da ligação O–NO. (ELBASUNEY *et al.*, 2018; MANELIS *et al.*, 2003; VOGELSANGER, 2004)

Os produtos de decomposição previamente formados nas reações das Eqs. 2.1 a 2.9 funcionam como catalisadores para termólise e hidrólise dos grupos ésteres de nitratos. Esse mecanismo de aceleração é chamado de decomposição autocatalítica. A decomposição primária via termólise é intrínseca do material e não pode ser evitada, mas a autocatálise pode ser desacelerada através da utilização de estabilizantes nos propelentes. Os estabilizantes são moléculas ricas em elétrons e reagem tanto com os óxidos de nitrogênio quanto com os ácidos formados, inibindo o processo catalítico. Os estabilizantes mais comumente utilizados nos propelentes são aminas aromáticas, como difenilamina (DPA) e 2-nitrodifenilamina (2-NDPA), e derivados da ureia como akardite-II, etil centralite (EC) e metil centralite (MC). (CHIN *et al.*, 2007; KIMURA, 1988; MANELIS *et al.*, 2003; TRACHE; TARCHOUN, 2018, 2019; VOGELSANGER, 2004)

Os produtos de decomposição que não reagirem com o estabilizante podem reagir com os grupos ésteres de nitratos, acarretando a redução da massa molar da nitrocelulose. As reações autocatalíticas geram calor e mais radicais, que serão responsáveis pela aceleração do envelhecimento do propelente. Caso a taxa de geração de calor se torne maior do que a taxa de transferência de calor para a vizinhança, pode ocorrer uma deflagração após um certo período de indução. No caso dos produtos gasosos, os mesmos também podem difundir para o exterior do grão propelente, dando origem ao aparecimento de vapores castanhos. A liberação de óxidos de nitrogênio e

outros produtos de decomposição como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO e N<sub>2</sub> acarretam perda de massa do propelente. (DRUET; ASSELIN, 1988; VOGELSANGER, 2004)

A fim de simular o envelhecimento natural em um tempo menor, os propelentes são frequentemente envelhecidos artificialmente em temperaturas mais altas do que a ambiente (JUDGE, 2003). Um dos métodos mais empregados no cálculo do tempo equivalente entre o envelhecimento acelerado e o envelhecimento natural dos propelentes é baseado na Regra de Van't Hoff (BOHN, 2009a, 2009b):

$$t_T[d] = t_E[a]F^{\frac{(T_T-T_E)}{\Delta T_F}} 365,25 \quad (2.10)$$

onde  $t_T$  é o tempo de teste, em dias;  $t_E$  é o tempo de envelhecimento natural, em anos;  $F$  é o fator de aceleração da reação;  $T_T$  é a temperatura de teste, em °C;  $T_E$  é a temperatura de envelhecimento natural, em °C;  $\Delta T_F$  é o intervalo de temperatura de  $F$ , usualmente adotado como 10 °C (BOHN, 2009a, 2009b). No caso, o tempo e a temperatura de teste se referem ao envelhecimento acelerado.

Para energias de ativação entre 80 e 120 kJ/mol e temperaturas de envelhecimento acelerado ( $T_T$ ) entre 20 e 90 °C,  $F$  apresenta valores em torno de 3, valor normalmente adotado para a reação de decomposição química de propelentes de base dupla por envelhecimento. Isso significa que um aumento de 10 °C na temperatura ( $\Delta T_F$ ) resulta em uma aceleração da reação de decomposição por um fator igual a 3 ( $F$ ). (BOHN, 2009a, 2009b).

### 2.1.1 ESTABILIDADE QUÍMICA

A microcalorimetria de fluxo de calor é uma técnica amplamente empregada para avaliação da estabilidade química de propelentes. A microcalorimetria permite avaliar

o calor total gerado pelas diferentes reações de degradação que ocorrem simultaneamente no propelente (DE KLERK, 2015). O resultado é apresentado em curvas de fluxo de calor, a partir das quais são calculados o fluxo de calor máximo ( $Q_{\max}$ ), o diâmetro de segurança e a redução do valor calorífico. As normas STANAG 4582, no âmbito da Organização do Tratado do Atlântico Norte (OTAN), e NEB/T M-255, no âmbito do Exército Brasileiro, normatizam o procedimento de determinação da estabilidade química de propelentes à base de NC por microcalorimetria (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007; NATO, 2004a).

Na STANAG 4582, os ensaios de microcalorimetria podem ser realizados entre 60 e 90 °C e apresentam diferentes durações de acordo com a temperatura escolhida. Se o valor limite de  $Q_{\max}$  não for ultrapassado, o propelente é classificado como quimicamente estável por no mínimo dez anos de armazenamento à 25 °C. Para o teste realizado à 85 °C,  $Q_{\max}$  deve ser menor que 201  $\mu\text{W/g}$  (NATO, 2004a). A norma NEB/T M-255 padroniza a temperatura de 85 °C para a realização do teste e também estabelece 201  $\mu\text{W/g}$  como valor limite para  $Q_{\max}$  (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007).

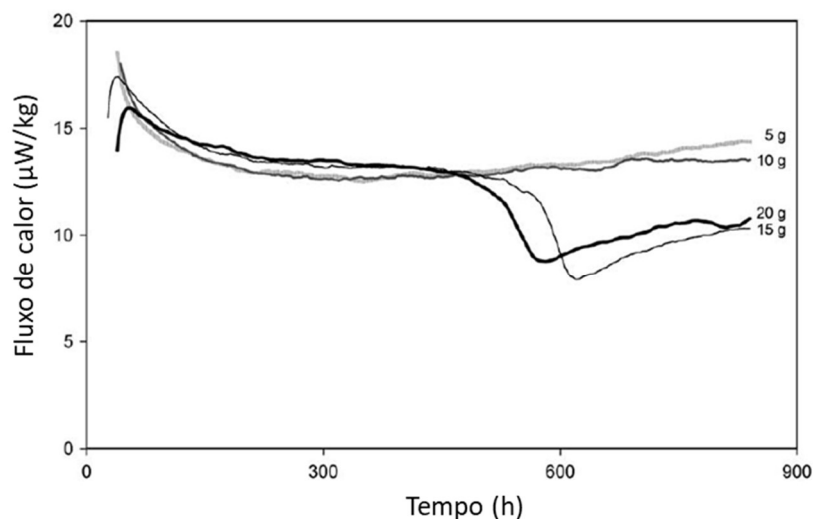
O diâmetro de segurança ( $D_{344}$ ) refere-se ao diâmetro máximo de um cilindro preenchido com propelente para o qual não ocorre autoignição. Quando um propelente é armazenado, não ocorrerá autoignição desde que haja equilíbrio entre a geração e a transferência de calor para o ambiente. Esse equilíbrio depende, dentre outros fatores, da resistência encontrada pelo fluxo de calor no caminho para o ambiente, que é função das dimensões do propelente. A partir de um determinado diâmetro, a transferência de calor é desfavorecida e a temperatura do propelente continua a subir, resultando em sua autoignição (DE KLERK; BOERS, 2003). Uma consequência importante é que  $D_{344}$  não pode ser inferior ao calibre da munição (DE KLERK, 2015). A norma NEB/T M-255 estabelece o prazo para segundo teste de propelentes BD em função do valor de  $D_{344}$  e do tempo de fabricação ( $T_f$ ) (Tabela 2.1) (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007).

Tabela 2.1: Prazo para segundo teste de propelentes BD (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007)

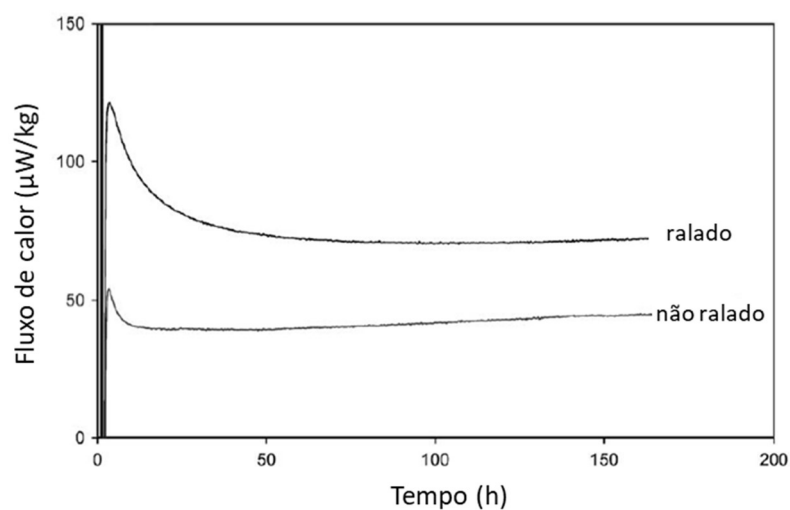
	Prazo (anos)				
	$D_{344} < 10$ cm	$10 \leq D_{344} < 20$ cm	$20 \leq D_{344} < 40$ cm	$40 \leq D_{344} < 60$ cm	$D_{344} \geq 60$ cm
$T_f \leq 20$ anos	Destruir	2	4	6	8
$20 \leq T_f < 40$ anos	Destruir	1	3	5	8
$T_f \geq 40$ anos	Destruir	1	2	3	4

A redução do valor calorífico ( $\Delta Q$ ) é utilizada para avaliar alterações na performance do propelente ao longo do tempo.  $\Delta Q$  é resultado da decomposição exotérmica do propelente durante o período de armazenamento e seu valor aceitável depende da aplicação do propelente (DE KLERK; BOERS, 2003). A norma NEB/T M-255 estabelece que  $\Delta Q$  deverá ser menor que 2,5% para propelentes de base dupla. Caso o propelente apresente  $\Delta Q > 2,5\%$ , deverá ser submetido a testes adicionais (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007).

Cabe incluir que os resultados de microcalorimetria dependem do volume de enchimento do recipiente de teste e da área superficial da amostra nos ensaios. A Figura 2.2 ilustra resultados de microcalorimetria para o propelente BD KB 7306 utilizando diferentes condições. A presença de oxigênio aumenta a geração de calor, pois facilita a conversão de NO em NO<sub>2</sub>, que é responsável por catalisar a decomposição do propelente. Na Figura 2.2a, é possível perceber que quanto menor a massa de propelente e, por conseguinte, menor o volume de enchimento, maior os valores de  $Q_{\max}$ , pois tem-se mais oxigênio disponível. Além disso, a Figura 2.2b mostra que os valores de fluxo de calor são consideravelmente mais elevados para a amostra de propelente ralada do que não ralada. A maior área superficial da amostra permite que o oxigênio reaja mais rapidamente. (DE KLERK; BOERS, 2003).



(a)



(b)

Figura 2.2: Curvas de fluxo de calor para diferentes (a) volumes de enchimento;  
 (b) áreas superficiais para o propelente BD KB 7306  
 (Adaptado de DE KLERK; BOERS, 2003)

As amostras BD2016 e BD1999 utilizadas na presente dissertação também foram analisadas em HFC por BRIONES (2017). A Figura 2.3 apresenta os resultados dos ensaios de microcalorimetria realizados à 85°C e em ar atmosférico para essas e outras duas amostras, fabricadas em 2008 (BD2008) e 2002 (BD2002). A Tabela 2.2 apresenta um resumo dos resultados obtidos.



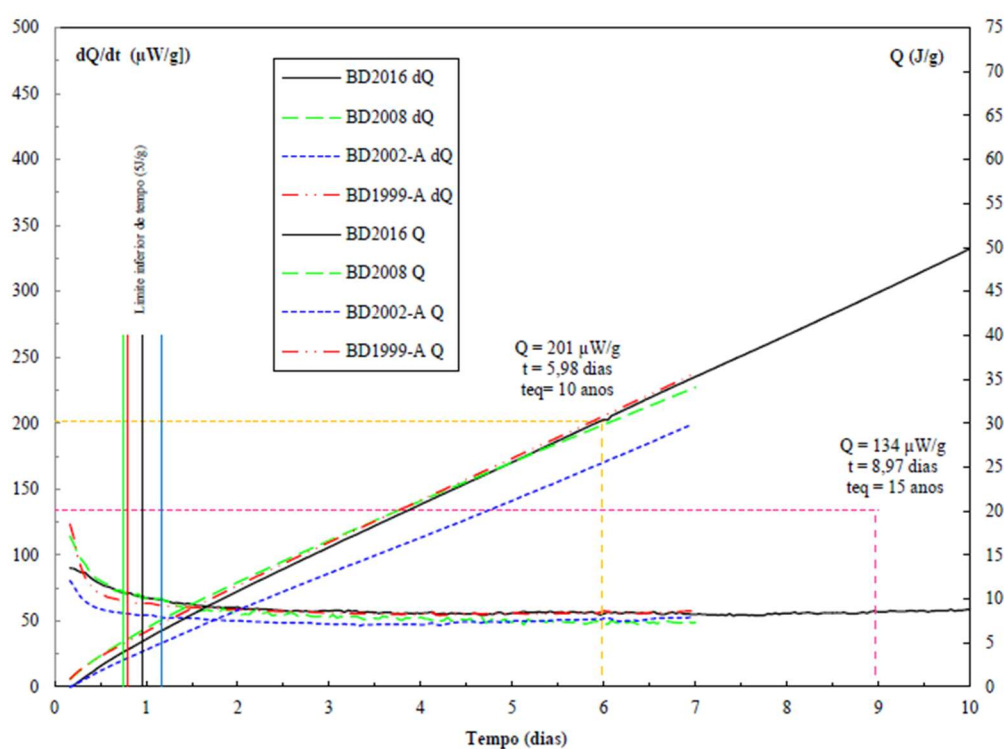


Figura 2.3: Ensaio de microcalorimetria para as amostras BD2016, BD2008, BD2002 e BD1999 (BRIONES, 2017)

Tabela 2.2: Resumo dos resultados obtidos por BRIONES (2017)

Amostra	Tempo de Armazenamento (anos)	Valor calorífico (J/g)	$Q_{\max}$ ( $\mu W/g$ )	$D_{344}$ (cm)	$\Delta Q$ (%)
BD2016	0	3.839,5	68,9	77	0,79
BD2008	8	3.789,9	72,0	75	0,79
BD2002	14	3.865,5	53,7	74	0,69
BD1999	17	3.887,9	68,7	63	0,85

No início de cada ensaio, costuma-se observar uma alta geração de calor. Após o consumo de oxigênio, o fluxo de calor reduz a um nível mais baixo e se mantém aproximadamente constante até o final do ensaio (BOHN, 2018). Pelo critério de fluxo de calor, todas as amostras de propelentes foram classificadas como quimicamente estáveis por no mínimo dez anos de armazenamento à 25 °C, pois apresentaram valores de  $Q_{\max}$  inferiores à 201  $\mu W/g$ , segundo critério estabelecido pela norma STANAG 4582. As amostras também foram consideradas estáveis pelo critério de diâmetro de segurança, pois os valores de  $D_{344}$  variaram entre 77 e 63 cm, muito superiores ao

diâmetro do grão propelente, de 7 cm. Além disso, as amostras apresentaram valores de  $\Delta Q$  inferiores à 2,5 %, conforme recomendado pela norma NEB/T M-255 (BRIONES, 2017; EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007; NATO, 2004a).

### 2.1.2 MASSA MOLAR DA NC

Um parâmetro essencial para determinação das propriedades mecânicas de polímeros é a sua massa molar média. Em propelentes de base dupla, a quebra das cadeias de NC reduz a resistência mecânica dos grãos propelentes, o que leva o monitoramento da degradação da NC ao longo do envelhecimento a ser altamente recomendado (BOHN, 2018; BOHN *et al.*, 2012). A norma STANAG 4178 estabelece o procedimento para avaliação da distribuição de massa molar da NC por GPC. A distribuição de massa molar é caracterizada pela massa molar média numérica ( $M_n$ ), massa molar média ponderal ( $M_w$ ) e massa molar média z ( $M_z$ ).  $M_n$  é sensível à fração com baixa massa molar (Eq. 2.11),  $M_w$  é sensível à fração com massa molar média (Eq. 2.12) e  $M_z$  é sensível à fração com alta massa molar (Eq. 2.13) (NATO, 2009). A polidispersão ( $D$ ) é a relação entre  $M_w$  e  $M_n$  (Eq. 2.14). Quanto mais variados forem os tamanhos das moléculas, maior será a polidispersão.

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.11)$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.12)$$

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (2.13)$$

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.14)$$

A Figura 2.4 compara a distribuição de massas molares de cinco propelentes de base dupla diferentes. As amostras BD1999, BD2002, BD2008 e BD2016 foram nomeadas de acordo com os anos de fabricação, sendo as amostras BD1999 e BD2016 as mesmas utilizadas no presente trabalho. Os propelentes apresentam distribuição de massa molares similares, mas separadas em dois grupos de acordo com a origem dos propelentes. As amostras BD1999 e BD2002 foram produzidas pelo mesmo fabricante, enquanto as amostras BD2008 e BD2016 foram produzidas por outro fabricante. Analisando separadamente os dois grupos, é possível perceber o deslocamento das distribuições na direção das menores massas molares com o aumento do tempo de fabricação, devido à quebra das cadeias de NC. (BOHN, 2018)

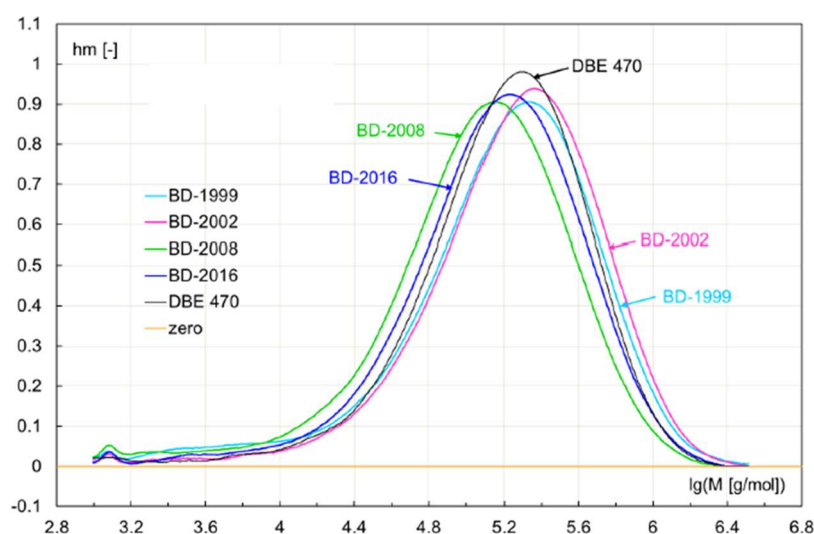


Figura 2.4: Distribuição de massas molares de cinco propelentes BD (BOHN, 2018)

A Figura 2.5 apresenta a distribuição de massas molares da amostra BD2016 não envelhecida e envelhecida à 80 °C por 25 dias, tanto em argônio quanto em ar. Ao longo do envelhecimento artificial, também houve o deslocamento das distribuições na direção das menores massas molares. A atmosfera usada no envelhecimento não apresentou influência na degradação de massa molar da NC.

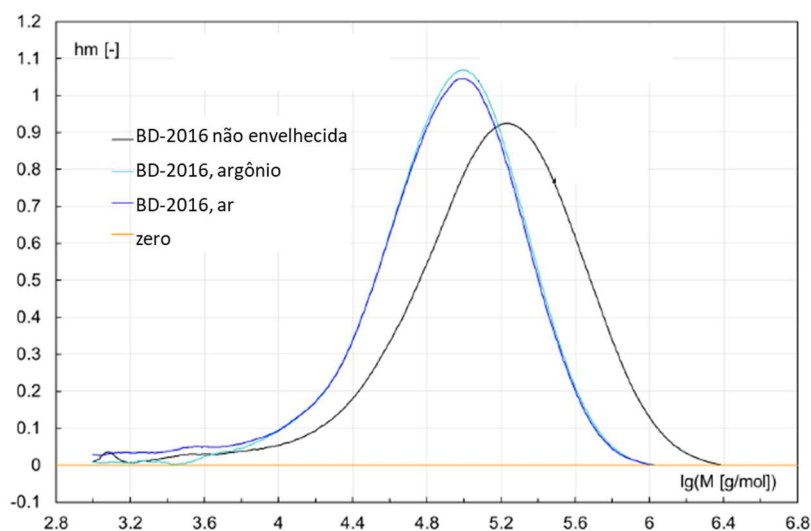


Figura 2.5: Distribuição de massas molares para o envelhecimento artificial (Adaptado de BOHN, 2018).

## 2.2 DEGRADAÇÃO FÍSICA DO PROPELENTE

A degradação física pode ser ocasionada pela migração e evaporação de plastificantes, o que pode comprometer a vida útil dos propelentes de base dupla (CHELOUCHE *et al.*, 2020; TRACHE; KHIMECHE, 2013). Como a NG forma ligações fracas com a nitrocelulose, a NG é móvel e pode migrar facilmente até a superfície do grão de propelente (BOBIĆ *et al.*, 2017). A taxa de evaporação da NG depende da estrutura polimérica da NC e da área superficial do propelente. Quanto mais densa e fechada a estrutura polimérica da NC, maior o aprisionamento físico do plastificante e mais difícil para a NG migrar, atingir a superfície do propelente e evaporar. Ao longo do envelhecimento dos propelentes, ocorrem quebras de ligações cruzadas pelas reações de hidrólise, o que facilita a migração do plastificante. Além disso, quanto maior a área superficial do propelente, maior a quantidade de plastificante na superfície e, conseqüentemente, maior a sua taxa de evaporação. (TOMPA, 1980)

SUČESKA *et al.* (2010) estudaram a cinética e a entalpia de evaporação da NG de propelentes BD por termogravimetria isotérmica. A Figura 2.6 apresenta a curva não

isotérmica de um propelente BD (com 27% de NG) e de um propelente BS (com 98,5% de NC). No caso do propelente BS ocorre uma perda de massa acima de 150 °C, enquanto para o propelente BD é observada uma perda de massa acima de 70 °C. Foi demonstrado através de um ensaio não isotérmico em DSC que não existem processos exotérmicos para a NC e para os propelentes BD abaixo de 140 °C. Portanto, a evaporação da NG pode ser completamente separada da decomposição da NC e da NG se as temperaturas dos experimentos isotérmicos forem inferiores às temperaturas de decomposição. Para não haver decomposição dos propelentes, os experimentos foram conduzidos abaixo de 100 °C. O método de evaporação descrito por SUĆESKA *et al.* (2010) foi utilizado em TRACHE & KHIMECHE (2013) e MUŠANIĆ & SUĆESKA (2009) para determinar o conteúdo de NG ao longo do envelhecimento. (SUĆESKA; MUŠANIĆ; HOURA, 2010)

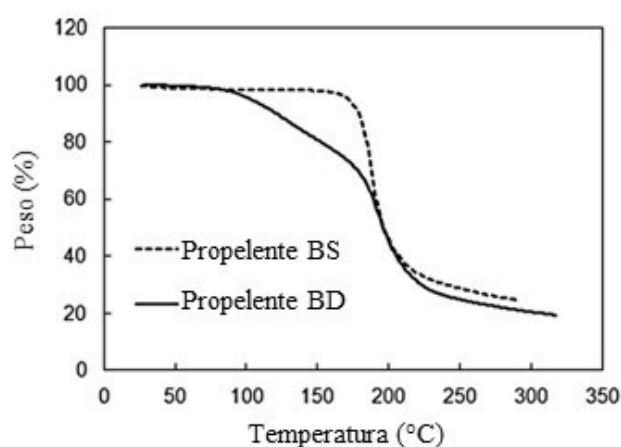


Figura 2.6: Curvas obtidas em TGA para os propelentes BS e BD  
(Adaptado de SUĆESKA; MUŠANIĆ; HOURA, 2010)

TRACHE & KHIMECHE (2013) analisaram três propelentes BD (com 52% de NC e 30% de NG): BD1, não envelhecido; BD2, envelhecido naturalmente por 15 anos e BD3, envelhecido naturalmente por 25 anos, todos posteriormente envelhecidos artificialmente a 65,5 °C por até 120 dias. O teor de NG nas amostras foi determinado em ensaios em TGA realizados a 90 °C por 400 min. Ao longo do envelhecimento das

amostras, foi observada a redução no teor de NG (Figura 2.7a), no  $E'$  a 25 °C (Figura 2.7b) e na  $T_g$  (Figura 2.7c). Os autores atribuíram a redução no  $E'$  e na  $T_g$  à redução da massa molar da NC devido à quebra de cadeias, porém não foram apresentados resultados de GPC no artigo. (TRACHE; KHIMECHE, 2013)

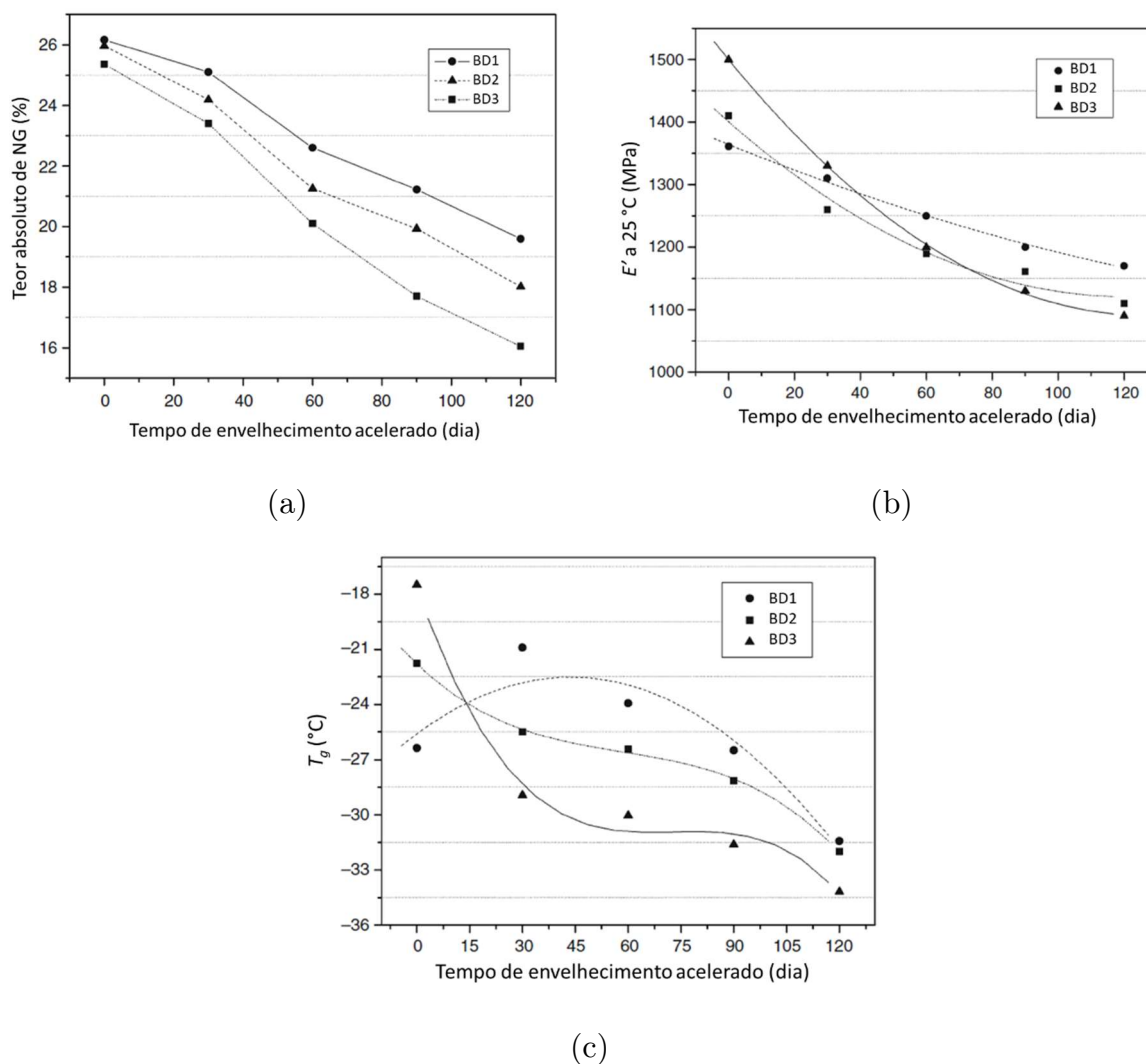


Figura 2.7: Propriedades medidas ao longo do envelhecimento (a) Teor absoluto de NG; (b)  $E'$  a 25 °C; (c)  $T_g$  (Adaptado de TRACHE; KHIMECHE, 2013)

MUŠANIĆ & SUČESKA (2009) analisaram propelentes BD (com 54% de NC e 35% de NG) envelhecidos artificialmente à 90 °C por diferentes tempos. Foram realizadas análises termogravimétricas isotérmicas em TGA a 100 °C por 400 minutos.

Ao longo do envelhecimento das amostras, houve redução na perda de massa medida em TGA (Figura 2.8a), aumento no  $E'$  a 25 °C (Figura 2.8b) e aumento seguido de queda na  $T_g$  (Figura 2.8c). Os autores atribuíram a redução na perda de massa observada no TGA à redução no teor de NG com o envelhecimento. O aumento do  $E'$  foi associado à redução na flexibilidade das cadeias de NC. O aumento seguido de queda na  $T_g$  foi explicado pelo fato da evaporação da NG ser o mecanismo de degradação dominante no estágio inicial de envelhecimento e a quebra das cadeias de NC ser dominante em um estágio posterior de envelhecimento. A perda de NG reduz a flexibilidade das cadeias de NC e aumenta a  $T_g$ , enquanto a quebra das cadeias de NC aumenta a flexibilidade das cadeias de NC e reduz a  $T_g$ . (MUŠANIĆ; SUČESKA, 2009)

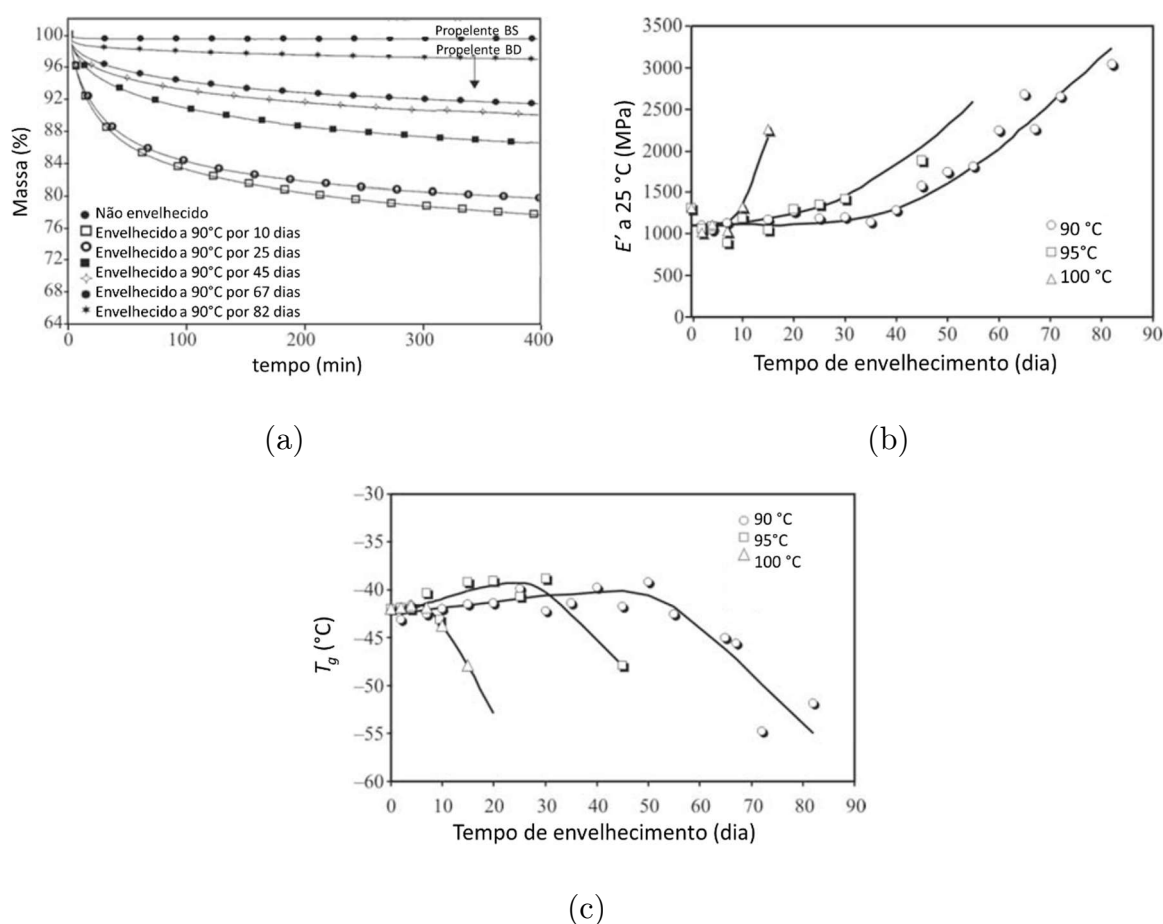


Figura 2.8: Propriedades medidas ao longo do envelhecimento (a) Massa no TGA; (b)  $E'$  a 25 °C; (c)  $T_g$  (Adaptado de MUŠANIĆ; SUČESKA, 2009)

### 2.3 DEGRADAÇÃO MECÂNICA DO PROPELENTE

A vida útil de propelentes para motores-foguete depende principalmente das suas propriedades mecânicas, das suas características ao longo do envelhecimento, do projeto do grão e das condições ambientais a que o material é submetido durante sua operação. Um aumento na superfície de queima do grão devido à formação de rachaduras e vazios pode resultar no mau funcionamento do motor-foguete, ou até mesmo na sua explosão. (HERDER; WETERINGS; DE KLERK, 2003; MUŠANIĆ; SUĆESKA, 2009)

Em geral, a avaliação da segurança e confiabilidade dos motores-foguete é realizada pela análise da integridade estrutural do grão de propelente, seja para propelente de base dupla ou compósito. Esse processo inclui a condução de experimentos mecânicos e o desenvolvimento de um modelo para previsão do comportamento do grão ao longo da sua vida útil. Os foguetes são armazenados por longos períodos e são submetidos a diferentes cargas quando transportados ou manuseados. Por meio da análise estrutural, é possível verificar a resposta do grão propelente a essas diferentes cargas e prever potenciais modos de falha. (NATO, 1997; SUN *et al.*, 2015)

As normas *Standardization Agreement* (STANAG), utilizadas por países membros da Organização do Tratado do Atlântico Norte (OTAN), padronizam os procedimentos para medição de algumas propriedades mecânicas dos materiais energéticos. A STANAG 4443 trata de ensaios de compressão, a STANAG 4506 aborda ensaios de tração e a STANAG 4507 refere-se a ensaios de relaxamento. Os ensaios mecânicos convencionais são realizados em máquinas de ensaio universal, porém os mesmos demandam uma grande quantidade de material, que nem sempre se encontra disponível e implica custos elevados (HUSBAND, 1992; NATO, 1998, 2000, 2004b). Alternativamente, podem ser usados equipamentos analíticos, como o analisador termomecânico (TMA), que possibilitam a utilização de corpos de prova menores e podem ser cortados diretamente dos motores-foguete. Os equipamentos analíticos



também são mais sensíveis e mais rápidos, além de permitirem que as amostras sejam repetidamente testadas sob baixas deformações. (HERDER; WETERINGS; DE KLERK, 2003; HUSBAND, 1992)

### 2.3.1 ENSAIO DE MÓDULO ELÁSTICO

A deformação elástica é aquela em que a tensão e a deformação são proporcionais, sendo a constante de proporcionalidade conhecida como módulo elástico ou módulo de Young ( $E$ ). Nesse caso, o gráfico tensão versus deformação resulta em uma reta e a sua inclinação corresponde ao módulo elástico. (CALLISTER; RETHWISCH, 2003; CHARTOFF; MENCZEL; DILLMAN, 2009)

De acordo com a Lei de Hooke,

$$\sigma = E \varepsilon \quad (2.11)$$

sendo  $\sigma$  a tensão e  $\varepsilon$  a deformação, calculadas por

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (2.12)$$

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2.13)$$

sendo  $F$  a força aplicada,  $A_0$  a área da seção transversal inicial,  $L$  o comprimento e  $L_0$  o comprimento inicial (CHARTOFF; MENCZEL; DILLMAN, 2009).

Conforme apresentado na Figura 2.9, a maioria dos materiais apresenta comportamento elástico apenas para pequenas deformações, sendo observado um desvio da linearidade para deformações maiores (CHARTOFF; MENCZEL; DILLMAN, 2009).

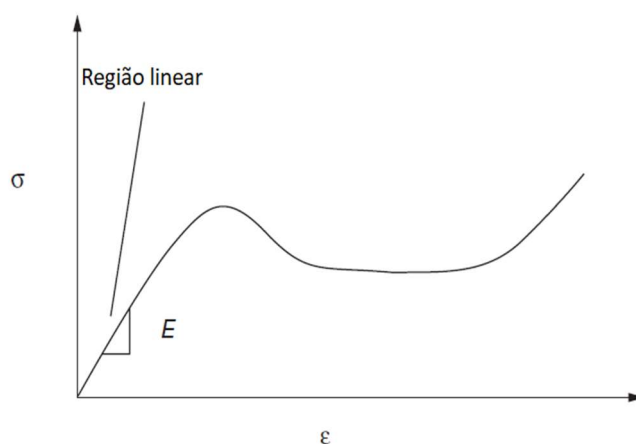


Figura 2.9: Gráfico tensão versus deformação e indicação do  $E$  na região linear  
(Adaptado de CHARTOFF; MENCZEL; DILLMAN, 2009)

O módulo reflete a rigidez do material ou a sua resistência à deformação elástica. Quanto maior o módulo, mais rígido é o material e maior a sua resistência à deformação. O comportamento elástico pode ser observado pela aplicação de uma força  $e$ , para baixos níveis de tensão, os ensaios de tração e de compressão costumam resultar no mesmo valor de módulo elástico. Os polímeros, em geral, apresentam valores de módulos menores do que metais e cerâmicas, entre 0,007 e 4 GPa. (CALLISTER; RETHWISCH, 2003) O módulo de elasticidade varia de acordo com o tipo de propelente; parâmetros como idade e umidade também costumam afetar o módulo (GONDOUIN, 1992).

A deformação elástica resulta em pequenas alterações no espaçamento entre átomos e nas suas ligações. Como consequência, a magnitude do módulo de elasticidade é uma medida da resistência à separação de átomos adjacentes, ou seja, das forças de ligação interatômicas. Quanto maior a resistência à deformação, menor será a deformação que resultará da aplicação da respectiva força e maior será o módulo elástico. Além disso, para a maioria dos materiais, o módulo elástico diminui com o aumento da temperatura. (CALLISTER; RETHWISCH, 2003)

SUČESKA *et al.* (2010) avaliaram o módulo de Young para propelentes de base dupla envelhecidos naturalmente por até 35 anos. Apesar das propriedades mecânicas

originais dos propelentes serem desconhecidas, considerou-se que as alterações causadas pelo envelhecimento natural foram mais pronunciadas do que os erros provenientes das diferenças nas propriedades originais. Os resultados foram obtidos em ensaios de tração em máquina convencional de ensaio de tração (Figura 2.10a) e em ensaios de compressão em pêndulo *Charpy* (Figura 2.10b), realizados nas temperaturas de 23 e 50 °C. Cabe destacar que os resultados apresentaram alta dispersão para os ensaios realizados à 23°C. No ensaio de tração à 23 °C, o módulo de Young aumentou com o envelhecimento, com valor igual a 0,94 GPa para o propelente fabricado em 1990 e 1,34 GPa para o propelente fabricado em 1973. No ensaio de compressão à 23 °C, o módulo de Young permaneceu aproximadamente constante ao longo do envelhecimento, com valor em torno de 0,32 GPa. (SUĆESKA; MUŠANIĆ; FIAMENGO, 2010)

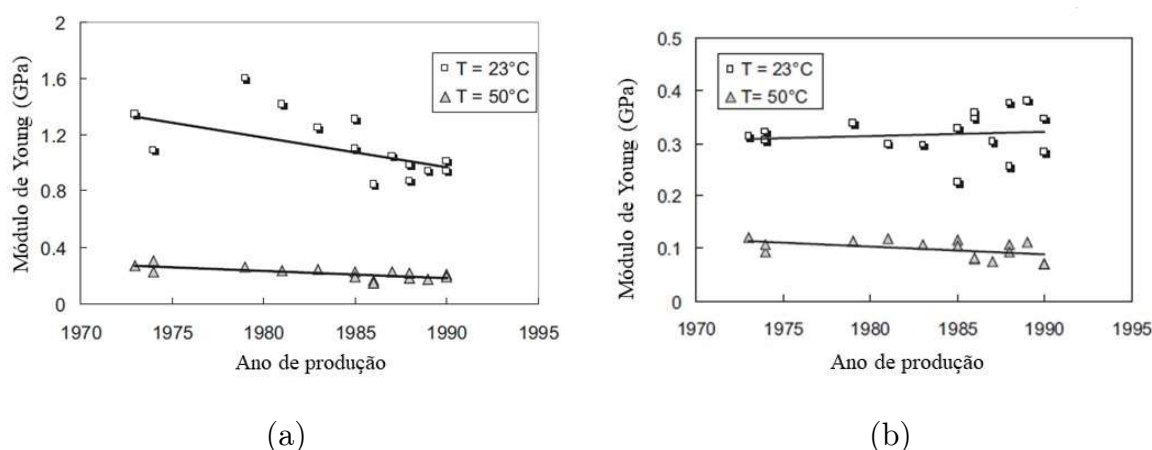


Figura 2.10: Módulos de Young para os ensaios de (a) tração; (b) compressão (Adaptado de SUĆESKA; MUŠANIĆ; FIAMENGO, 2010)

GAZONAS (1991) avaliou o módulo elástico do propelente JA2 (59% de NC e 15% de NG) para diferentes taxas de deformação (Tabela 2.3). Os ensaios foram realizados em máquina servo-hidráulica no modo de compressão à pressão e temperatura ambientes, respectivamente, 0,1 MPa e 22 °C. Os resultados mostraram o aumento do módulo de compressão em função da taxa de deformação.

Tabela 2.3: Módulos elásticos obtidos para diferentes taxas de deformação (GAZONAS, 1991)

Taxa de Deformação ( $s^{-1}$ )	Módulo Elástico (GPa)
0,01	$0,19 \pm 0,03$
1	$0,41 \pm 0,11$
100	$0,77 \pm 0,19$
200	$0,77 \pm 0,08$
250	$0,79 \pm 0,09$

HOWARD *et al.* (2015) também avaliaram o módulo elástico do propelente JA2 em máquina servo-hidráulica no modo de compressão (Figura 2.11). O módulo elástico foi calculado pela inclinação da reta na porção inicial do gráfico. Foi obtido um valor de módulo de Young igual a 0,56 GPa para o ensaio realizado a 20 °C com taxa de deformação igual à 100  $s^{-1}$ . (HOWARD; LEADORE; NEWBERRY, 2015)

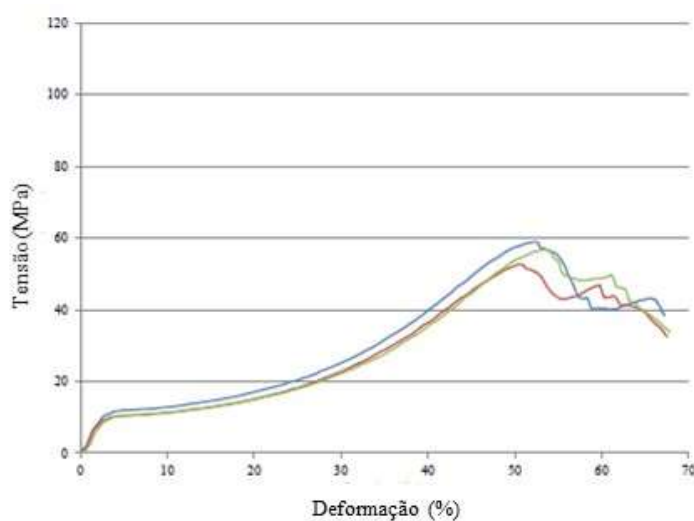


Figura 2.11: Curva de tensão versus deformação em triplicata (Adaptado de HOWARD; LEADORE; NEWBERRY, 2015)

Alguns valores reportados na literatura para o módulo de Young dos propelentes de base dupla variam bastante entre si. ZALEWSKI & WOLSZAKIEWICZ (2011) reportaram valores de módulo de 0,08 GPa para o propelente Bazalt2a (58% de NC e 37% de NG) e de 0,07 GPa para o propelente Agat (55% de NC e 33% de NG), ambos

a 21 °C para a taxa de deformação de 0,0185 s<sup>-1</sup>. Foi avaliada a influência da temperatura (Figura 2.12) e da taxa de deformação (Figura 2.13) no módulo elástico. Os ensaios foram realizados em máquina de ensaio de tração. Quanto maior a temperatura, menor o valor de módulo apresentado pelo propelente Bazalt2a. Por outro lado, não foi possível identificar uma influência da taxa de deformação nos valores de módulo do propelente Agat. (ZALEWSKI; WOLSZAKIEWICZ, 2011)

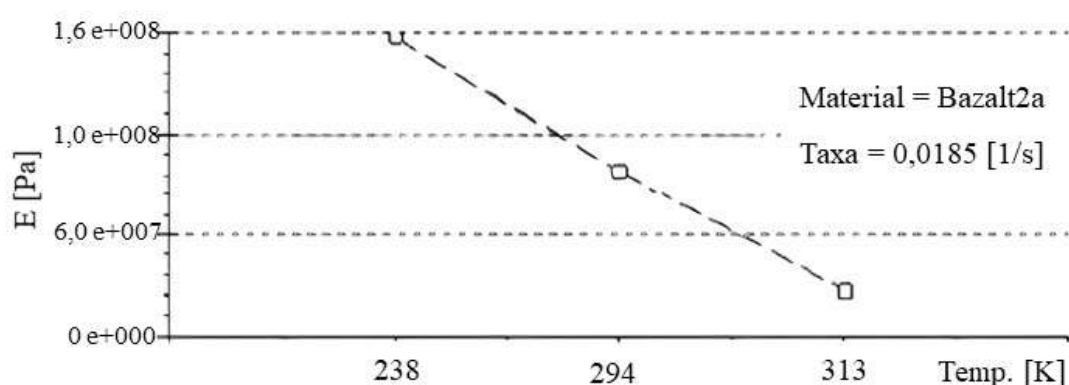


Figura 2.12: Influência da temperatura no  $E$  para o propelente Bazalt2a (Adaptado de ZALEWSKI; WOLSZAKIEWICZ, 2011)

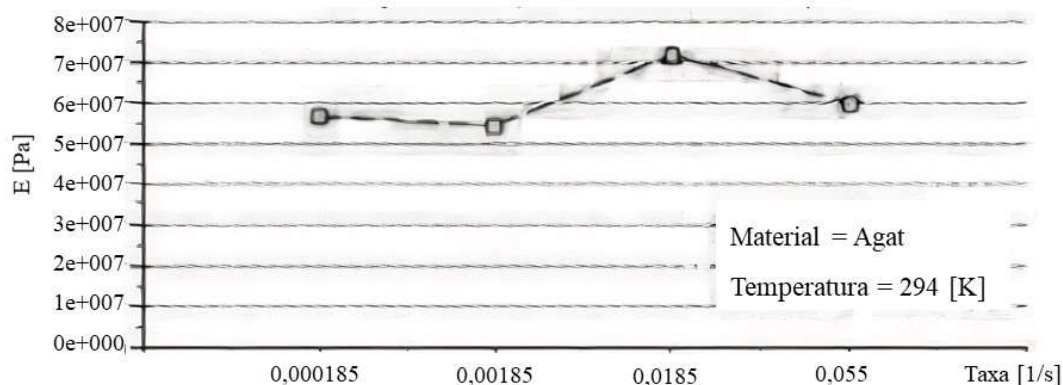


Figura 2.13: Influência da taxa de deformação no  $E$  para o propelente Agat (Adaptado de ZALEWSKI; WOLSZAKIEWICZ, 2011)

### 2.3.2 ENSAIO DE RELAXAMENTO

O comportamento viscoelástico dos polímeros é dependente do tempo e da temperatura. Diferentes técnicas podem ser utilizadas na caracterização desse

comportamento, sendo o ensaio de relaxamento de tensão uma das opções. Nesse teste, um corpo de prova é inicialmente deformado rapidamente até um nível pré-determinado e a tensão necessária para manter essa deformação é medida em função do tempo. A tensão diminui ao longo do tempo devido aos processos de relaxamento que ocorrem no polímero. (CALLISTER; RETHWISCH, 2003) Define-se, então, o módulo de relaxamento,  $E_R(t)$ , como

$$E_R(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (2.14)$$

onde  $\sigma(t)$  é a tensão medida ao longo do tempo e  $\varepsilon_0$  é a deformação inicial, que é mantida constante.

Como exemplo, a figura a seguir apresenta uma curva obtida em um ensaio de relaxamento de tensão isotérmico. O módulo de relaxamento é uma função da temperatura, portanto, uma caracterização mais completa deve englobar ensaios isotérmicos de relaxamento ao longo de uma faixa de temperatura, para subsequente construção de uma curva mestra (CALLISTER; RETHWISCH, 2003). A curva mestra é obtida pelo deslocamento das curvas isotérmicas ao longo do eixo horizontal e pela sobreposição delas em regiões de módulos coincidentes (TAINSTRUMENTS, 2021).

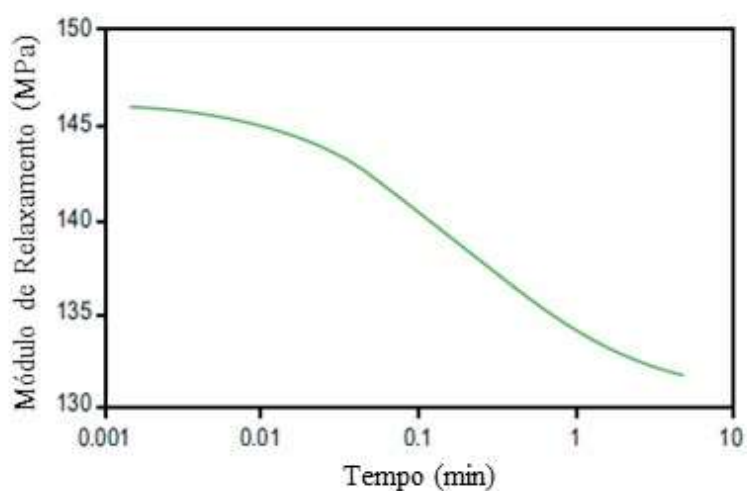


Figura 2.14: Exemplo de curva de ensaio de relaxamento de tensão (Adaptado de TA INSTRUMENTS, 2018)

As causas do relaxamento podem ser física ou química, e ambos os processos podem ocorrer simultaneamente. O relaxamento físico está relacionado com a reorientação da cadeia polimérica e depende da sua mobilidade. O relaxamento químico está associado a modificações na estrutura química do material, ocasionadas por reações de oxidação ou por quebra das cadeias poliméricas, por exemplo. (RONAN *et al.*, 2007)

LIEB e LEADORE (1993) realizaram ensaios de relaxamento em máquina servo-hidráulica com o propelente JA2 (59% de NC e 15% de NG). Os ensaios foram realizados à  $-40$ ,  $-20$ ,  $0$ ,  $20$  e  $50$  °C (Figura 2.15) até uma deformação média de 5% com taxa de deformação de  $1 \text{ s}^{-1}$ . Foram obtidas cinco curvas de módulo de relaxamento versus tempo para cada temperatura, a partir das quais foi calculada a curva média. A Figura 2.16 apresenta as curvas referentes aos ensaios à  $0$  °C e ilustra a dispersão típica dos resultados obtidos. Os autores atribuíram a maior fonte de incerteza ao erro na medição da deformação e destacaram que pequenos erros causam grandes diferenças em baixas deformações, conforme as adotadas. (LIEB; LEADORE, 1993)

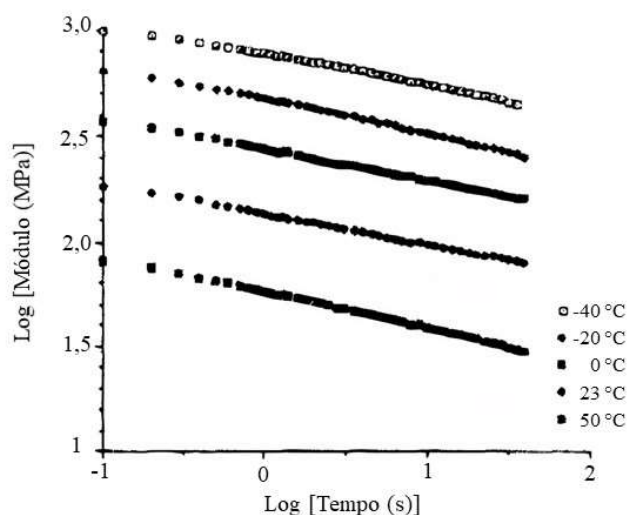


Figura 2.15: Log do módulo de relaxamento versus log do tempo (Adaptado de LIEB; LEADORE, 1993)

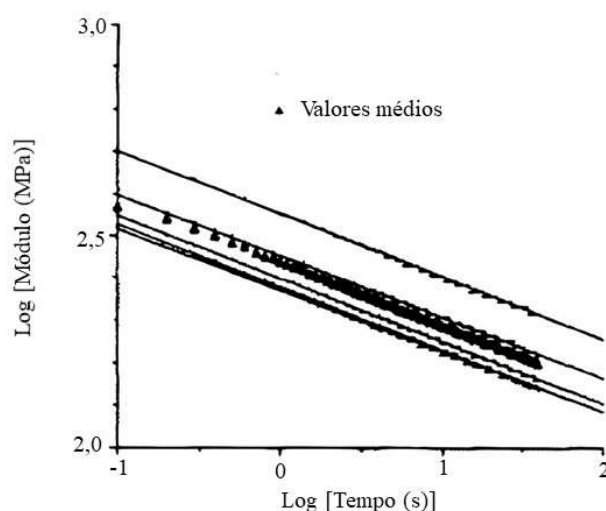


Figura 2.16: Curvas de relaxamento à 0 °C (Adaptado de LIEB; LEADORE, 1993)

Devido à indisponibilidade de outros estudos de relaxamento com propelentes de base dupla, em seguida, são apresentados estudos realizados com propelentes compósitos. MILLER *et al.* (2017) comparou os resultados de módulos de relaxamento obtidos pelo método de tração uniaxial convencional (Figura 2.17) e por DMA (Figura 2.18). Os ensaios foram realizados com propelente compósito à -30, -15, 0, 20 e 60 °C, em triplicata para cada temperatura. Os resultados obtidos por ambos os métodos foram similares, mas a utilização do DMA permitiu a utilização de uma menor quantidade de material e a redução da variabilidade dos resultados. (MILLER; WOJNAR; LOUKE, 2017)

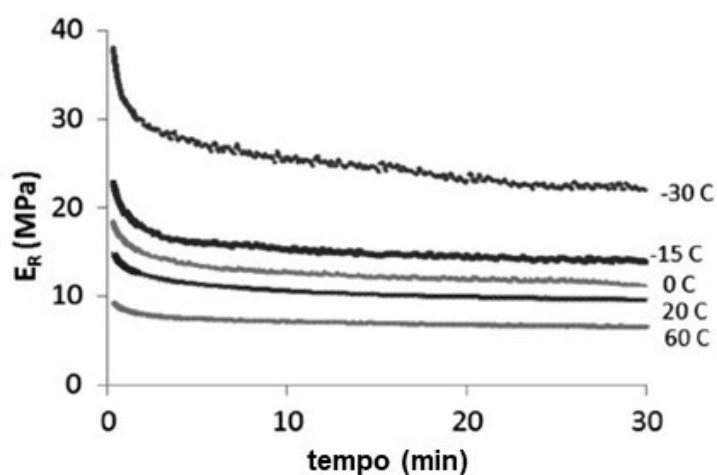


Figura 2.17: Curvas de relaxamento obtidas pelo método de tração uniaxial convencional (Adaptado de MILLER; WOJNAR; LOUKE, 2017)



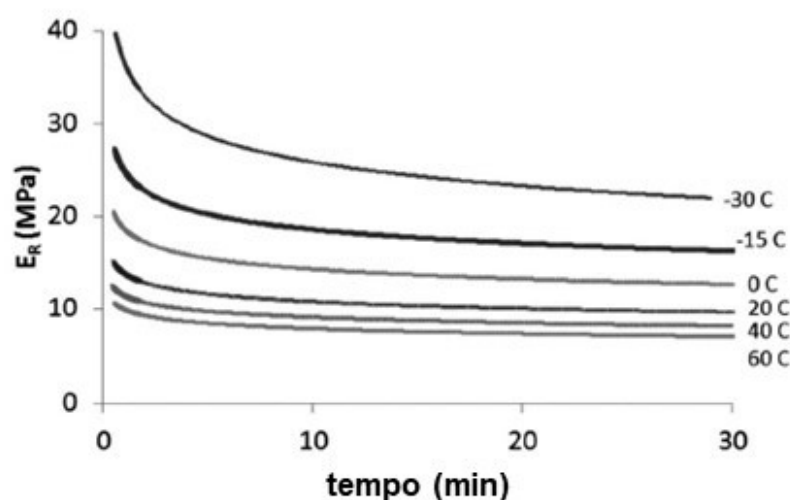


Figura 2.18: Curvas de relaxamento obtidas por DMA  
(Adaptado de MILLER; WOJNAR; LOUKE, 2017)

O método desenvolvido por MILLER *et al.* (2017), WOJNAR *et al.* (2019) permitiu avaliar o efeito do envelhecimento no relaxamento de um propelente compósito (WOJNAR; MILLER; GHIASSI, 2019). O material foi envelhecido artificialmente a 60 °C por períodos entre uma e oito semanas, equivalente a até seis anos de envelhecimento natural. Não foram apresentadas as curvas de relaxamento para cada temperatura, mas apenas as curvas mestras referentes a cada tempo de envelhecimento (Figura 2.19). Essas curvas mestras são utilizadas como entrada em simulações de elementos finitos para análise estrutural dos grãos propelentes. Em suma, é escolhida uma temperatura de referência ( $T_r$ ) e as curvas das demais temperaturas são deslocadas horizontalmente em relação à  $T_r$  por um fator de deslocamento  $a_T$ .

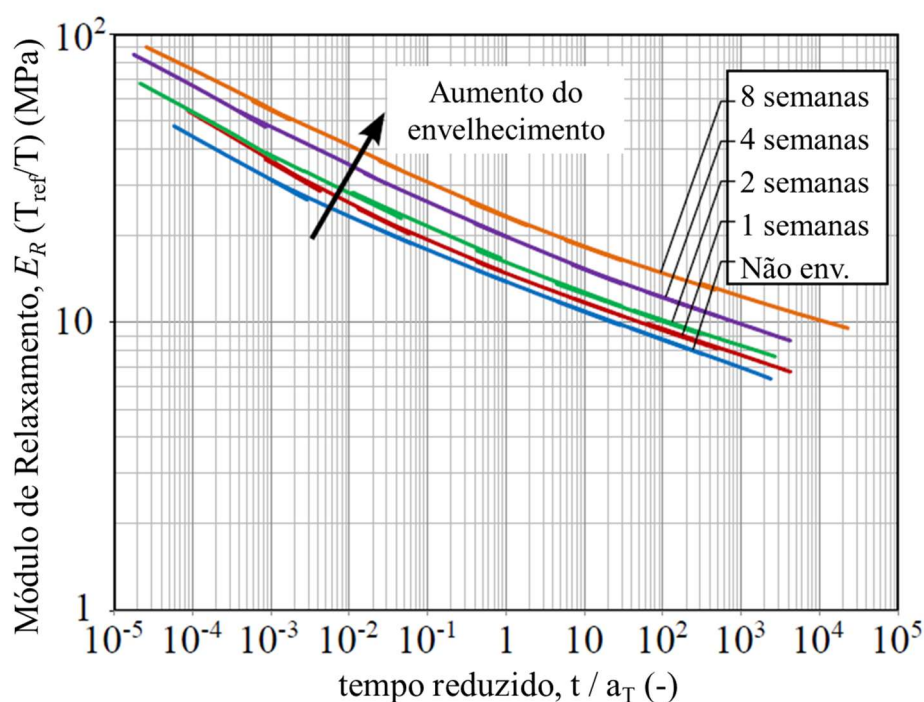


Figura 2.19: Curvas mestres dos propelentes envelhecidos por diferentes períodos (Adaptado de WOJNAR; MILLER; GHIASSI, 2019)

A Figura 2.19 mostra que ocorre um deslocamento da curva mestre para cima ao longo do envelhecimento, ou seja, ocorre um aumento do módulo de relaxamento. WOJNAR *et al.* (2019) justificaram esse comportamento pelo aumento da reticulação do propelente com o envelhecimento. (WOJNAR; MILLER; GHIASSI, 2019)

### 2.3.3 ENSAIO DE TRAÇÃO

Um dos ensaios mecânicos de tensão-deformação mais comuns é realizado em tração. Um corpo de prova é deformado, geralmente até a ruptura, com a aplicação de uma carga crescente ao longo do eixo. Em geral, são utilizados corpos de prova no formato *dog-bone*, que permite que a deformação seja limitada à região estreita central e reduz a probabilidade de ruptura nas extremidades do corpo de prova. A Figura 2.20 apresenta uma curva clássica de tensão-deformação para um ensaio de tração realizado

até a ruptura. A tensão aumenta até um máximo (ponto M) e depois reduz até a eventual ruptura (ponto R). A resistência à tração (RT) é a tensão máxima, indicada no ponto M, e corresponde à tensão máxima que pode ser sustentada pelo corpo de prova em tração; se essa tensão for aplicada e mantida, resultará na sua ruptura. As inserções em cada trecho da curva ilustram a deformação do corpo de prova. (CALLISTER; RETHWISCH, 2003)

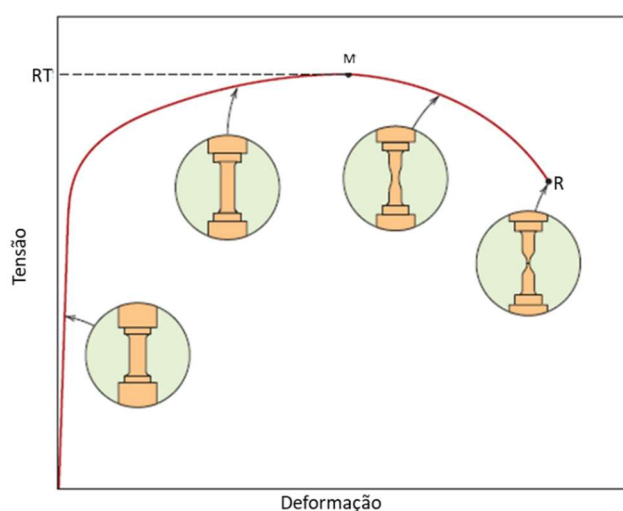


Figura 2.20: Curva de tensão-deformação para um ensaio de tração  
(Adaptado de CALLISTER; RETHWISCH, 2003)

VOLK & WUNSCH (1985) e VOLK *et al.* (1987) investigaram as propriedades químicas e mecânicas de propelentes de base dupla ao longo do envelhecimento acelerado realizado em diferentes temperaturas. Observou-se a degradação da massa molar da nitrocelulose (Figura 2.21a) e a redução nas propriedades mecânicas de resistência à tração e (Figura 2.21b) deformação na ruptura (Figura 2.21c) com o envelhecimento. A massa molar reduziu aproximadamente da mesma forma que as propriedades mecânicas, indicando que as propriedades poliméricas da nitrocelulose são fortemente conectadas às propriedades mecânicas dos propelentes. (VOLK; BOHN; WUNSCH, 1987; VOLK; WUNSCH, 1985)

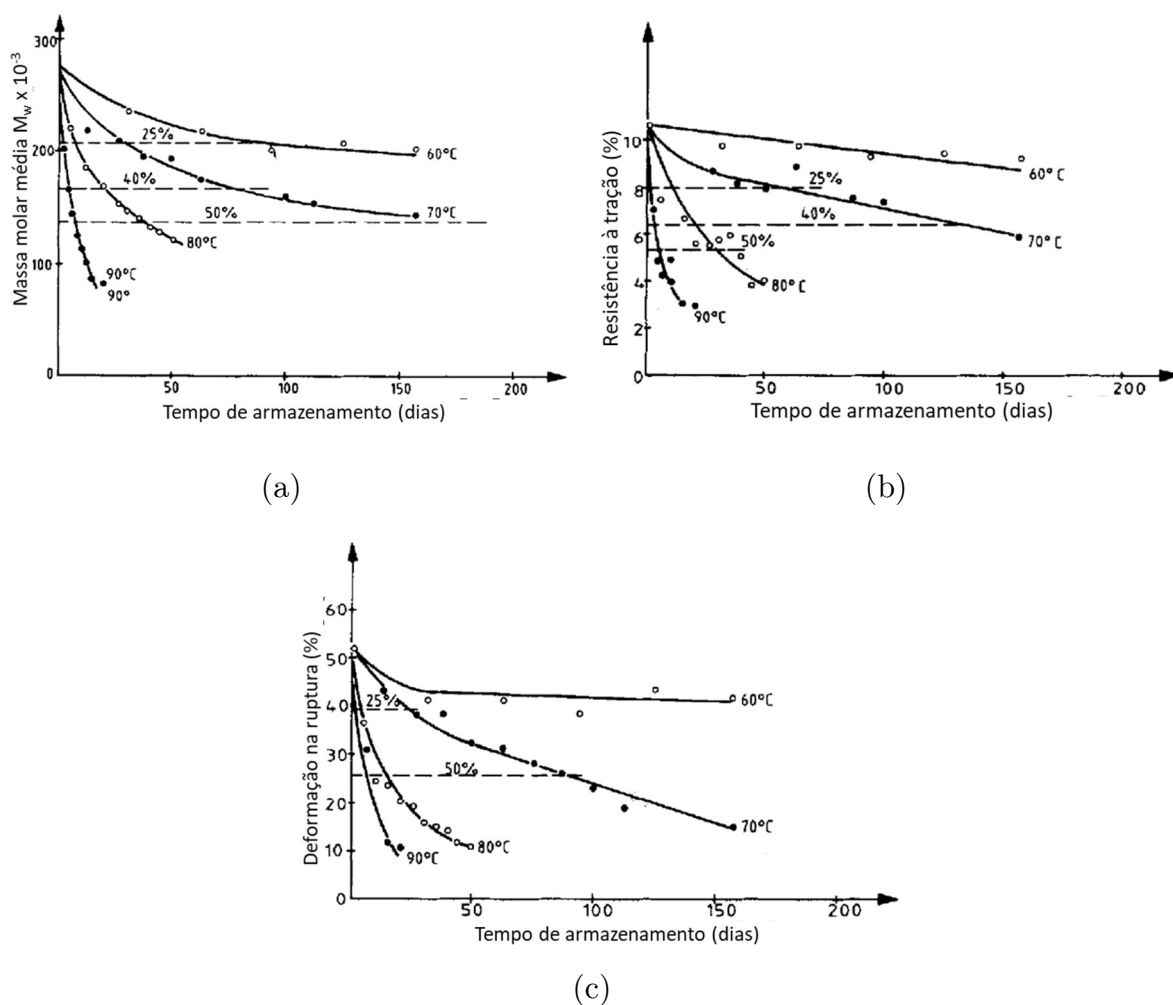


Figura 2.21: Propriedades ao longo do envelhecimento (a) massa molar; (b) resistência à tração; (c) deformação na ruptura (Adaptado de VOLK; BOHN; WUNSCH, 1987)

O monitoramento da resistência mecânica de grãos propelentes durante o envelhecimento é importante para munições de grande calibre. É necessária uma alta resistência mecânica dos grãos para que eles não rompam durante o ciclo de ignição. O rompimento pode levar ao aumento da superfície de queima e a um rápido aumento de pressão, que pode levar à destruição do armamento (BOHN *et al.*, 2012).

SHEKHAR (2012) observou o aumento do módulo elástico, aumento da resistência à tração e redução da deformação na ruptura ao longo do envelhecimento acelerado para propelentes compósitos (Figura 2.22) (SHEKHAR, 2012). Cabe incluir que esses resultados foram obtidos para propelentes compósitos e foram referenciados apenas

para exemplificação, pois não foram encontrados outros estudos com propelentes de base dupla.

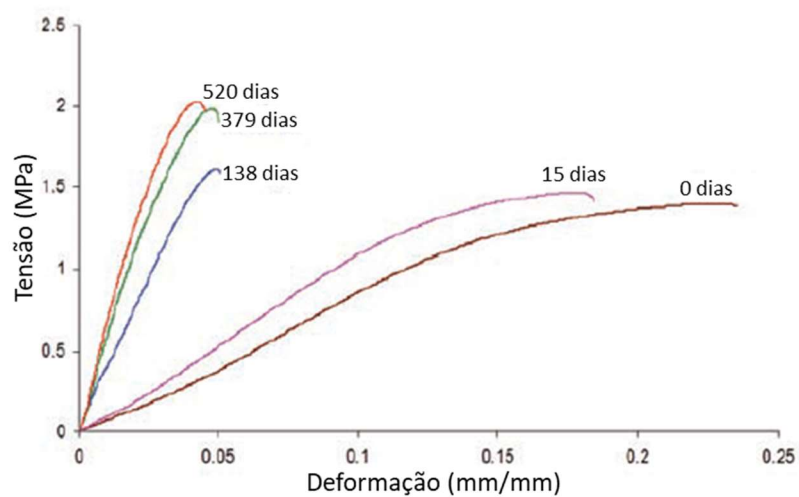


Figura 2.22: Curvas de tensão-deformação ao longo do envelhecimento (Adaptado de SHEKHAR, 2012)

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O delineamento experimental desta dissertação está ilustrado na Figura 3.1. Foram utilizadas amostras de propelentes de base dupla fabricadas em 1999 (BD1999), em 2016 (BD2016) e em 2019 (BD2019), ou seja, envelhecidas naturalmente por 22, 5 e 2 anos, respectivamente.

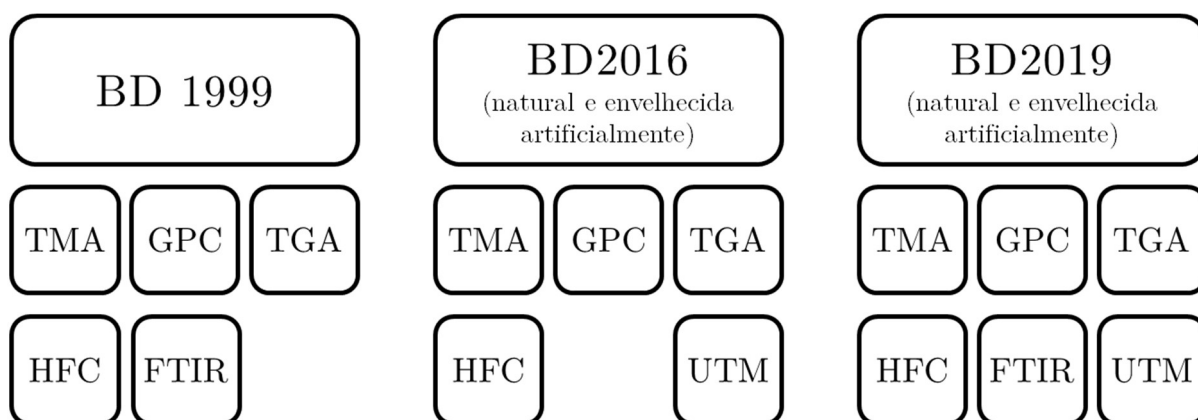


Figura 3.1: Delineamento experimental da dissertação

A amostra BD2019 foi envelhecida artificialmente a 60 °C por tempos equivalentes à 5, 10, 15 e 20 anos de envelhecimento natural, conforme a Regra de Van't Hoff. As amostras de propelente foram avaliadas ao longo dos envelhecimentos natural e artificial em termos dos módulos elástico e de relaxamento em compressão em TMA, das alterações da estrutura polimérica da NC em GPC, do teor de plastificantes em TGA e da estabilidade química em HFC. Para se investigar as perdas de massa observadas no TGA, foi realizada análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) nos produtos de evaporação das amostras BD1999, BD2019 não envelhecida e BD2019 envelhecida artificialmente por vinte anos. Adicionalmente, foram avaliados o módulo elástico em tração e os parâmetros de

ruptura em UTM ao longo do envelhecimento artificial para as amostras BD2016 e BD2019. Os ensaios em UTM foram realizados para as duas amostras para comparação dos resultados obtidos para corpos de prova com espessura reduzida, da BD2019, com corpos de prova com espessura padrão, da BD2016. Dessa forma, investigou-se a possibilidade de utilização de corpos de prova mais finos visando a economia de material. Não foram realizados ensaios em UTM para avaliação do envelhecimento natural devido à indisponibilidade de corpos de prova do tipo *dog-bone* em formato padrão para todas as amostras.

### 3.2 SELEÇÃO E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PROPELENTES

As amostras BD1999, BD2016 e BD2019 foram selecionadas por apresentarem composições similares, conforme apresentado na Tabela 3.1. As amostras BD2016 e BD2019 foram produzidos pelo mesmo fabricante, enquanto a amostra BD1999 foi produzida por outro. O presente estudo é uma continuação de BRIONES (2017) e as amostras BD1999 e BD2016 também foram utilizadas no referido trabalho.

Tabela 3.1: Composição das amostras de propelente utilizadas

Matéria-prima	Composição (% p/p)	
	BD1999	BD2016 e BD2019
nitrocelulose	50,0	50,5
nitroglicerina	35,0	36,0
dietilftalato (DEP)	10,7	9,1
2-nitrodifenilamina (2-NDPA)	1,9	1,9
catalisadores de queima	2,4	2,5

A amostra BD1999 foi fornecida em grão com formato estrela, a BD2016 em corpos de prova no formato *dog-bone* e a BD2019 em ambos os formatos, sendo os *dog-bones* dessa última fornecidos com espessura menor do que a BD2016. Os grãos de propelente foram serrados na direção radial em fatias de 5,5 mm de espessura, de forma a se obter a mesma espessura dos corpos de prova tipo *dog-bone* da BD2016. Os cortes dos grãos propelentes foram realizados manualmente com sua fixação em uma morsa por meio de cintas metálicas usinadas no IPqM especialmente para esse fim (Figura 3.2). A utilização da cinta foi necessária para permitir uma boa fixação do grão sem que houvesse a sua deformação, além de funcionar como guia para o corte.

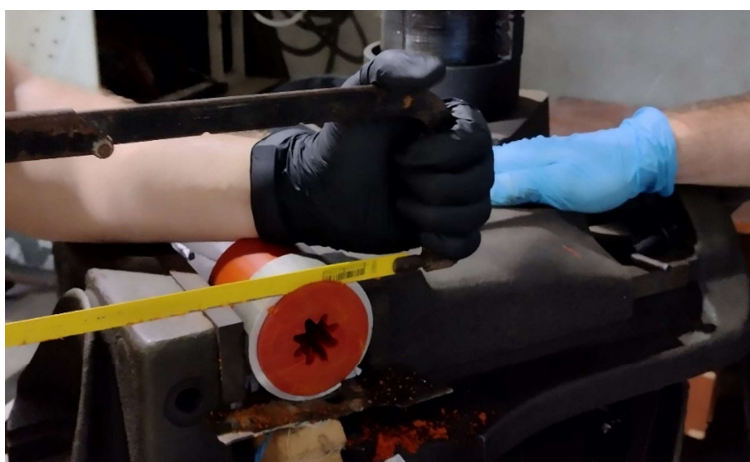


Figura 3.2: Corte manual do grão propelente em fatias

As amostras para o TMA foram cortadas em formato cilíndrico a partir das fatias dos grãos da BD1999 e BD2019 e dos corpos de prova tipo *dog-bone* da BD2016 (Figura 3.3). Para as análises em TGA e GPC, os cilindros foram fatiados em lâminas finas. Para as análises em HFC e FTIR, o propelente foi ralado. Para os ensaios em UTM, utilizou-se diretamente os corpos de prova no formato *dog-bone*.



### 3.3 ENVELHECIMENTO ACELERADO

As amostras BD2016 e BD2019 foram envelhecidas artificialmente a 60 °C em estufa. Os propelentes foram cuidadosamente envoltos em múltiplas camadas de papel alumínio e dispostos em recipiente de vidro hermeticamente fechado antes de serem colocados em estufa Memmert. Foram utilizadas lâminas de vidro para microscópio ao redor dos corpos de prova usados nos ensaios mecânicos, de modo a impedir a sua deformação ao longo do envelhecimento acelerado. Os tempos de teste foram equivalentes a 5, 10, 15 e 20 anos de envelhecimento natural para BD2019 e equivalentes a 5, 10 e 15 anos para BD2016. A amostra BD2016 não foi envelhecida a tempo equivalente a 20 anos por falta de corpos de prova disponíveis. Os tempos equivalentes entre o envelhecimento artificial e envelhecimento natural foram calculados pela Regra de Van't Hoff (Eq. 2.10) para um fator de aceleração (F) igual a 3 (Tabela 3.2) (BOHN, 2009a, 2009b).

Tabela 3.2: Tempos equivalentes de envelhecimento artificial e natural

Tempo de envelhecimento artificial a 60 °C (dias)	Tempo de envelhecimento natural (anos)
39	5
78	10
117	15
156	20

### 3.4 ENSAIOS MECÂNICOS EM TMA

Os ensaios de módulos elástico e de relaxamento foram realizados em analisador termomecânico TMA-60 da Shimadzu, localizado no IPqM. Os ensaios foram realizados no modo de compressão a pressão e temperatura ambientes. Utilizou-se um cadinho de quartzo entre o corpo de prova e a sonda para garantir que a força fosse aplicada

homogeneamente em toda a sua superfície (Figura 3.3). As amostras foram cortadas em cilindros de cerca de 5,5 mm de diâmetro e de altura, a fim de obter uma relação comprimento/diâmetro igual a 1, conforme recomendado pela STANAG 4443 (NATO, 1998). Para corte dos cilindros, foi utilizada uma mini prensa adaptada para corte (Figura 3.4). Os corpos de prova foram armazenados em dessecadores, livres de umidade, a temperatura ambiente, por no mínimo 24 horas até a realização das análises.

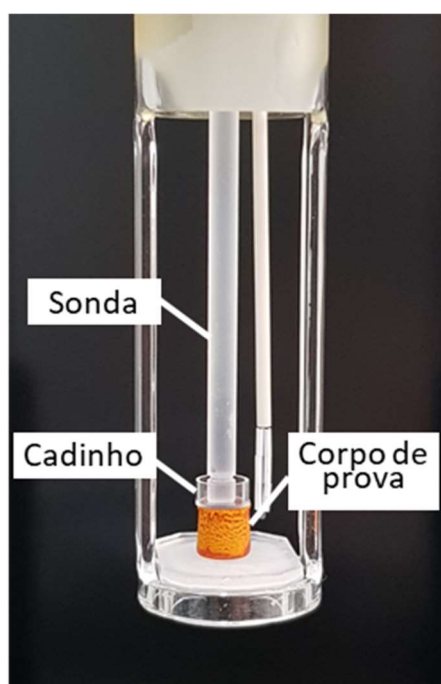


Figura 3.3: Corpo de prova posicionado no TMA para realização do ensaio



Figura 3.4: Mini prensa adaptada para corte dos corpos de prova usados no TMA

Os ensaios foram realizados com uma carga inicial de  $-0,1$  N para evitar o escorregamento dos corpos de prova. Para os ensaios de módulo elástico, uma taxa de deformação de  $0,5$  mm/min foi aplicada até que a deformação de  $0,2$  % fosse alcançada. A taxa de deformação de  $0,5$  mm/min é a máxima permitida pelo TMA. Foi adotado o tempo de amostragem de  $0,1$  s para obtenção do maior número possível de pontos experimentais no ensaio. O módulo elástico foi calculado pela inclinação da reta obtida por regressão linear dos dados experimentais no intervalo de  $0$  a  $0,2\%$  de deformação. A deformação de  $0,2\%$  foi definida como máxima porque, para muitos materiais, a parte elástica da curva de tensão-deformação se estende apenas até a deformação de  $0,2\%$  (ASTM, 2017; LORD; MORRELL, 2006). Os testes realizados abaixo desse limite permitem que sejam realizadas várias repetições sem alteração nas propriedades dos materiais, já que o ensaio é repetido sempre na região elástica da deformação. O retorno elástico das amostras foi assegurado por meio da adoção de um intervalo mínimo de  $4$  horas entre as análises de um mesmo corpo de prova. Para os ensaios de módulo de relaxamento, foi aplicada uma taxa de deformação de  $0,5$  mm/min até a deformação de  $0,2\%$  e a força necessária para manter essa deformação foi medida ao longo do tempo. Por ser um ensaio mais longo, foi utilizado o tempo de amostragem de  $1$  s para os ensaios de relaxamento.

### 3.5 ENSAIOS MECÂNICOS EM UTM

O módulo elástico em tração e os parâmetros de ruptura foram medidos em máquina de ensaio universal em pressão e temperatura ambientes, em atmosfera com umidade controlada. Foi utilizada uma UTM BME-20kN da Filizola equipada com célula de carga de  $20$  kg (Figura 3.5), localizada no IPqM. Foram usados corpos de prova *dog-bone* da BD2019 e BD2016, conforme dimensões apresentadas na Figura 3.6, com espessuras de  $1$  e  $5,5$  mm, respectivamente. Foi adotada uma tensão inicial de  $0,01$

MPa em tração e um tempo de amostragem de 0,2 s, o menor permitido pela UTM. Para os ensaios de módulo elástico, uma taxa de deformação de 0,5 mm/min foi aplicada até a deformação de 0,2%, da mesma forma que os ensaios realizados no TMA. Por se tratar de testes mais longos, os ensaios de ruptura foram realizados com uma taxa de deformação de 5 mm/min até a ruptura do material.

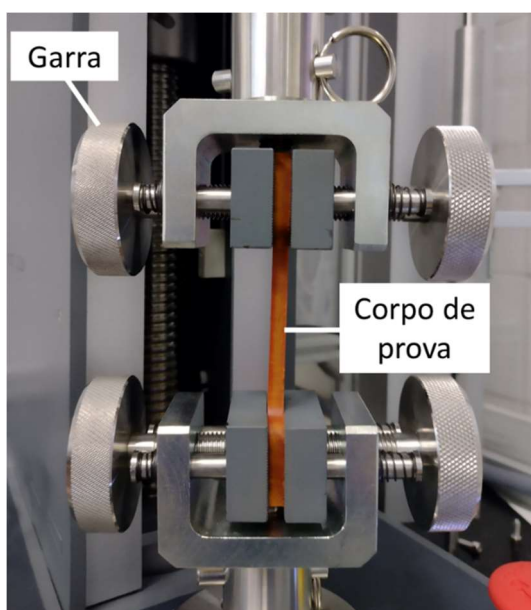


Figura 3.5: Corpo de prova posicionado na UTM

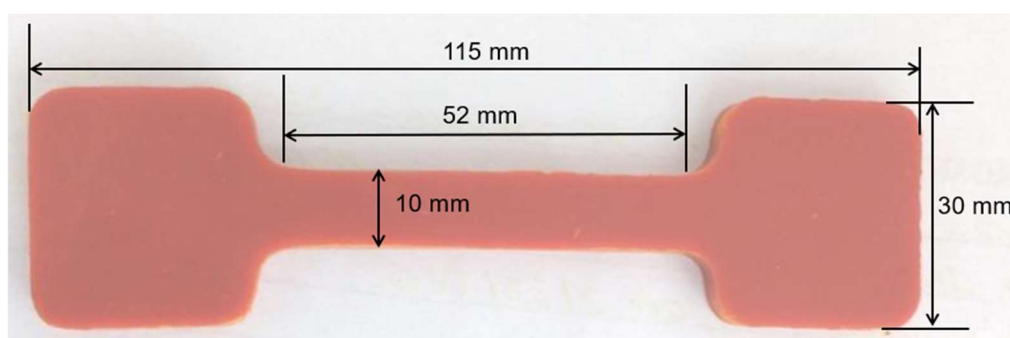


Figura 3.6: Dimensões dos corpos de prova *dog-bone* (Adaptado de BRIONES, 2017)

### 3.6 ANÁLISES DE FTIR DOS PRODUTOS DE EVAPORAÇÃO

Uma porção de um grama de amostra foi ralada e colocada sob um funil de cabeça para baixo, com sua extremidade coberta com algodão. A Figura 3.7a apresenta o

aparato real montado no laboratório e a Figura 3.7b, uma ilustração para facilitar a compreensão do mesmo. O aparato foi mantido sob aquecimento em banho de glicerina a 110 °C por 8 h. O material condensado na parede do funil foi coletado e analisado em janela de KBr. As análises foram realizadas em um FTIR Nicolet iS10 da Thermo Scientific, localizado no IPqM, usando faixa espectral de 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ , 32 *scans* e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

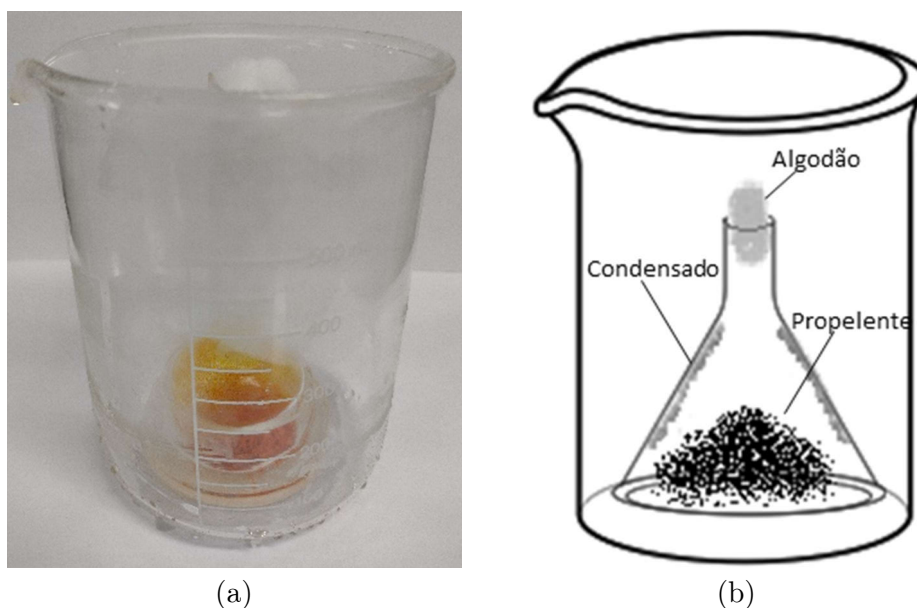


Figura 3.7: Aparato aquecido no banho de glicerina (a) real e (b) ilustração

### 3.7 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Os experimentos foram realizados isotermicamente a 110 °C sob atmosfera de  $\text{N}_2$  com vazão de 50 mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min da temperatura ambiente até 80 °C e depois foi reduzida para 2 °C/min de 80 a 110 °C. As amostras foram cortadas em lâminas finas pesando  $3,0 \pm 0,1$  mg e foram analisadas em cadinho de alumínio aberto. Foi utilizado um analisador termogravimétrico DTG-60H da Shimadzu.

As análises das amostras BD1999, BD2016 e BD2019 tiveram duração de 800 min. Como foram identificadas perdas de massa aproximadamente constantes a partir de 400 min, as análises das amostras envelhecidas artificialmente foram realizadas com 400 min de duração.

### 3.8 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL

Uma solução com concentração de 1,5 mg/mL de propelente em tetrahidrofurano (THF) foi preparada com pelo menos 24 horas de antecedência às análises. Utilizou-se um equipamento Viscotek GPCmax VE 2001, localizado no Laboratório de Engenharia de Polimerização (Engepol) da COPPE/UFRJ, com detector de índice de refração e colunas KF-803L, KF-804L e KF-805L da Shodex (Tabela 3.3). THF (sem inibidor, grau HPLC,  $\geq 99,9\%$ ) foi usado como eluente e a temperatura do forno foi ajustada para 40 °C.

Tabela 3.3: Propriedades das colunas utilizadas no GPC (SHODEX, 2021)

Coluna	Nº de pratos (TPN/coluna)	Tamanho de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho da coluna (mm)	Faixa de massa molar (Dalton)	Limite de Exclusão
KF-803L	$\geq 18.000$	6	8.0 x 300	100–50.000	70.000
KF-804L	$\geq 18.000$	7	8.0 x 300	100–300.000	400.000
KF-805L	$\geq 11.000$	10	8.0 x 300	300–2.000.000	4.000.000

### 3.9 MICROCALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR

Os ensaios de microcalorimetria de fluxo de calor foram realizados no equipamento HFC P0810 da TNO (Figura 3.8), localizado na Fábrica Almirante Jurandyr da Costa Müller de Campos (FAJCMC) da EMGEPRON. Utilizou-se 5 g de propelente ralado

e vaso de 70 mL com disco de ruptura. Optou-se por utilizar o recipiente de 70 mL para se obter um menor volume de enchimento, condição de ensaio mais crítica devido à maior disponibilidade de oxigênio. Os ensaios foram realizados a 85 °C e tiveram duração de 7 dias. Os dados inseridos no software do HFC para a realização dos ensaios são apresentados na Tabela 3.4.



Figura 3.8: HFC P0810 da TNO (TNO, 2021)

Tabela 3.4: Dados inseridos no software do HFC

Amostra	BD2019	BD1999
Propriedade	BD 2016	
Densidade	1590 kg/m <sup>3(1)</sup>	1490 kg/m <sup>3(2)</sup>
Condutividade térmica	0,1 W/mK <sup>(3)</sup>	
Geometria	<i>star-hole</i>	
Comprimento	1003 mm <sup>(2)</sup>	
Largura	70 mm <sup>(2)</sup>	

<sup>(1)</sup> valor retirado de Relatório de Controle de Processo do fabricante.

<sup>(2)</sup> valores retirados de BRIONES, 2017.

<sup>(3)</sup> valor retirado da norma NEB / T M-255 (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007).

Para a realização dos ensaios em HFC, foi necessário determinar inicialmente o valor calorífico das amostras. A medida foi realizada em bomba calorimétrica modelo 6200 da Parr sob atmosfera de nitrogênio usando 1,5 g de propelente ralado.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 ENVELHECIMENTO NATURAL

#### 4.1.1 ENSAIOS MECÂNICOS EM TMA

Os valores de módulo elástico ( $E$ ) em compressão medidos em TMA para as amostras de propelente envelhecidos naturalmente são apresentados na Tabela 4.1. A tabela completa com todas as medidas realizadas em cada corpo de prova é apresentada no Apêndice A. Para cada amostra, nove corpos de prova (CP) diferentes foram analisados em triplicata. A tabela também mostra o módulo médio e o coeficiente de variação ( $Cv$ ) por corpo de prova e por amostra.

Tabela 4.1: Módulos elásticos em compressão para o envelhecimento natural

CP \ Amostra	BD2019		BD2016		BD1999	
	$E$ (MPa)	$Cv$ (%)	$E$ (MPa)	$Cv$ (%)	$E$ (MPa)	$Cv$ (%)
1	3,3	1,1	3,3	3,0	5,8	3,1
2	3,5	7,2	3,8	3,7	7,6	1,8
3	4,1	1,6	4,5	4,5	8,9	3,3
4	4,8	1,5	8,6	3,1	13,1	4,6
5	5,9	2,1	11,5	3,1	20,2	3,6
6	5,0	2,6	9,2	6,0	20,9	5,5
7	4,7	4,6	6,9	3,7	6,0	2,6
8	5,5	4,4	5,4	2,5	7,7	3,6
9	4,7	2,6	7,5	7,4	11,6	6,2
Média	4,6	26,4	6,7	39,3	11,3	49,1

Para fins de objetividade de apresentação dos resultados, foi omitido o conjunto completo das curvas tensão-deformação obtidas nos ensaios devido à grande quantidade de dados. Porém vale ressaltar que todas apresentaram coeficiente de determinação ( $R^2$ ) em regressão linear superior a 0,99. A Figura 4.1 exemplifica os resultados obtidos



nos três ensaios realizados no corpo de prova 1 da amostra BD2019. Além disso, a Figura 4.2 ilustra o módulo elástico médio obtido para as três amostras de propelente.

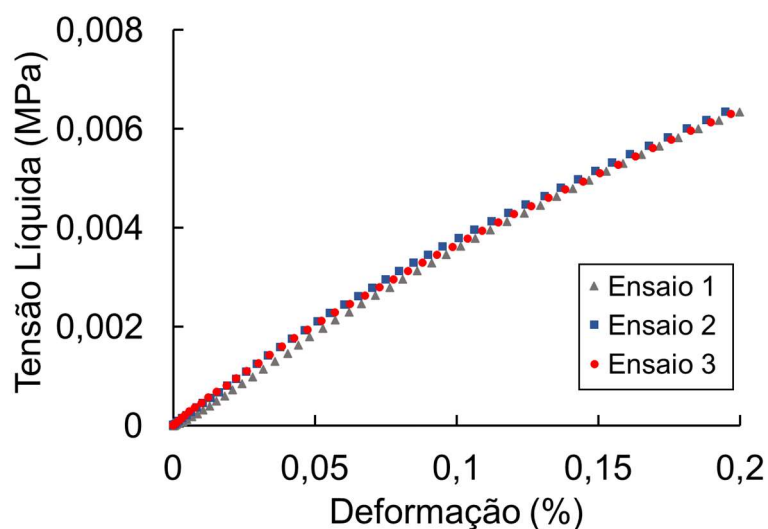


Figura 4.1: Ensaios de  $E$  em compressão realizados no CP 1 da BD2019

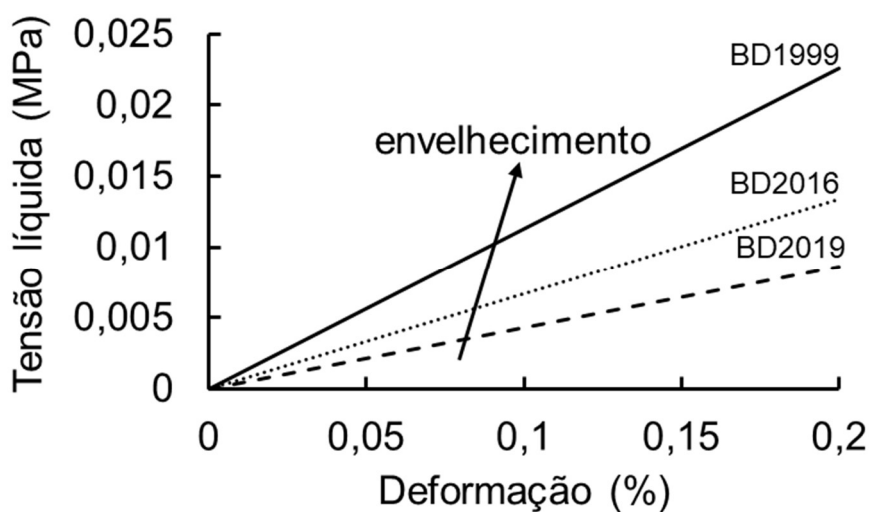


Figura 4.2:  $E$  médio em compressão ao longo do envelhecimento natural

A Tabela 4.1 mostra que há uma variação considerável no módulo elástico de diferentes corpos de prova da mesma amostra.  $C_v$  aumenta com o envelhecimento, o que pode indicar que o envelhecimento ocorre de forma não uniforme ao longo dos grãos propelentes. Foram observados valores de  $C_v$  de até 49,1% para BD1999, indicando uma não homogeneidade dos materiais. Espera-se uma variabilidade maior nas

propriedades mecânicas de propelentes sólidos do que de outros materiais, devido à sensibilidade dessas propriedades à composição, ao processamento e ao envelhecimento (NASA, 1973). Comparando o módulo médio das três amostras, é possível concluir que o propelente se torna mais rígido com o envelhecimento. O módulo médio é igual a 4,6 MPa para BD2019 (intervalo de confiança de 95%, 3,4–5,2), 6,7 MPa para BD2016 (intervalo de confiança de 95%, 4,6–8,9) e 11,3 MPa (intervalo de confiança de 95%, 6,8–15,9) para BD1999. Destaque-se que em 20 anos, o módulo médio em compressão mais do que duplica. A Análise de Variância (ANOVA) mostrou que há diferença estatisticamente significativa entre as médias de  $E$  das três amostras para um nível de significância de 1%.

Em seguida, foram realizados ensaios de relaxamento nos corpos de prova 1 a 5 de cada amostra previamente analisada em termos do módulo elástico. O  $E$  médio dos cinco corpos de prova selecionados é representativo do  $E$  médio de cada amostra, ou seja, dos nove corpos de prova analisados. A Figura 4.3 ilustra os valores experimentais de módulo de relaxamento ( $E_R$ ) obtidos para o corpo de prova BD2019-1 após o tempo de subida, que é o tempo necessário para atingir a deformação de 0,2% pela primeira vez. A parte inicial das curvas foi utilizada para avaliar a velocidade de relaxamento das amostras, enquanto a parte em regime estacionário foi utilizada para gerar as curvas de relaxamento. Para avaliação da velocidade de relaxamento, foi definido um tempo de relaxamento como o tempo necessário para se alcançar 70% do módulo de relaxamento inicial, denominado  $t_{R,70\%}$ . A Figura 4.3 exemplifica os valores de  $t_{R,70\%}$ , do módulo de relaxamento inicial ( $E_{R,i}$ ) e de 70% de  $E_{R,i}$  ( $E_{R,70\%}$ ). Os valores de  $t_{R,70\%}$  para todos os corpos de prova e suas médias são apresentados na Tabela 4.2.

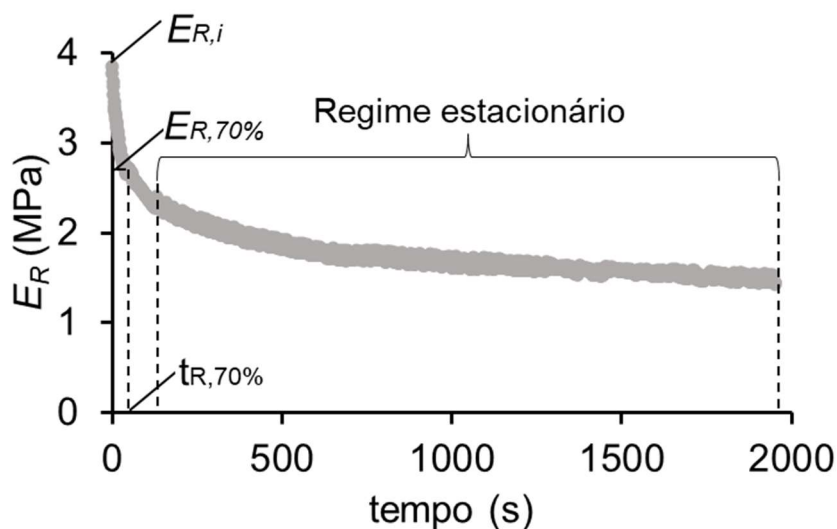


Figura 4.3: Ensaio de relaxamento para o corpo de prova 1 da amostra BD2019

Tabela 4.2: Valores de  $t_{R,70\%}$  por corpo de prova e sua média para o envelhecimento natural

		$t_{R,70\%}$ (s)		
		BD2019	BD2016	BD1999
Amostra	CP			
	1	39	84	65
2	44	127	109	
3	137	160	156	
4	153	286	403	
5	175	351	862	
Média		110	202	319
$Cv$ (%)		58	56	104

Para uma dada amostra, quanto maior o módulo elástico do corpo de prova, maior o valor de  $t_{R,70\%}$ . O tempo de relaxamento está relacionado à mobilidade da cadeia polimérica e um maior valor indica uma estrutura mais rígida, assim o relaxamento leva mais tempo. Os valores médios de  $t_{R,70\%}$  aumentam com o envelhecimento, indicando uma redução na mobilidade das cadeias e uma predominância da degradação física como mecanismo principal ao longo do envelhecimento natural.

A Figura 4.4 mostra a parte estacionária da curva apresentada na Figura 4.3 e ilustra como as curvas de relaxamento foram geradas para todos os corpos de prova. De forma a melhorar a precisão e evitar efeitos dinâmicos, foram usados apenas os dados após dez vezes o tempo de subida (MILLER; WOJNAR; LOUKE, 2017; WOJNAR; MILLER; GHIASSI, 2019). A STANAG 4507 recomenda que  $E_R$  seja apresentado a partir de um tempo 5 a 10 vezes maior do que o período transiente (NATO, 2004b). O tempo de subida foi considerado como o tempo para atingir a deformação de 0,2% pela primeira vez. As curvas de relaxamento foram obtidas através da suavização dos dados experimentais com ajuste polinomial, linha contínua apresentada na Figura 4.4. O módulo de relaxamento foi traçado ao longo de 30 min no regime estacionário. A Figura 4.5 apresenta os  $E_R$  para os corpos de prova BD1999, BD2016 e BD2019, assim como os respectivos módulos elásticos ( $E$ ).

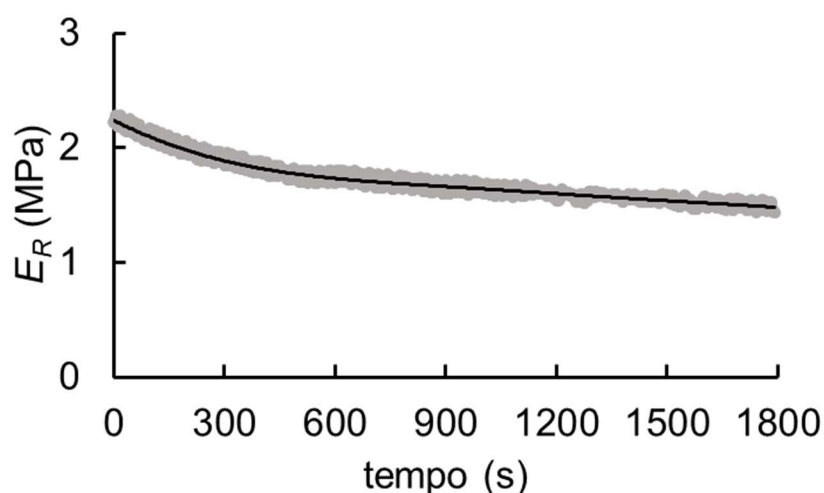


Figura 4.4: Módulo de relaxamento calculado (preto) e valores obtidos experimentalmente (cinza) para BD2019-1

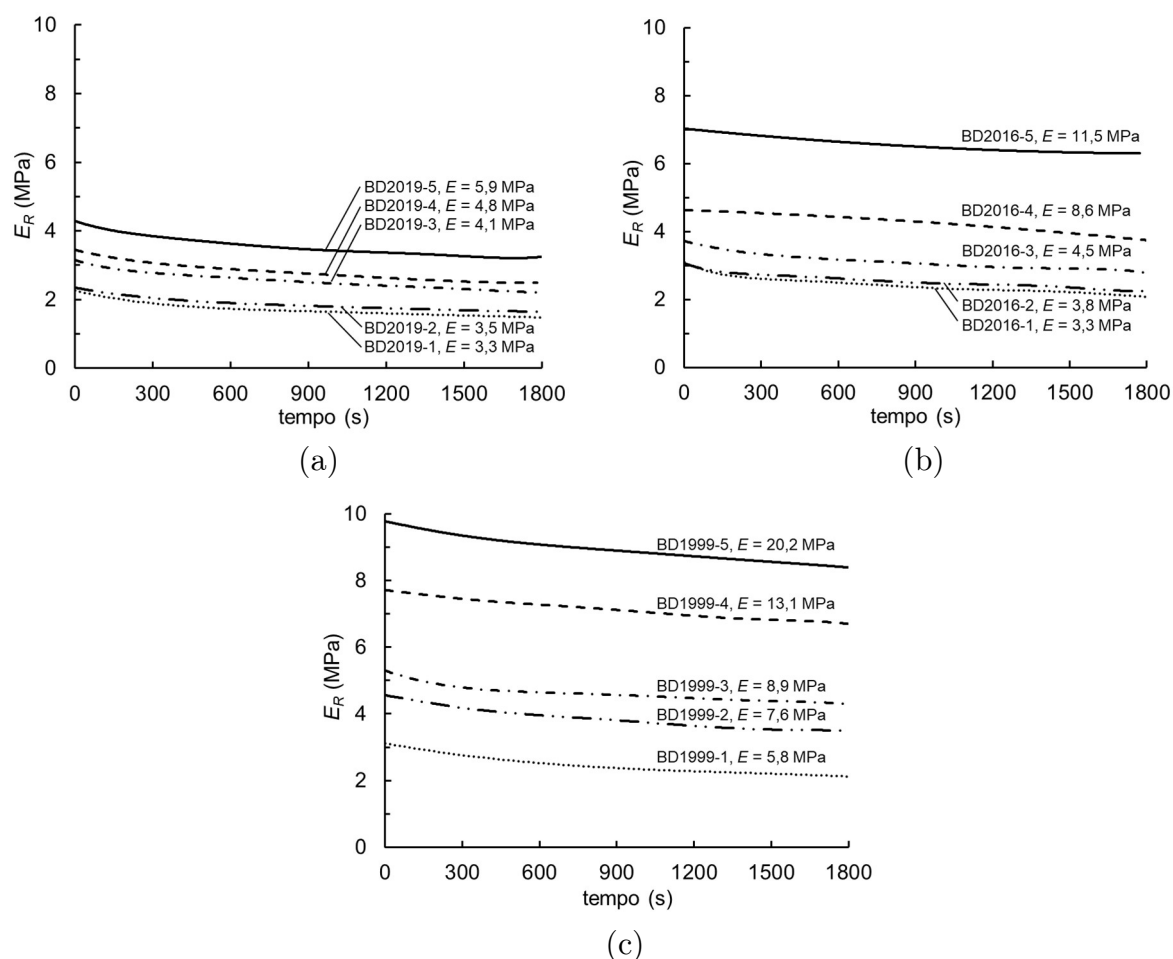


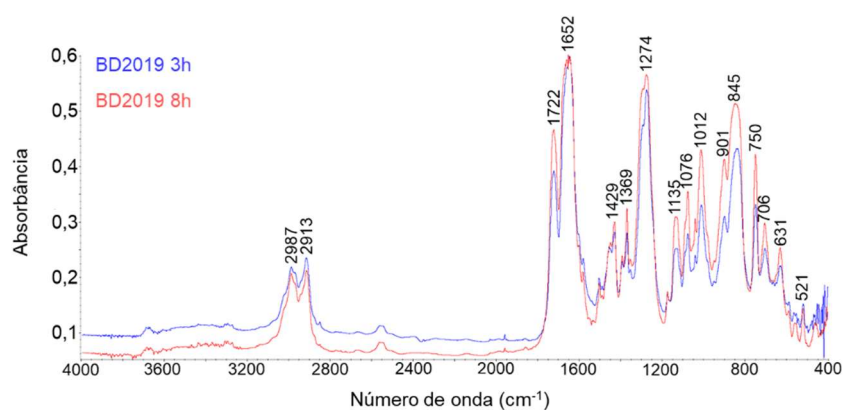
Figura 4.5: Curvas de módulo de relaxamento para o envelhecimento natural  
(a) BD2019; (b) BD2016; (c) BD1999

Os resultados de  $E_R$  estão de acordo com os resultados anteriores: quanto maior  $E$  e  $t_{R,70\%}$ , maior  $E_R$  para um dado corpo de prova. Os testes mostram uma variação considerável no módulo de relaxamento de diferentes corpos de prova de uma mesma amostra, conforme observado para o módulo elástico e para o  $t_{R,70\%}$ , confirmando a não homogeneidade dos materiais, principalmente, após o envelhecimento. O módulo de relaxamento inicial ( $t = 0$  s) varia entre 3,1 e 9,8 MPa para BD1999, 3,0 e 6,9 MPa para BD2016 e 2,2 e 4,3 MPa para BD2019. Esses resultados reforçam os argumentos expostos anteriormente: o envelhecimento ocorre de forma não uniforme ao longo do grão propelente, o propelente se torna mais rígido e há uma redução na mobilidade das cadeias de NC com o envelhecimento. O módulo de relaxamento inicial médio

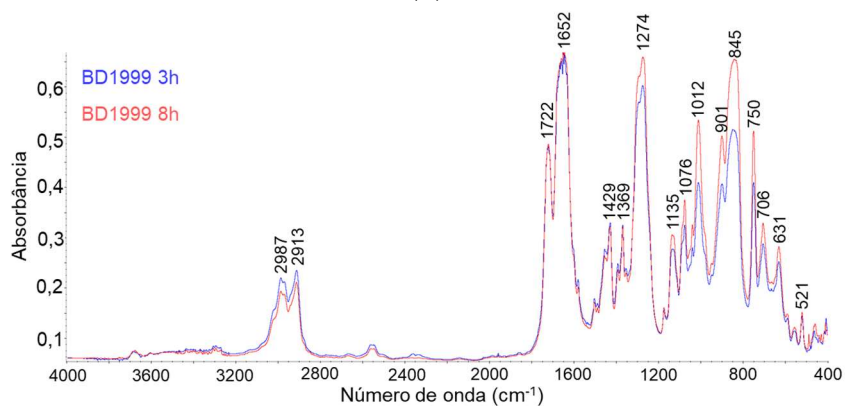
( $t = 0$  s) é de 3,1 para BD2019, 4,3 para BD2016 e 6,1 para BD1999, então ele praticamente duplica em 20 anos.

#### 4.1.2 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Antes de se realizar as análises termogravimétricas dos propelentes, foram realizadas análises de FTIR para se determinar a quais componentes pertenciam as perdas de massa observadas. O experimento de TGA foi reproduzido por meio da vidraria montada, conforme Figura 3.7 e adotando o procedimento descrito na Seção 3.6. A Figura 4.6 apresenta os espectros de FTIR para os condensados das amostras BD2019 e BD1999 coletados após 3 e 8 horas de aquecimento.



(a)



(b)

Figura 4.6: Espectros de FTIR dos condensados coletados após 3 e 8 horas  
(a) BD2019 (b) BD1999

Os espectros obtidos são muito semelhantes, indicando que a composição do condensado não se altera com o tempo de aquecimento nem de uma amostra para a outra. A análise das principais bandas dos espectros indica que o condensado é constituído principalmente por nitroglicerina e dietilftalato (DEP). A Figura 4.7 apresenta os espectros da NG e do DEP puros, obtidos na biblioteca do equipamento FTIR, com a identificação das respectivas bandas característicos.

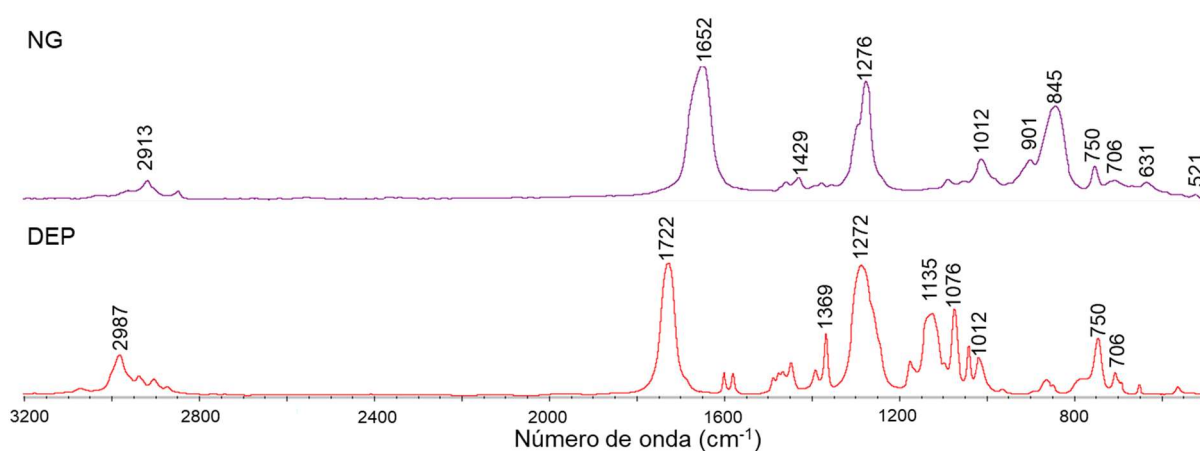


Figura 4.7: Espectros de FTIR da NG e DEP puros

Na Figura 4.6, é possível identificar as bandas da nitroglicerina em 521, 631, 845, 901, 1429, 1652 e 2913  $\text{cm}^{-1}$  e as bandas do dietilftalato em 1076, 1135, 1369, 1722 e 2987  $\text{cm}^{-1}$ . Outras bandas características da NG e do DEP são coincidentes, pois ambas apresentam bandas em torno de 706, 750, 1012, 1274  $\text{cm}^{-1}$ . As principais bandas da nitroglicerina, em 1652, 1276 e 845  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídas ao alongamento assimétrico de  $\text{NO}_2$ , ao alongamento simétrico de  $\text{NO}_2$  e ao alongamento de  $\text{N-O}$ , respectivamente (MITCHEM; MIO; SNOOK, 2004). As principais bandas do dietilftalato são referentes à vibração de alongamento do alcano  $\text{C-H}$  em 2987  $\text{cm}^{-1}$ , ao alongamento do éster  $\text{C=O}$  em 1722  $\text{cm}^{-1}$  e ao alongamento do éster  $\text{C-O}$  em 1272 e 1135  $\text{cm}^{-1}$  (WU *et al.*, 2015). Embora alguns trabalhos encontrados na literatura adotem o método de TG isotérmico para determinar o conteúdo de nitroglicerina (FIAMENGO; SUČESKA; MUŠANIĆ,

2010; MUŠANIĆ; SUČESKA, 2009; SUČESKA; MUŠANIĆ; HOURA, 2010; TRACHE; KHIMECHE, 2013), os espectros de FTIR apresentados indicam que tanto nitroglicerina quanto dietilftalato evaporam das amostras.

Os ensaios isotérmicos em TGA foram realizados nos corpos de prova 1, 4 e 5 de cada amostra de propelente previamente analisados em termos de módulo elástico e de relaxamento. Esses corpos de prova foram selecionados por apresentarem os valores de  $E$  mais baixos, médios e mais altos para cada amostra, visando uma amostragem mais diversificada. A Tabela 4.3 apresenta as perdas de massa observadas para cada corpo de prova ao longo de 800 min e a média por amostra. A Figura 4.8 apresenta as curvas de TG dos corpos de prova da amostra BD2016 e de nitrocelulose pura. A figura mostra que a perda de massa da NC é igual a 0,4% ao longo de 800 min, então apenas uma parte insignificante das perdas de massa observadas para os propelentes é proveniente da decomposição da NC.

Tabela 4.3: Perda de massa ao longo de 800 min para o envelhecimento natural

Amostra CP	Perda de Massa		
	BD2019	BD2016	BD1999
$E_{\text{baixo}}$ (CP 1)	35,8%	37,0%	28,5%
$E_{\text{médio}}$ (CP 4)	34,5%	32,9%	32,9%
$E_{\text{alto}}$ (CP 5)	32,9%	30,8%	33,4%
Média	34,4%	33,6%	31,6%
$Cv$	4,2%	9,4%	8,4%



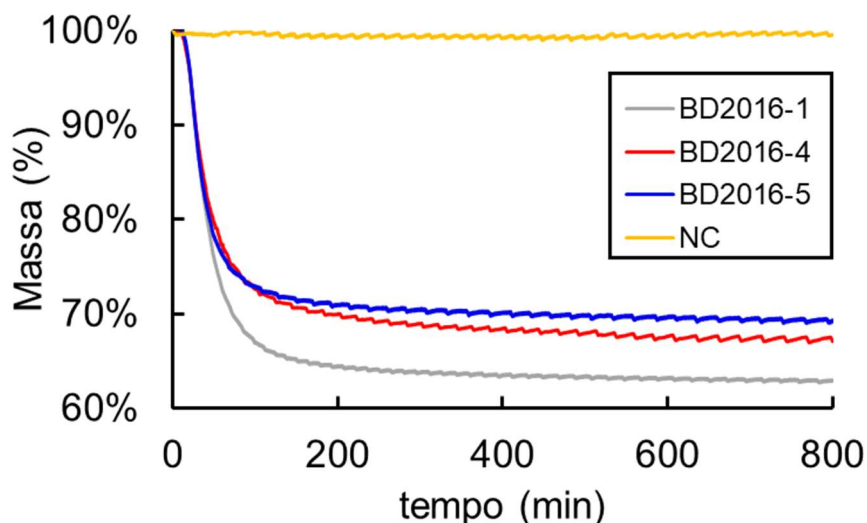


Figura 4.8: Ensaio em TGA para os CP 1, 4 e 5 da BD2016 e para NC pura

A Tabela 4.3 mostra uma variação nas perdas de massa observadas para diferentes corpos de prova de uma mesma amostra, confirmando a não homogeneidade dos propelentes. Para os corpos de prova da amostra BD2016, quanto maior o módulo elástico e de relaxamento, menor a perda de massa observada no TGA. O mesmo é observado para as amostras BD2019.

Porém, os valores de perda de massa obtidos nos ensaios em TGA não podem ser referidos como teor absoluto de plastificantes no propelente, porque os plastificantes não evaporam completamente e uma parte permanece remanescente no material. Por outro lado, os valores das perdas de massa observadas podem ser usados para fins comparativos entre os propelentes, pois os valores são proporcionais ao teor de plastificantes no material, ou seja, uma perda de massa maior indica um maior teor de plastificantes no propelente (FIAMENGO; SUĆESKA; MUŠANIĆ, 2010). Plastificantes são incorporados aos materiais para aumentar sua flexibilidade e podem reduzir seu módulo elástico (CADOGAN; HOWICK, 2012). De acordo com a Teoria do Volume Livre, os plastificantes aumentam o volume livre e evitam interações entre cadeias poliméricas vizinhas, potencializando os movimentos macromoleculares (FLORY, 1949; FOX JR.; FLORY, 1950; CADOGAN; HOWICK, 2012; LEMOS;

BOHN, 2015, 2018; WYPYCH, 2017). O volume livre é uma medida do espaço interno disponível em um polímero para a movimentação da cadeia polimérica (CADOGAN; HOWICK, 2012).

Para os propelentes BD2016 e BD2019, maiores perdas de massa indicam um maior teor de plastificantes e justificam menor rigidez dos corpos de prova, o que reflete em menores módulos elásticos e de relaxamento. Para o propelente BD1999, observou-se o contrário: quanto menor o módulo elástico e de relaxamento do corpo de prova, menor a perda de massa, o que pode indicar um menor teor de plastificantes. Os resultados indicam que o teor de plastificantes é o principal fator influenciando as propriedades mecânicas dos propelentes apenas no estágio inicial de envelhecimento (SUČESKA; MUŠANIĆ; FIAMENGO, 2010; TRACHE; KHIMECHE, 2013).

Por outro lado, ao comparar a perda de massa média das três amostras, é possível observar que o teor de plastificante foi reduzido ligeiramente com o envelhecimento. Este resultado é coerente com o aumento observado nos valores médios de  $E$ ,  $E_R$  e  $t_{R,70\%}$  com o envelhecimento, que foram relacionados ao aumento da rigidez do propelente e à redução da mobilidade da cadeia polimérica. A perda de massa média foi de 34,4% para BD2019, 33,6% para BD2016 e 31,6% para BD1999, o que indica uma redução inferior a 3% em 20 anos. O efeito do envelhecimento foi bem menos pronunciado no teor de plastificantes do que no módulo elástico e de relaxamento, que praticamente duplicaram no mesmo período. Embora o teor de plastificantes esteja relacionado às propriedades mecânicas dos propelentes, não existe uma correlação simples entre eles. Por exemplo, os corpos de prova BD1999-4, BD2016-4 e BD2019-5 apresentaram a mesma perda de massa (32,9%), mas apresentaram módulos elástico e de relaxamento bem distintos. Isso confirma que o teor de plastificante não é o único fator influenciando as propriedades mecânicas do material, que também sofrem influência da distribuição de massa molar da NC.

## 4.1.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL

Os mesmos corpos de prova 1, 4 e 5 também foram analisados por GPC. A Tabela 4.4 apresenta  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  e a massa molar no máximo do pico ( $M_p$ ) por corpo de prova e sua média (NATO, 2009), além da polidispersão ( $D$ ) (Eqs. 2.11-2.14). As distribuições de massa molar médias são apresentadas na Figura 4.9 para os três corpos de prova de cada amostra.

Tabela 4.4:  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  e  $M_p$  para o envelhecimento natural

Amostra	CP	$M_n$ (kg/mol)	$M_w$ (kg/mol)	$M_z$ (kg/mol)	$M_p$ (kg/mol)	$D$
BD2019	1	136,6	652,0	2125,5	436,8	4,8
	4	139,3	604,1	1943,3	407,8	4,3
	5	134,1	583,8	1782,1	411,5	4,4
	Média	140,2	664,1	1950,3	418,7	4,5
	$Cv$ (%)	1,9	5,7	8,8	3,8	5,5
BD2016	1	96,2	431,5	1200,4	365,5	4,5
	4	103,8	427,1	1167,8	385,0	4,1
	5	116,1	471,3	1134,4	417,0	4,1
	Média	105,4	443,3	1167,5	389,2	4,2
	$Cv$ (%)	9,5	5,5	2,8	6,7	5,5
BD1999	1	140,5	570,7	1380,6	507,4	4,1
	4	140,0	589,2	1428,1	523,1	4,2
	5	140,8	595,4	1479,4	591,8	4,2
	Média	140,4	585,1	1429,4	540,8	4,2
	$Cv$ (%)	0,3	2,2	3,5	8,3	2,2

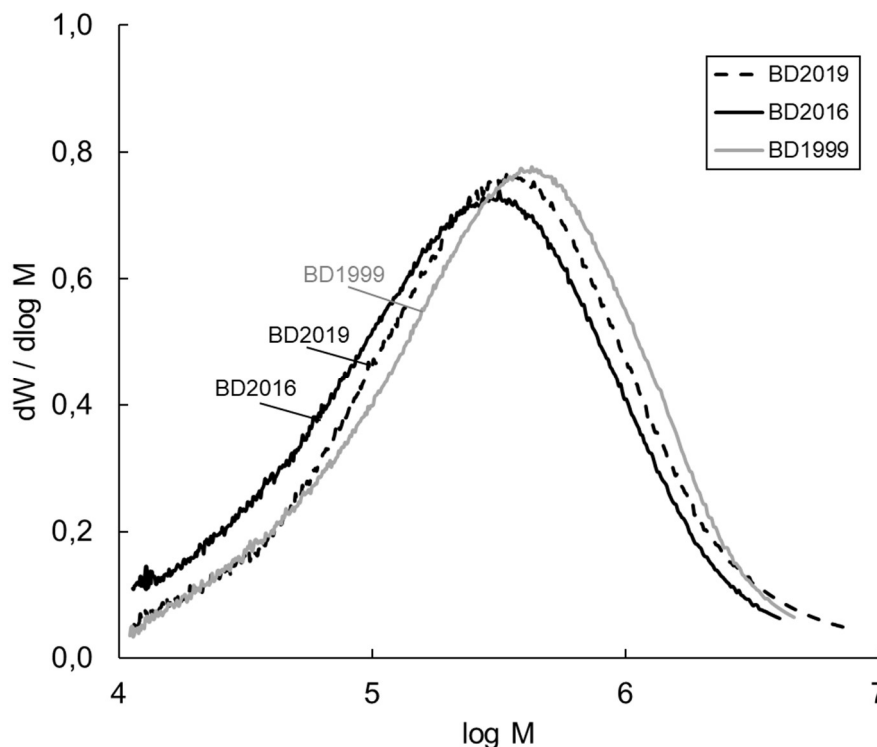


Figura 4.9: Distribuição de massa molar média da NC para o envelhecimento natural

Embora tenha sido observada uma relação entre maiores perdas de massa e menores módulos elásticos e de relaxamento no estágio inicial de envelhecimento, essa correlação não pôde ser estendida em termos das massas molares. Não foi observada nenhuma tendência nas massas molares em relação às propriedades mecânicas, entre os corpos de prova de cada conjunto de amostras BD2016 e BD2019. Porém, comparando as massas molares (MMs) médias das amostras BD2019 e BD2016, é possível notar que  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  e  $M_p$  diminuíram com o envelhecimento.  $M_z$  foi a propriedade mais sensível ao envelhecimento, o que indica uma predominância da quebra de cadeias mais longas da NC (NATO, 2009), o que pode ser a causa das variações nas propriedades mecânicas dos propelentes. No entanto, o aumento observado nos módulos elástico e de relaxamento médios da BD2019 para BD2016 confirma a hipótese de que o teor de plastificantes é o principal fator que influencia as propriedades mecânicas dos propelentes no estágio inicial de envelhecimento. A polidispersão se mantém aproximadamente constante.

Comparando as massas molares médias da BD2016 e BD1999, é possível notar que  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  e  $M_p$  aumentam com o envelhecimento. O aumento observado nos módulos elástico e de relaxamento da BD2016 para BD1999 pode estar relacionado ao aumento nas massas molares. Esse resultado indica que as alterações nas propriedades mecânicas dos propelentes em uma fase posterior de envelhecimento estão relacionadas tanto ao teor de plastificantes quanto à massa molar. A polidispersão se mantém aproximadamente constante.

O fato da BD1999 apresentar massas molares mais elevadas do que a BD2016 e BD2019 pode ser justificado por possíveis diferenças na nitrocelulose utilizada como matéria-prima. A cristalinidade da nitrocelulose difere consideravelmente dependendo da sua origem. O aumento nas massas molares da amostra BD2016 para BD1999 também foi observado por BRIONES (2017). Por outro lado, o aumento das massas molares com o envelhecimento pode estar relacionado às reações de degradação devido à formação de radicais. Radicais reativos podem ser formados nas cadeias NC e em outros componentes presentes no propelente, como nos plastificantes (DE KLERK, 2015; TRACHE; TARCHOUN, 2018; VOGELSANGER, 2004). As cadeias de NC podem reagir e se acoplarem entre si ou com os radicais dos outros componentes, dando origem a valores de massa molar maiores para as cadeias de NC. Tal hipótese carece de análises mais específicas e pode ser foco de investigações futuras.

#### 4.1.4 MICROCALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR

Os valores caloríficos obtidos em calorímetro são apresentados na Tabela 4.5. É possível observar que o valor calorífico aumenta com o envelhecimento do propelente. Em BRIONES (2017), também foi reportado um aumento do valor calorífico da amostra BD2016 para BD1999, porém foi consideravelmente menor (Tabela 2.2).

Tabela 4.5: Valores caloríficos para o envelhecimento natural

Amostra	BD2019	BD2016	BD1999
Valor calorífico (kJ/kg)	4125,86	4586,73	4647,12

As curvas de fluxo de calor ( $Q$ ) obtidos nos ensaios em HFC são apresentados na Figura 4.10 e os principais parâmetros calculados são exibidos na Tabela 4.6.

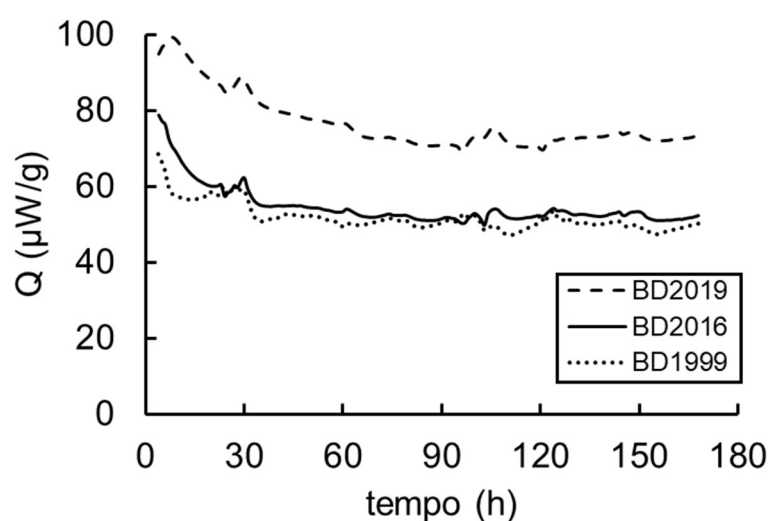


Figura 4.10: Curvas de fluxo de calor para o envelhecimento natural

Tabela 4.6: Resultados dos ensaios em HFC para o envelhecimento natural

Amostra	BD2019	BD2016	BD1999
$Q_{\max}$ ( $\mu\text{W/g}$ )	99,46	78,87	68,48
$\Delta Q$ (%)	0,97	0,62	0,58
$D_{344}$ (mm)	303	380	430

As três amostras de propelentes foram classificadas como quimicamente estáveis por no mínimo dez anos de armazenamento à 25°C, pois apresentaram valores de  $Q_{\max}$  inferiores a 201  $\mu\text{W/g}$ , conforme critério estabelecido pela norma STANAG 4582. Ao longo do envelhecimento dos propelentes,  $Q_{\max}$  e  $\Delta Q$  reduziram, enquanto  $D_{344}$

aumentou. Cabe destacar que, segundo a STANAG 4582, um propelente com fluxo de calor mais alto não significa que seja menos estável do que um propelete com fluxo de calor mais baixo. As amostras apresentaram valores de  $\Delta Q$  inferiores à 2,5 %, conforme recomendado pela norma NEB/T M-255. Além disso, as amostras também foram consideradas estáveis pelo critério de diâmetro de segurança, pois os valores de  $D_{344}$  variaram entre 303 e 430 mm, superiores ao diâmetro do grão propelente, de 70 mm (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007; NATO, 2004a). Em BRIONES (2017), os propelentes BD2016 e BD1999 também foram classificados como quimicamente estáveis pela avaliação de  $Q_{\max}$  e  $D_{344}$ , e apresentaram  $\Delta Q$  inferiores à 2,5 % (Tabela 2.2).

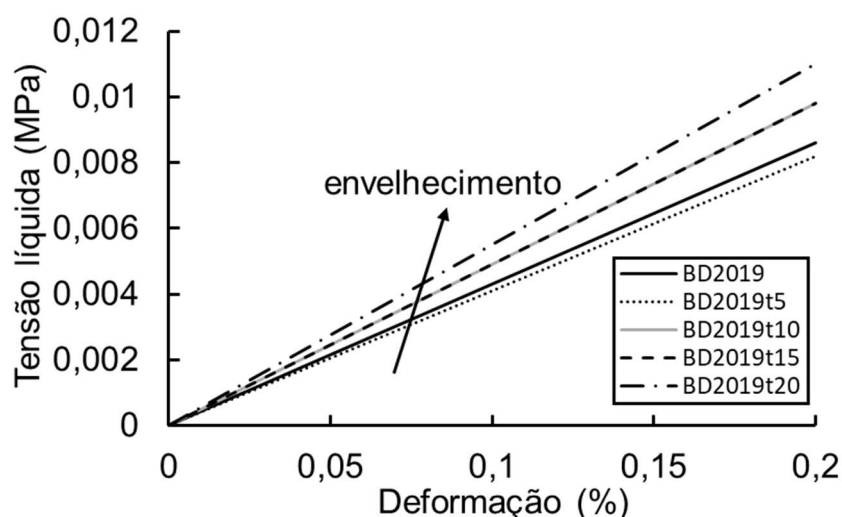
## 4.2 ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL

### 4.2.1 ENSAIOS MECÂNICOS EM TMA

Os valores de módulo elástico ( $E$ ) em compressão medidos em TMA para as amostras BD2019 envelhecidas artificialmente, os respectivos valores médios e coeficientes de variação ( $Cv$ ) são apresentados na Tabela 4.7. As amostras foram envelhecidas por um período de tempo equivalente a 5 (BD2019t5), 10 (BD2019t10), 15 (BD2019t15) e 20 (BD2019t20) anos, conforme Tabela 3.2. Para cada amostra, sete corpos de prova (CP) diferentes foram analisados em triplicata. A tabela completa com todas as medidas realizadas em cada corpo de prova é apresentada no Apêndice B. Os módulos medidos para a amostra BD2019 não envelhecida (BD2019) foram apresentados na Tabela 4.1. A Figura 4.11 ilustra o módulo elástico médio obtido para as amostras de propelente.

Tabela 4.7: Módulos elásticos em compressão medidos para o envelhecimento artificial

CP \ Am.	BD2019		BD2019t5		BD2019t10		BD2019t15		BD2019t20	
	$E$ (MPa)	$C_v$ (%)	$E$ (MPa)	$C_v$ (%)	$E$ (MPa)	$C_v$ (%)	$C_v$ (%)	$E$ (MPa)	$C_v$ (%)	$E$ (MPa)
1	3,3	1,1	3,6	0,7	3,9	4,0	3,8	2,2	4,2	3,5
2	3,5	7,2	3,6	4,5	4,4	1,2	4,2	5,7	4,6	2,5
3	4,1	1,6	3,7	2,7	4,7	3,6	4,3	5,0	5,6	4,5
4	4,8	1,5	4,8	4,6	4,8	3,2	4,9	2,0	5,7	3,9
5	5,9	2,1	5,4	2,7	6,5	4,6	6,5	2,1	7,4	3,2
6	5,0	2,6	5,0	4,1	4,8	4,4	3,1	6,3	5,8	5,3
7	4,7	4,6	2,6	3,8	5,1	4,6	7,8	1,0	4,9	5,2
8	5,5	4,4	-	-	-	-	-	-	-	-
9	4,7	2,6	-	-	-	-	-	-	-	-
Média	4,3	26,4	4,1	22,4	4,9	16,0	4,9	31,5	5,5	18,6

Figura 4.11:  $E$  médio em compressão para o envelhecimento artificial

A Tabela 4.7 mostra que há uma variação considerável no módulo elástico de diferentes corpos de prova da mesma amostra, assim como apresentado para o envelhecimento natural. Foram observados valores de  $C_v$  de até 31,5%, indicando uma não homogeneidade dos materiais. O módulo médio é igual a 4,3 MPa para BD2019 (intervalo de confiança de 95%, 3,4-5,2), 4,1 MPa para BD2019t5 (intervalo de confiança de 95%, 3,2-5,0), 4,9 MPa (intervalo de confiança de 95%, 4,1-5,7) para BD2019t10, 4,9 MPa (intervalo de confiança de 95%, 3,4-6,5) para BD2019t15 e 5,5



MPa (intervalo de confiança de 95%, 4,4-6,5) para BD2019t20. O módulo permanece aproximadamente constante até cinco anos de envelhecimento, depois aumenta com dez anos de envelhecimento e permanece inalterado até quinze anos, quando ocorre um novo aumento em vinte anos de envelhecimento. De forma geral, o propelente se torna mais rígido ao longo do envelhecimento e o módulo médio aumenta 28% em vinte anos. A alteração no módulo do propelente ocorre de forma menos acentuada no envelhecimento artificial do que no envelhecimento natural, no qual o módulo mais que duplicou em vinte anos. A Análise de Variância (ANOVA) mostrou que há diferença estatisticamente significativa entre as médias de  $E$  das cinco amostras para um nível de significância de 25%.

Os ensaios de relaxamento foram realizados nos corpos de prova 1 a 5 de cada amostra previamente analisada em termos do módulo elástico. Para cada amostra de propelente, o módulo elástico médio dos cinco corpos de prova selecionados é representativo de toda a população. A Tabela 4.8 apresenta os tempos necessários para alcançar 70% do módulo de relaxamento inicial ( $t_{R,70\%}$ ) para todos os corpos de prova e suas médias.

Tabela 4.8: Valores de  $t_{R,70\%}$  por corpo de prova e sua média para o envelhecimento artificial

		$t_{R,70\%}$ (s)				
		BD2019	BD2019t5	BD2019t10	BD2019t15	BD2019t20
Amostra	CP					
1		39	61	99	98	70
2		44	63	233	104	119
3		137	114	243	148	92
4		153	155	254	137	76
5		175	126	200	126	162
Média		110	104	206	123	104
$Cv$ (%)		58	39	31	17	36

Para uma dada amostra, um maior módulo elástico do corpo de prova não reflete em um maior  $t_{R,70\%}$ , diferentemente do observado para o envelhecimento natural. O valor médio de  $t_{R,70\%}$  foi igual a 110 s para BD2019, 104 s para BD2019t5, 206 s para BD2019t10, 123 s para BD2019t15 e 104 s para BD2019t20.  $t_{R,70\%}$  médio permanece aproximadamente constante até cinco anos de envelhecimento, depois aumenta com dez anos de envelhecimento e começa a reduzir com quinze anos de envelhecimento. Isso indica uma redução na mobilidade das cadeias até dez anos de envelhecimento, seguida de um aumento na mobilidade a partir de quinze anos de envelhecimento. Os resultados indicam que a degradação física é o mecanismo principal em uma fase inicial de envelhecimento, porém a degradação química se torna o mecanismo predominante em uma fase posterior.

A Figura 4.12 apresenta os  $E_R$  para os corpos de prova BD2019t5, BD2019t10, BD2019t15 e BD2019t20, assim como os respectivos módulos elásticos ( $E$ ). Os resultados para BD2019 não envelhecida foram apresentados na Figura 4.5a.

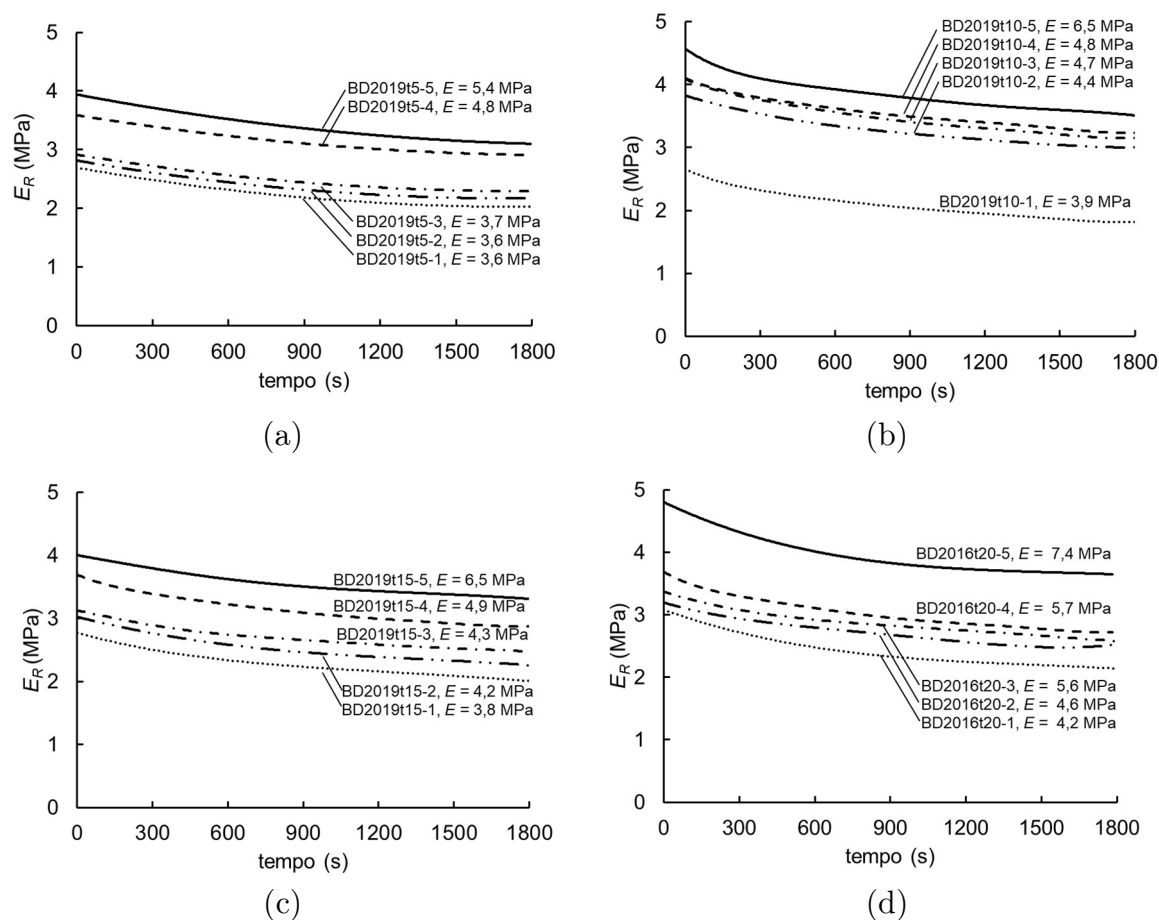


Figura 4.12: Curvas de módulo de relaxamento para o envelhecimento artificial da (a) BD2019t5; (b) BD2019t10; (c) BD2019t15 e (d) BD2019t20

Os resultados de módulo de relaxamento estão de acordo com os resultados de módulo elástico: quanto maior  $E$ , maior  $E_R$  para um dado corpo de prova. O módulo de relaxamento inicial ( $t = 0$  s) varia entre 2,2 e 4,3 MPa para BD2019, 3,6 e 5,4 MPa para BD2019t5, 2,7 e 4,6 MPa para BD2019t10, 3,8 e 6,5 MPa para BD2019t15 e 4,2 e 7,4 para BD2019t20. Há uma variação considerável no módulo de relaxamento de diferentes corpos de prova de uma mesma amostra, conforme observado para o módulo elástico e para o  $t_{R,70\%}$ , confirmando a não homogeneidade dos materiais. O módulo de relaxamento inicial médio ( $t = 0$  s) foi de 3,1MPa para BD2019, 3,3 MPa para BD2019t5, 3,8 MPa para BD2019t10, 3,4 MPa para BD2019t15 e 3,6 MPa para BD2019t20. Ao longo de vinte anos de envelhecimento artificial,  $E_R$  médio aumenta

16%, ou seja, o propelente se torna mais rígido, mas o efeito do envelhecimento é menos pronunciado no  $E_R$  do que no  $E$ . A alteração no  $E_R$  também é menos acentuada no envelhecimento artificial do que no envelhecimento natural, no qual  $E_R$  praticamente duplicou em vinte anos.

A análise conjunta de  $E$ ,  $E_R$  e  $t_{R,70\%}$  pode indicar uma alteração no mecanismo de degradação do propelente ao longo do tempo de envelhecimento acelerado.  $E$ ,  $E_R$  e  $t_{R,70\%}$  se mantêm aproximadamente constante até cinco anos de envelhecimento e aumentam com dez anos de envelhecimento. Porém, com vinte anos de envelhecimento, o aumento em  $E$  não reflete em maiores  $E_R$  e  $t_{R,70\%}$ .

#### 4.2.2 ENSAIOS MECÂNICOS EM UTM

Os valores de módulo elástico ( $E$ ) em tração medidos em UTM para a amostra BD2019 não envelhecida e para as amostras envelhecidas artificialmente são apresentados na Tabela 4.9. Três corpos de prova (CP) diferentes foram analisados para cada amostra. A tabela mostra o módulo por corpo de prova, além do módulo médio e do coeficiente de variação ( $Cv$ ) por amostra.

Tabela 4.9: Módulo elástico em tração para o envelhecimento artificial da BD2019

		$E$ (MPa)				
		BD2019	BD2019t5	BD2019t10	BD2019t15	BD2019t20
Amostra	CP					
	1	143,0	115,6	106,0	101,3	98,4
	2	131,4	109,0	104,9	96,1	92,7
	3	141,9	113,5	111,7	98,3	94,7
	Média	138,8	112,7	107,5	98,6	95,3
	$Cv$ (%)	4,6	3,0	3,4	2,7	3,0

A Figura 4.13 exemplifica os resultados obtidos nos ensaios realizados nos três corpos de prova da amostra BD2019. Além disso, a Figura 4.14 ilustra o módulo elástico médio em tração para a amostra BD2019 ao longo do envelhecimento artificial.

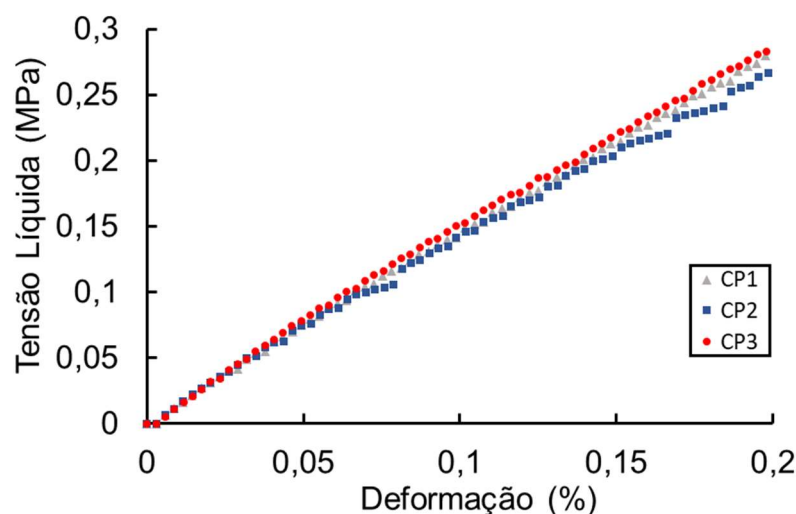


Figura 4.13: Ensaio de módulo elástico em tração realizados na amostra BD2019

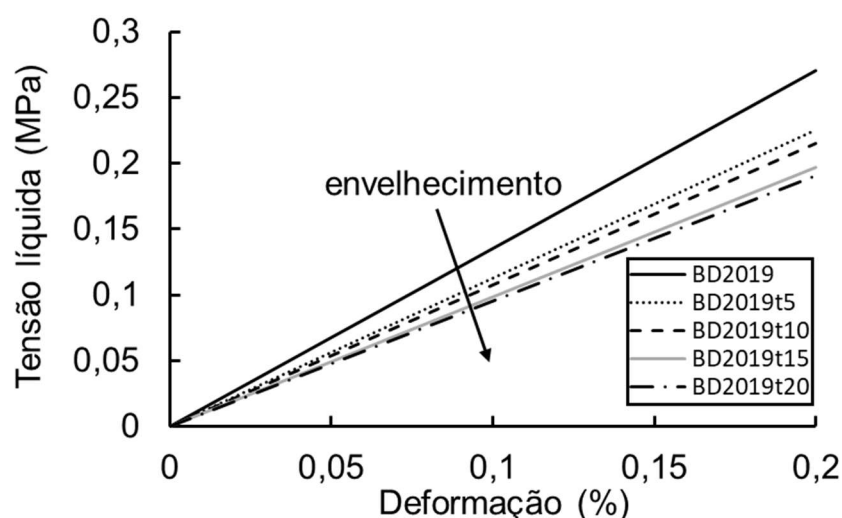


Figura 4.14:  $E$  médio em tração para o envelhecimento artificial da BD2019

A Tabela 4.9 mostra que os módulos médios em tração reduzem com o envelhecimento do propelente, ao contrário do observado nos ensaios de compressão. O módulo médio é igual a 138,8 MPa para BD2019, 112,7 MPa para BD2019t5, 107,5 MPa para BD2019t10, 98,6 MPa para BD2019t15 e 95,3 MPa para BD2019t20. Em

vinte anos, o módulo elástico médio em tração reduz em 31%. Diferenças entre as propriedades mecânicas em tração e compressão são reportadas na literatura para outros materiais. Essas diferenças podem ser causadas pela presença de vários defeitos no material, incluindo microfissuras, cuja influência é mais pronunciada em tração; em compressão, essas fissuras pode ser fechadas (MAKSIMOV; PLUME; JANSONS, 2005). Materiais de natureza anisotrópica também podem se comportar de maneira diferente sob tração e compressão (JIANHONG; WU; SUN, 2009; RAHMATPANA; GHANE; RAHMATPANA, 2019).

Os valores de  $C_v$  apresentados na tabela são muito mais baixos do que os calculados para os ensaios realizados em TMA, apresentando valor máximo igual a 4,6%. Essa menor variação nos resultados provavelmente se deve à maior dimensão dos corpos de prova utilizados, dessa forma, a falta de homogeneidade do material é mascarada e deixa de ser um problema perceptível experimentalmente. Quanto maior o corpo de prova, maior a probabilidade de ser mais representativo da amostra e menores os desvios observados.

De forma a comparar os resultados obtidos para os corpos de prova *dog-bone* com espessura reduzida e com espessura padrão, a amostra BD2016 também foi analisada ao longo do envelhecimento artificial. A Tabela 4.10 apresenta os resultados para as amostras envelhecidas por um período de tempo equivalente a 5 (BD2016t5), 10 (BD2016t10) e 15 (BD2016t15) anos. Os valores de módulo elástico variam bastante entre a BD2019 e a BD2016, pois as propriedades mecânicas são fortemente dependentes das dimensões do corpo de prova. Porém, comparando a variação do módulo em 15 anos para ambas as amostras, os valores são praticamente os mesmos: há uma redução de 29% no módulo da BD2019 e de 28% da BD2016. Os valores calculados para os  $C_v$  também são similares.

Tabela 4.10: Módulo elástico em tração para o envelhecimento artificial da BD2016

		$E$ (MPa)			
		BD2016	BD2016t5	BD2016t10	BD2016t15
Amostra	CP				
1		53,4	42,2	37,5	37,5
2		49,9	41,6	40,2	37,9
3		55,5	43,8	38,0	38,5
Média		52,9	42,6	38,5	38,0
$C_v$ (%)		5,4	2,7	3,7	1,4

Os valores dos parâmetros de ruptura para a amostra BD2019 ao longo do envelhecimento artificial são apresentados na Tabela 4.11. A tabela mostra os valores médios e os  $C_v$  por parâmetro para cada amostra. Três corpos de prova diferentes foram analisados para cada amostra e a tabela completa com todas as medidas é apresentada no Apêndice C. Alguns corpos de prova romperam no local onde a garra da UTM estava fixada, então esses resultados tiveram que ser descartados (Figura 4.15a). Considerou-se apenas os resultados nos quais a ruptura ocorreu na parte útil dos corpos de prova (Figura 4.15b).

Tabela 4.11: Parâmetros de ruptura para o envelhecimento artificial da BD2019

Parâmetro	BD2019		BD2019t5		BD2019t10		BD2019t15		BD2019t20	
	Média	$C_v$	Média	$C_v$	Média	$C_v$	Média	$C_v$	Média	$C_v$
Força máxima (N)	30,08	6%	24,68	3%	23,86	5%	23,37	7%	22,84	2%
Tensão máxima (MPa)	2,74	3%	2,34	9%	2,14	7%	2,25	11%	2,14	3%
$E$ (MPa)	155,45	1%	129,71	5%	124,98	9%	122,41	5%	116,48	2%
Força na ruptura (N)	28,94	7%	24,06	4%	23,06	5%	22,60	9%	22,06	3%
Tensão na ruptura (MPa)	2,63	4%	2,28	10%	2,07	8%	2,18	13%	2,07	3%
Deformação na ruptura (%)	6,83	7%	6,16	9%	5,78	8%	6,13	9%	6,50	6%
Deformação na carga máxima (%)	5,86	7%	5,49	7%	5,10	4%	5,34	12%	5,71	4%

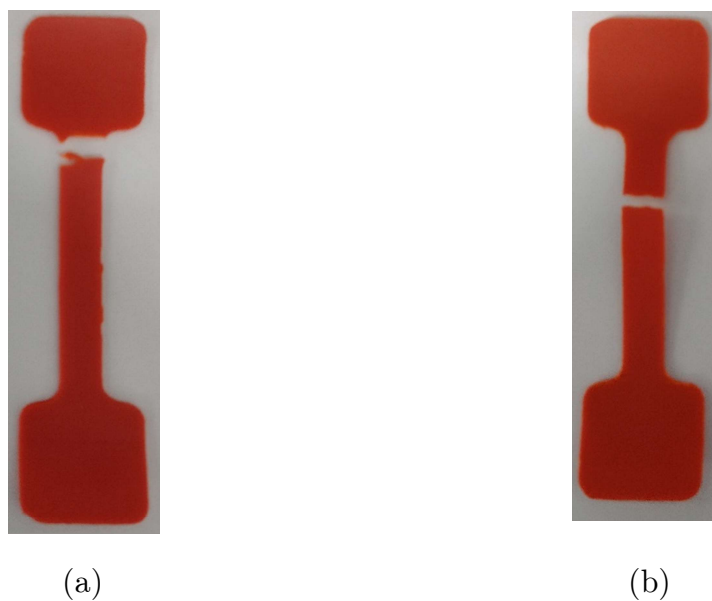


Figura 4.15: Corpos de prova após ruptura com resultado (a) descartado; (b) considerado

De forma geral, para BD2019, todos os parâmetros de ruptura reduziram ao longo do envelhecimento. Os valores dos  $C_v$  foram um pouco superiores aos calculados para os ensaios de módulo elástico. A Figura 4.16 exemplifica os resultados obtidos nos ensaios de ruptura realizados nos três corpos de prova da amostra BD2019.

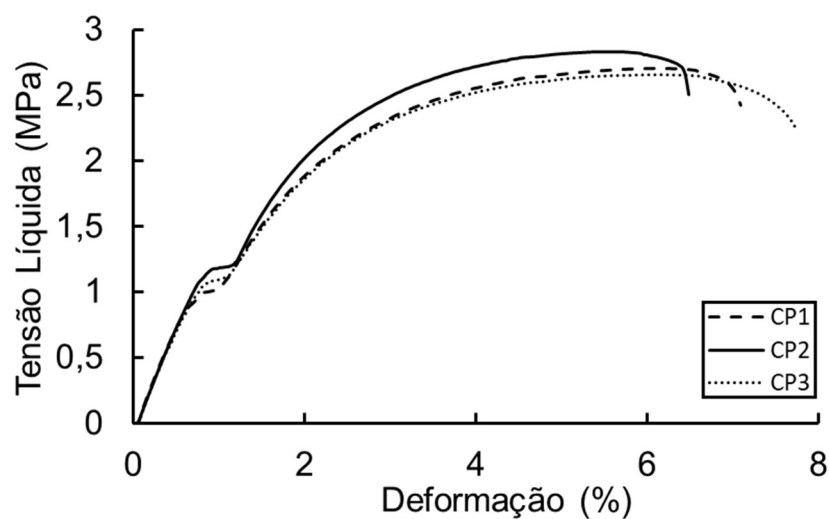


Figura 4.16: Ensaios de ruptura realizados na amostra BD2019



Para fins de comparação, os valores dos parâmetros de ruptura para a amostra BD2016 ao longo do envelhecimento artificial são apresentados na Tabela 4.12. A tabela mostra os valores médios e os  $C_v$  por parâmetro para cada amostra. Cinco corpos de prova diferentes foram analisados para cada amostra e a tabela completa com todas essas medidas é apresentada no Apêndice D.

Tabela 4.12: Parâmetros de ruptura para o envelhecimento artificial da BD2016

Parâmetro	BD2016		BD2016t5		BD2016t10		BD2016t15	
	Média	$C_v$	Média	$C_v$	Média	$C_v$	Média	$C_v$
Força máxima (N)	79,03	5%	71,12	3%	71,82	4%	68,48	3%
Tensão máxima (MPa)	1,52	6%	1,35	3%	1,39	6%	1,31	3%
$E$ (MPa)	62,59	6%	51,50	4%	51,01	5%	46,19	4%
Força na ruptura (N)	77,15	5%	69,60	3%	70,09	4%	66,87	3%
Tensão na ruptura (MPa)	1,48	6%	1,32	3%	1,36	5%	1,28	3%
Deformação na ruptura (%)	13,11	10%	15,61	5%	14,78	8%	16,99	10%
Deformação na carga máxima (%)	11,97	10%	14,04	6%	13,30	6%	15,20	9%

Para a amostra BD2016, também houve uma redução nos parâmetros de ruptura, com exceção da deformação na ruptura e na carga máxima, que aumentaram com o envelhecimento. Os valores dos  $C_v$  foram superiores aos calculados para os ensaios de módulo elástico, porém similares aos calculados para a amostra BD2019. Cabe incluir que os valores de módulo elástico médio apresentados nas Tabela 4.9 e 4.11 para BD2019 e nas Tabelas 4.10 e 4.12 para BD2016 são diferentes porque os ensaios foram realizados com taxas de deformação distintas. A Tabela 4.13 apresenta a variação dos parâmetros de ruptura após 15 e 20 anos de envelhecimento para BD2019 e após 15 anos para BD2016, comparadas às respectivas amostras não envelhecidas.

Tabela 4.13: Variação dos parâmetros de ruptura após 15 e 20 anos de envelhecimento

Parâmetro	BD2019		BD2016
	15 anos	20 anos	15 anos
Força máxima (N)	-22%	-24%	-13%
Tensão máxima (MPa)	-18%	-22%	-14%
$E$ (MPa)	-21%	-25%	-26%
Força na ruptura (N)	-5%	-3%	-13%
Tensão na ruptura (MPa)	-22%	-24%	-14%
Deformação na ruptura (%)	-17%	-21%	30%
Deformação na carga máxima (%)	-10%	-5%	27%

O módulo elástico em tração foi o parâmetro que apresentou maior redução ao longo do envelhecimento do propelente. Comparando os resultados de quinze anos de envelhecimento para a BD2019 e BD2016, é possível perceber que as variações nos parâmetros de ruptura foram diferentes para as duas amostras. Portanto, a espessura dos corpos de prova *dog-bone* influencia os resultados obtidos. A menor espessura dos corpos de prova da BD2019 pode ter levado a uma perda maior de plastificantes, visto que é cinco vezes menor do que a espessura da BD2016. A maior diferença nos resultados foi observada nas deformações na ruptura e na carga máxima, que apresentaram redução para BD2019 e aumento para BD2016. Para BD2019, em vinte anos de envelhecimento, há uma redução de cerca de 20% nos parâmetros de força e tensão máxima, módulo elástico e tensão e deformação na ruptura.

#### 4.2.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

De acordo com as análises de FTIR, as perdas de massa observadas em TGA estão relacionadas à evaporação de NG e DEP das amostras, que atuam como plastificantes no propelente. As análises de FTIR do condensado da amostra BD2019 não envelhecida foram apresentadas na Figura 4.6a. As análises de FTIR do condensado da amostra

BD2019 envelhecida artificialmente por 20 anos coletados após 3 e 8 horas de aquecimento são apresentadas na Figura 4.17.

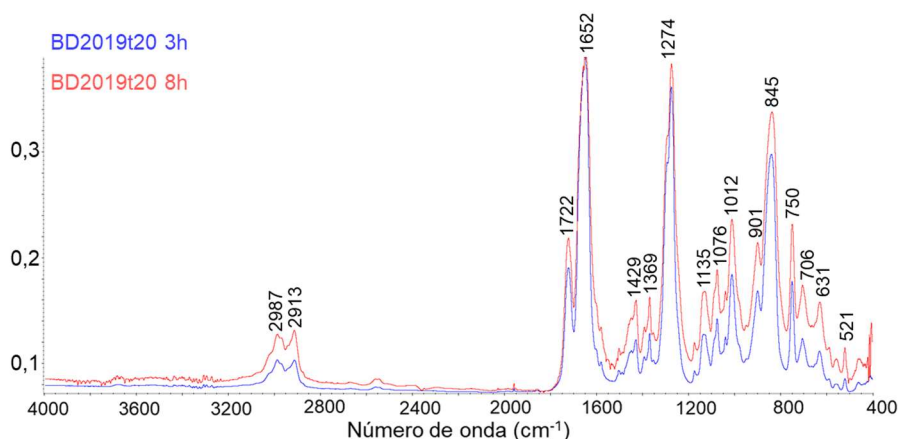


Figura 4.17: Espectros de FTIR dos condensados coletados após 3 e 8 horas para BD2019t20

Ambos os espectros da Figura 4.17 são muito semelhantes e indicam que a composição do condensado não se altera com o tempo de aquecimento. Comparando esses espectros com da amostra não envelhecida, é possível identificar as mesmas bandas características para a NG em 521, 631, 845, 901, 1429, 1652 e 2913  $\text{cm}^{-1}$  e para o DEP em 1076, 1135, 1369, 1722 e 2987  $\text{cm}^{-1}$ , além das bandas coincidentes para a NG e DEP em torno de 706, 750, 1012 e 1274  $\text{cm}^{-1}$ . Esse resultado confirma que NG e DEP também evaporam da amostra envelhecida artificialmente nos ensaios em TGA.

Os ensaios isotérmicos em TGA foram realizados nos corpos de prova que apresentaram os valores de  $E$  em compressão mais baixos, médios e mais altos para cada amostra, visando uma amostragem mais diversificada. A Tabela 4.14 apresenta as perdas de massa observadas para cada corpo de prova ao longo de 400 min e a média por amostra. A Figura 4.8 mostrou que apenas uma parte insignificante das perdas de massa observadas em TGA é proveniente da decomposição da NC.

Tabela 4.14: Perda de massa ao longo de 400 min para o envelhecimento artificial

		Perda de Massa				
Amostra		BD2019	BD2019t5	BD2019t10	BD2019t15	BD2019t20
CP						
$E_{\text{baixo}}$ (CP 1)		35,8%	32,9%	31,7%	33,2%	31,4%
$E_{\text{médio}}$ (CP 4)		34,5%	30,2%	32,9%	36,1%	33,7%
$E_{\text{alto}}$ (CP 5)		32,9%	32,8%	33,6%	33,5%	32,6%
Média		34,4%	32,0%	32,7%	34,3%	32,6%
$C_v$		4,2%	4,9%	2,9%	4,8%	3,5%

De acordo com a Tabela 4.14, não é possível observar nenhuma relação entre as perdas de massa e as propriedades mecânicas dos diferentes corpos de prova e amostras, em oposição ao observado no envelhecimento natural. As perdas de massa médias são aproximadamente constantes ao longo do envelhecimento artificial, com uma variação maior apenas para a amostra envelhecida por 15 anos. A perda de massa global para todas as amostras é igual a 33,0% com  $C_v$  igual a 4,3%. O valor de  $C_v$  global é menor do que o  $C_v$  observado para as amostras BD2019t5 e BD2019t15, ou seja, a variação se encontra dentro do esperado para a técnica. Esperava-se que o aumento observado nos módulos elásticos e de relaxamento em compressão com o envelhecimento refletissem na redução das perdas de massa, porém isso não foi observado. É possível que a evaporação de NG e DEP seja facilitada pela quebra das cadeias de nitrocelulose ao longo do envelhecimento artificial, assim a perda de massa não seria necessariamente proporcional ao teor de plastificantes. Esse comportamento pode ser um indicativo de que a análise de perda de massa em TGA não seja eficaz para avaliar, isoladamente, o teor de plastificantes nos propelentes e deva ser usada em associação com outras técnicas.

## 4.2.4 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL

Os mesmos corpos de prova 1, 4 e 5 também foram analisados por GPC. A Tabela 4.15 apresenta  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  e  $M_p$  por corpo de prova e sua média (NATO, 2009), além de  $D$  (Eqs. 2.11-2.14). As distribuições de massa molar médias são apresentadas na Figura 4.18.

Tabela 4.15:  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  e  $M_p$  para o envelhecimento artificial

Amostra	CP	$M_n$ (kg/mol)	$M_w$ (kg/mol)	$M_z$ (kg/mol)	$M_p$ (kg/mol)	$D$
BD2019	1	136,6	652,0	2125,5	436,8	4,8
	4	139,3	604,1	1943,3	407,8	4,3
	5	134,1	583,8	1782,1	411,5	4,4
	Média	140,2	664,1	1950,3	418,7	4,5
	$Cv$ (%)	1,9	5,7	8,8	3,8	5,5
BD2019t5	1	120,4	354,4	751,5	339,1	2,9
	4	123,9	371,8	773,3	334,5	3,0
	5	126,1	379,8	780,8	337,8	3,0
	Média	123,5	368,6	768,5	337,1	3,0
	$Cv$ (%)	2,4	3,5	2,0	0,7	1,2
BD2019t10	1	108,9	344,4	709,4	342,3	3,2
	4	116,0	367,2	824,1	345,9	3,2
	5	116,1	347,0	742,5	319,6	3,0
	Média	113,6	352,9	758,7	335,9	3,1
	$Cv$ (%)	3,6	3,5	7,8	4,2	3,3
BD2019t15	1	108,0	364,4	821,8	328,5	3,4
	4	108,9	340,9	725,6	319,5	3,1
	5	107,4	338,8	745,6	316,6	3,2
	Média	108,1	348,0	764,3	321,5	3,2
	$Cv$ (%)	0,7	4,1	6,6	1,9	4,2
BD2019t20	1	96,7	329,1	771,2	176,6	3,4
	4	92,3	327,3	789,3	182,1	3,5
	5	99,5	325,0	752,0	177,5	3,3
	Média	96,2	327,1	770,8	178,7	3,4
	$Cv$ (%)	3,8	0,6	2,4	1,6	4,1

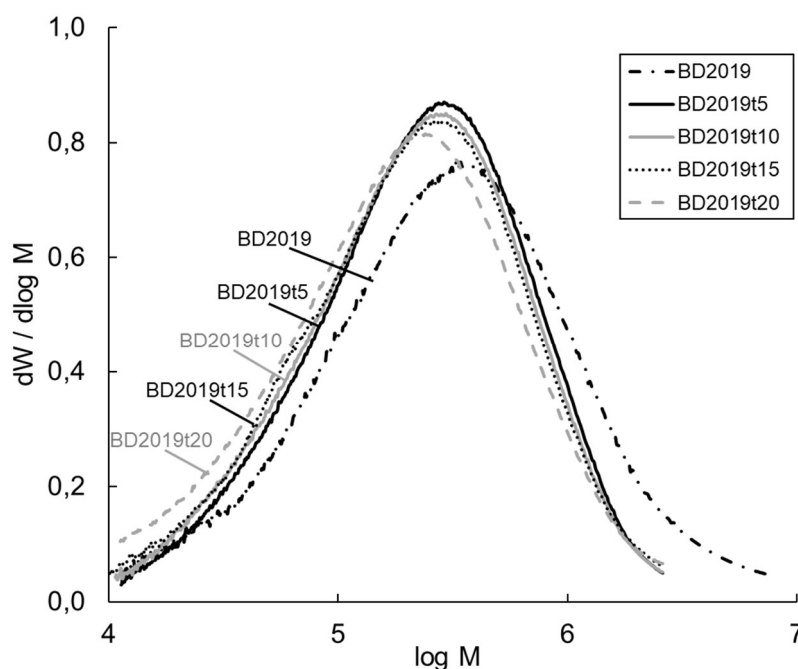


Figura 4.18: Distribuição de massa molar média da NC para o envelhecimento artificial

De forma geral, os valores médios de  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  e  $M_p$  diminuem ao longo do envelhecimento artificial.  $M_z$  foi a mais sensível ao envelhecimento, o que indica uma predominância da quebra de cadeias longas (NATO, 2009). A redução observada no módulo elástico em tração e nos parâmetros de ruptura com o envelhecimento pode estar relacionada à redução nas massas molares devido à cisão das cadeias de NC. Essa relação entre a redução das MMs e a redução dos parâmetros de ruptura ao longo do envelhecimento artificial também foi reportada por VOLK *et al.* (1987) e VOLK & WUNSCH (1985). Por outro lado, o resultado indica que a redução nas MMs não apresentou influência nos módulos elástico e de relaxamento em compressão. Além disso, é observada uma redução inicial na polidispersão das amostras, que depois se mantém aproximadamente constante.

## 4.2.5 MICROCALORIMETRIA DE FLUXO DE CALOR

Os valores caloríficos obtidos em calorímetro são apresentados na Tabela 4.16. As curvas de fluxo de calor ( $Q$ ) obtidos nos ensaios em HFC são apresentados na Figura 4.19 e os principais parâmetros calculados são exibidos na Tabela 4.17.

Tabela 4.16: Valores caloríficos para o envelhecimento artificial da BD2019

Amostra	BD2019	BD2019t5	BD2019t10	BD2019t15	BD2019t20
Valor calorífico (kJ/kg)	4125,86	4397,5	4219,6	4551,8	4295,2

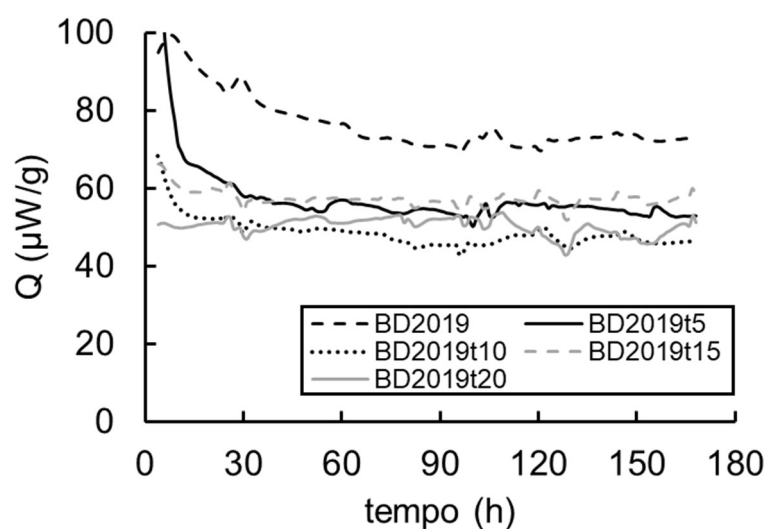


Figura 4.19: Curvas de fluxo de calor para o envelhecimento artificial

Tabela 4.17: Resultados dos ensaios de HFC para o envelhecimento artificial da BD2019

Amostra	BD2019	BD2019t5	BD2019t10	BD2019t15	BD2019t20
$Q_{\max}$ ( $\mu\text{W/g}$ )	99,46	117,91	68,21	66,22	54,04
$\Delta Q$ (%)	0,97	0,68	0,60	0,65	0,61
$D_{344}$ (mm)	303	290	420	420	480

Todas as amostras de propelentes foram classificadas como quimicamente estáveis por no mínimo dez anos de armazenamento a 25°C, pois apresentaram valores de  $Q_{\max}$

inferiores a  $201 \mu\text{W/g}$ , conforme critério estabelecido pela norma STANAG 4582. Ao longo do envelhecimento artificial,  $Q_{\text{max}}$  reduziu e  $D_{344}$  aumentou, com exceção da amostra BD2019t5. Cabe destacar que, segundo a STANAG 4582, não significa que um propelente com fluxo de calor mais alto seja menos estável do que um propelete com fluxo de calor mais baixo. As amostras apresentaram valores de  $\Delta Q$  inferiores a 2,5 %, conforme recomendado pela norma NEB/T M-255. Além disso, as amostras também foram consideradas estáveis pelo critério de diâmetro de segurança, pois os valores de  $D_{344}$  variaram entre 290 e 480 mm, superiores ao diâmetro do grão propelente, de 70 mm (EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007; NATO, 2004a).

#### 4.3 PREVISÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

A previsão das propriedades mecânicas dos propelentes de base dupla ao longo do envelhecimento é fundamental para análise do tempo de vida útil das munições. Na presente seção, serão apresentados os modelos matemáticos para previsão dos módulos elásticos em compressão e em tração, além da tensão máxima, com base nos resultados obtidos. A Figura 4.20 apresenta a regressão linear do  $E$  em compressão para o envelhecimento natural com a respectiva equação e coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

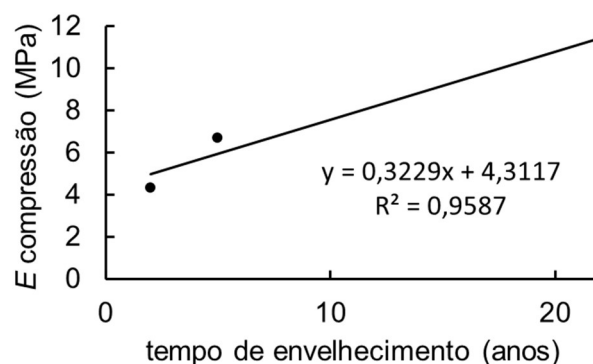


Figura 4.20: Regressão do  $E$  em compressão para o envelhecimento natural.



A Figura 4.21 apresenta as regressões polinomiais de ordem 2 dos resultados de módulos elásticos em compressão e em tração e à tensão máxima para o envelhecimento artificial. Optou-se pela regressão polinomial dos resultados porque os valores de  $R^2$  para a regressão linear foram baixos (0,8312 para  $E$  em compressão, 0,8608 para  $E$  em tração e 0,6751 para tensão máxima).

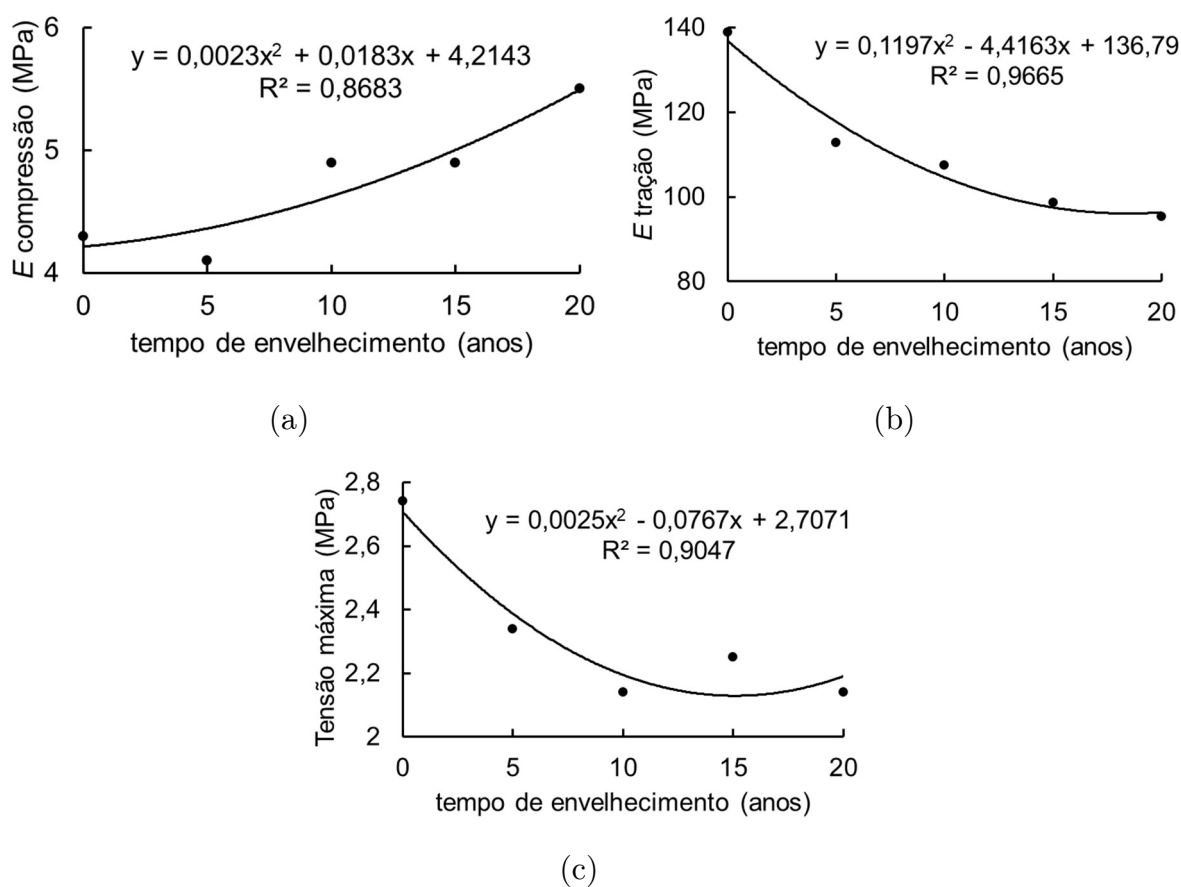


Figura 4.21: Regressão para o envelhecimento artificial (a)  $E$  em compressão; (b)  $E$  em tração; (c) Tensão máxima

#### 4.4 RELAÇÃO ENTRE DIFERENTES PROPRIEDADES

Nessa seção, serão analisadas como algumas propriedades são alteradas em relação a outras, de forma a compreender como as propriedades estão relacionadas

entre si e aos mecanismos de degradação química e física que ocorrem ao longo do envelhecimento.

Para o envelhecimento natural, a Figura 4.22 perda de massa observada no TGA reduz à medida que o  $E$  em compressão aumenta por uma relação linear (Figura 4.22a). Conforme previamente discutido, a redução na perda de massa indica uma redução no teor de plastificantes e reflete no aumento do  $E$  em compressão devido ao aumento da rigidez do material. Em oposição, o tempo de relaxamento  $t_{R,70\%}$  aumenta com o  $E$  em compressão, também em uma relação linear (Figura 4.22b). O aumento no tempo de relaxamento  $t_{R,70\%}$  indica uma redução na mobilidade das cadeias de NC e reflete no aumento do  $E$  em compressão com o envelhecimento.

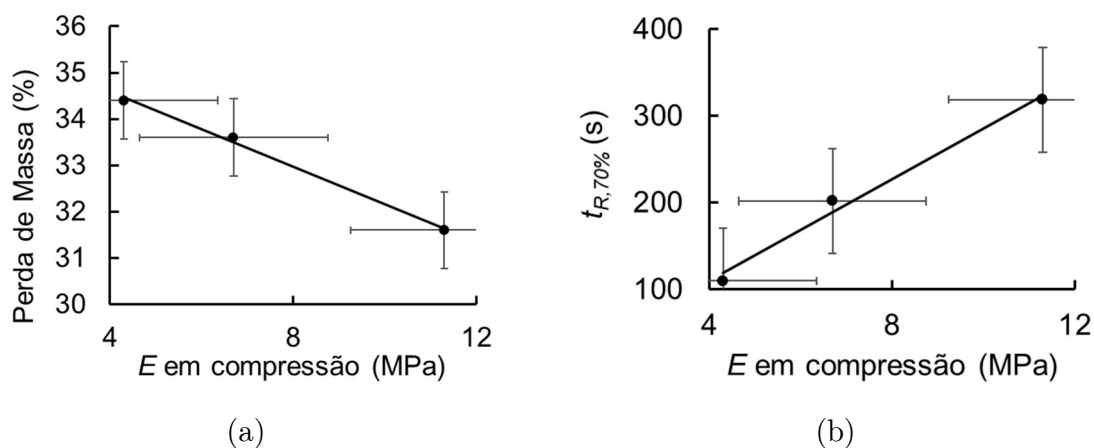


Figura 4.22: Relação entre propriedades para o envelhecimento natural (a) Perda de massa versus  $E$  em compressão; (b)  $t_{R,70\%}$  versus  $E$  em compressão.

Ao longo do envelhecimento artificial, é possível observar uma relação linear entre a redução da massa molar média numérica ( $M_n$ ) e a redução do  $E$  em tração (Figura 4.23a), além da redução de  $M_n$  com o tempo de envelhecimento (Figura 4.23b). Com a quebra das cadeias de NC, há um aumento na quantidade de terminais de cadeia, pois a quebra de uma cadeia longa com dois terminais gera duas cadeias mais curtas com quatro terminais. Os grupos terminais em polímeros possuem maior grau de liberdade

para movimentos moleculares, o que tende a aumentar a mobilidade geral da estrutura do polímero (BOYER, 1968; FOX JR.; FLORY, 1950).

Por outro lado, à medida que  $M_n$  reduz com o envelhecimento, o  $E$  em compressão aumenta (Figura 4.23c). A Figura 4.23d ilustra a variação de  $t_{R,70\%}$  com o tempo de envelhecimento e indica uma alteração no mecanismo de degradação. No estágio inicial de envelhecimento, a perda de plastificantes parece ser o mecanismo de degradação principal e há um aumento de  $t_{R,70\%}$ , ou seja, uma redução na mobilidade do material. Em um estágio posterior de envelhecimento, a quebra das cadeias de NC se torna o mecanismo predominante e há uma redução de  $t_{R,70\%}$ , ou seja, a mobilidade do material aumenta.

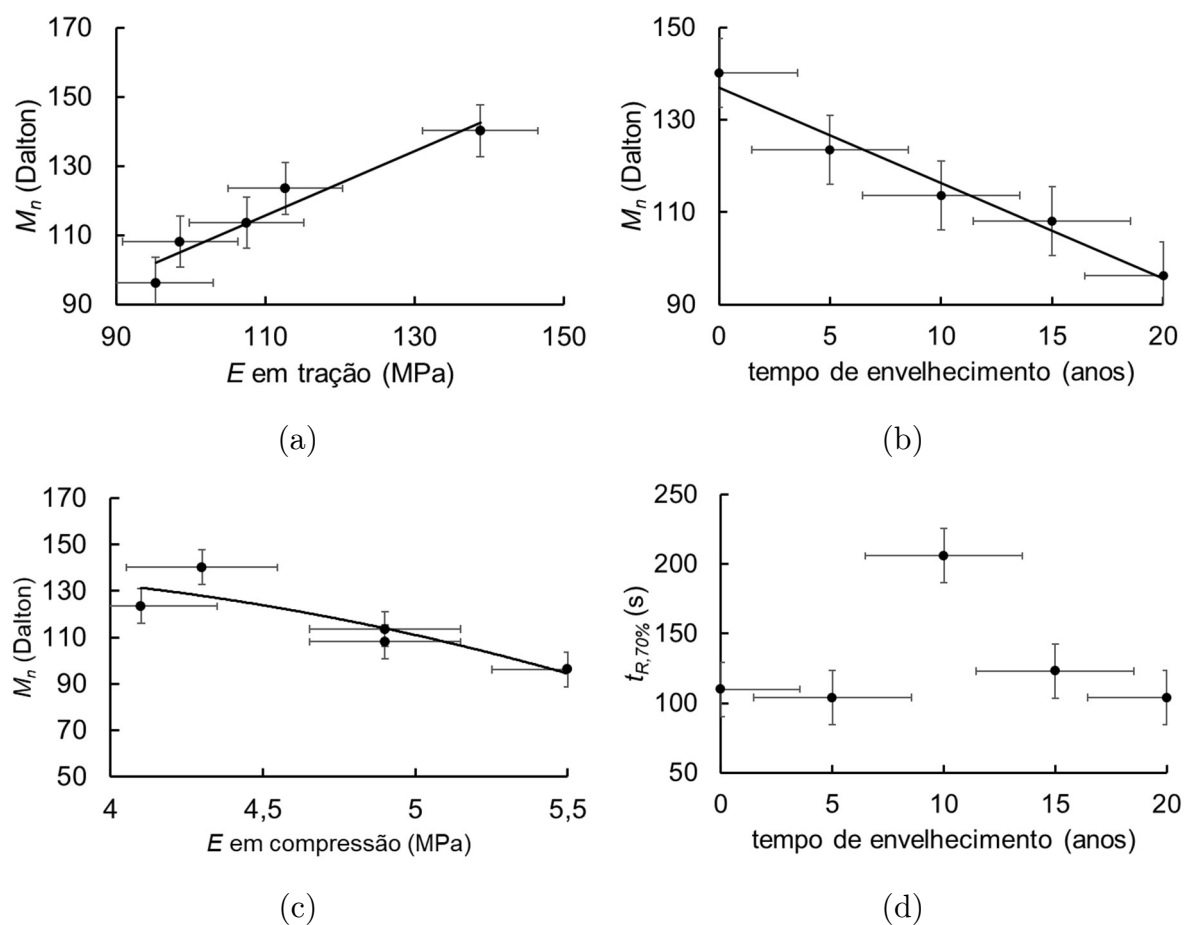


Figura 4.23: Relação entre propriedades para o envelhecimento artificial (a)  $M_n$  versus  $E$  em tração; (b)  $M_n$  versus tempo de envelhecimento; (c)  $M_n$  versus  $E$  em compressão; (d)  $t_{R,70\%}$  versus tempo de envelhecimento

## 5 CONCLUSÃO

O presente trabalho investigou a alteração de diferentes propriedades mecânicas de propelentes de base dupla ao longo do envelhecimento e sua relação com as degradações química e física. Foram analisados tanto o envelhecimento natural, para amostras fabricadas em 1999, 2016 e 2019, quanto o envelhecimento artificial, realizado à 60 °C por tempos equivalentes a até 20 anos de envelhecimento natural.

Para o envelhecimento natural, os módulos elástico e de relaxamento praticamente dobraram em 20 anos. Os resultados indicaram um aumento da rigidez do propelente e uma redução na mobilidade das cadeias com o envelhecimento. Foi observada uma variação considerável no módulo de diferentes corpos de prova de uma mesma amostra de propelente, indicando a não homogeneidade dos materiais. No entanto, os resultados de módulo são coerentes: quanto maior o módulo elástico, maior o módulo de relaxamento para um dado corpo de prova. As análises também indicaram que o envelhecimento ocorre de forma não uniforme ao longo do grão propelente. A redução nas perdas de massa médias observadas em TGA e o aumento nos tempos de relaxamento indicaram que o envelhecimento reduz o teor de plastificantes. As análises em FTIR confirmam que as perdas de massa observadas em TGA são referentes à perda de nitroglicerina e dietilftalato por evaporação. As massas molares médias reduziram com o envelhecimento da BD2019 para a BD2016, porém aumentaram da BD2016 para a BD1999. Os resultados sugerem que o teor de plastificantes é o principal fator responsável por influenciar as propriedades mecânicas dos propelentes na fase inicial de envelhecimento. Porém, em uma fase posterior de envelhecimento, as propriedades mecânicas do propelente são relacionadas tanto ao teor de plastificantes quanto à massa molar. O mecanismo de degradação predominante no envelhecimento natural do propelente é a degradação física, referente à perda de plastificantes, e reflete

no aumento dos módulos elástico e de relaxamento em compressão. Apesar da variação observada nas propriedades mecânicas, todos os propelentes foram classificados como quimicamente estáveis ao longo do envelhecimento natural pelo critério de fluxo máximo de calor estabelecido pela STANAG 4582.

Para o envelhecimento artificial, os módulos elástico e de relaxamento em compressão também aumentaram. Da mesma forma, foi observada uma variação considerável nos módulos em compressão de diferentes corpos de prova de uma mesma amostra de propelente, confirmando a não homogeneidade dos materiais. Essa variação nos resultados de módulos não foi observada nos testes realizados na máquina de ensaio universal, o que pode ser atribuído à maior dimensão dos corpos de prova. O módulo elástico em tração e os parâmetros de ruptura reduziram com o envelhecimento, em oposição aos resultados obtidos em compressão. Os resultados obtidos para os corpos de prova *dog-bone* com espessura reduzida e espessura padrão foram similares para os ensaios de módulo elástico, mas não para os ensaios de ruptura. As perdas de massa médias observadas em TGA são aproximadamente constantes ao longo do envelhecimento artificial. Esse comportamento pode ser um indicativo de que a evaporação de NG e DEP pode ser facilitada pela quebra das cadeias de NC ao longo do envelhecimento artificial. Portanto, demonstrou-se que a técnica TGA não é eficaz para avaliar isoladamente o teor de plastificantes nos propelentes. As massas molares médias reduziram ao longo do envelhecimento artificial devido à cisão das cadeias de NC. Os resultados indicaram que a redução nas massas molares influencia diretamente e, em maior intensidade, as propriedades mecânicas em tração. Em 20 anos de envelhecimento, evidenciou-se uma redução de cerca de 20% nos parâmetros de força e tensão máxima, módulo elástico em tração e tensão e deformação na ruptura para a amostra BD2019. Os resultados indicaram que a perda de plastificantes é o mecanismo de degradação principal na fase inicial de envelhecimento, uma vez que há uma redução na mobilidade do material. Porém, em um estágio posterior de envelhecimento, a

quebra das cadeias de NC parece ser o mecanismo de degradação predominante e há um aumento na mobilidade do material. Apesar da variação observada nas propriedades mecânicas, todos os propelentes foram classificados como quimicamente estáveis ao longo do envelhecimento artificial pelo critério de fluxo máximo de calor estabelecido pela STANAG 4582.

## 5.1 PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE

Como possibilidade de continuidade ao presente trabalho, sugere-se a realização de ensaios de compressão com corpos de prova maiores em máquina de ensaio universal, uma vez que os resultados obtidos em TMA apresentaram uma variação considerável e indicam uma não homogeneidade do material. Além disso, é indicada a avaliação do teor de plastificantes ao longo do envelhecimento do propelente por outro método, já que os resultados obtidos para o envelhecimento artificial indicam que a análise em TGA pode não ser indicada para essa finalidade. Cabe incluir que a avaliação da migração e evaporação de plastificantes ao longo do grão propelente é uma área que carece de estudos na literatura. Outra possibilidade consiste na análise de outras propriedades mecânicas de interesse, visto que as propriedades em tração e compressão apresentaram comportamento distinto ao longo do envelhecimento do propelente. Em particular, pode-se destacar a necessidade de avaliação das propriedades mecânicas em tração ao longo do envelhecimento natural do propelente para comparação com os resultados obtidos para o envelhecimento artificial.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM. **ASTM E111 – 17**: Standard Test Method for Young's Modulus, Tangent Modulus, and Chord Modulus. West Conshohocken: ASTM International, 2017.

AUSTRUY, H. Double-base Propellants. *In*: DAVENAS, A. **Solid Rocket Propulsion Technology**. Pérgamo: Elsevier Ltd, 1993. p. 369-413.

BOBIĆ, Nikola R.; SIMONOVIĆ, Radovan S.; DRMANIĆ, Saša Ž.; MILIĆ, Stefan Z.; NIKOLIĆ, Jasmina B.; STOILJKOVIĆ, Slaviša D.; TERZIĆ, Nebojša S. The influence of migration processes in gunpowder charge on the quality of mortar ammunition. **Hemijska Industrija**, v. 71, p. 231–240, 2017.

BOHN, Manfred A. Prediction of in-service time period of three differently stabilized single base propellants. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 34, n. 3, p. 252–266, 2009a.

BOHN, Manfred A. Prediction of equivalent time-temperature loads for accelerated ageing to simulate preset in-storage ageing and time-temperature loads. *In*: 40TH INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT ON 'ENERGETIC MATERIALS – CHARACTERIZATION, MODELLING, VALIDATION', 2009, Karlsruhe. **Anais** [...]. Pfinztal: Fraunhofer ICT, 2009b. p. 78.1-78.28.

BOHN, Manfred A. Principles of Ageing of Double Base Propellants and its Assessment by Several Methods Following Propellant Properties. *In*: 49TH INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT ON 'ENERGETIC MATERIALS. SYNTHESIS, PROCESSING, PERFORMANCE', 2018, Karlsruhe. **Anais** [...]. Pfinztal: Fraunhofer ICT, 2018. p. 96.1-96.49.

BOHN, Manfred A.; EISENREICH, Norbert; DOERICH, Manuela; PONTIUS, Heike. Characterization of ageing of NC based gun propellants by molar mass degradation of nitrocellulose and its modelling by random chain scission models including the description of the complete molar mass distribution functions. *In*: 5TH INTERNATIONAL NITROCELLULOSE SYMPOSIUM, 2012, Spiez. **Anais** [...]. Wimmis: Nitrochemie Wimmis AG, 2012. p. 1–29.

BOHN, Manfred A.; VOLK, Fred. Aging Behavior of Propellants investigated by heat generation, stabilizer consumption, and molar mass degradation. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 17, n. 4, p. 171–178, 1992.

BOYER, R. F. Dependence of Mechanical Properties on Molecular Motion. **Polymers, Polymer Engineering and Science**, v. 8, n. 3, p. 161–185, 1968.

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

CADOGAN, D. F.; HOWICK, C. J. Plasticizers. *In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* . Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. p. 599–618.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Fundamentals of materials science and engineering - An integrated approach** . 4. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012.

CHARTOFF, RICHARD P.; MENCZEL, JOSEPH D.; DILLMAN, STEVEN H. Dynamic mechanical analysis (DMA). *In: MENCZEL J. D.; PRIME R. B. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2009.

CHELOUCHE, Salim; TRACHE, Djalal; BENAYACHI, Ibrahim; TARCHOUN, Fouzi; KHIMECHE, Kamel; MEZROUA, Abderrahmane. A New Procedure for Stability Control of Homogeneous Solid Propellants by Combination of Vacuum Stability Test, FTIR and PCA. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics** , v. 45, p. 1–15, 2020.

CHIN, Anton; ELLISON, Daniel S.; POEHLEIN, Sara K.; AHN, Myong K. Investigation of the decomposition mechanism and thermal stability of nitrocellulose/nitroglycerine based propellants by electron spin resonance. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics** , v. 32, n. 2, p. 117–126, 2007.

CZERWIŃSKA, Magdalena; PRASUŁA, Piotr. Study of Thermo-Mechanical Properties of Aged Homogeneous Solid Rocket Propellant According to STANAG Requirements. **Problemy Techniki Uzbrojenia** , v. 145, n. 1, p. 47–63, 2018.

CZERWIŃSKA, Magdalena; ŻMUDA-GOŁĘBIEWSKA, Agnieszka; PRASUŁA, Piotr. Research of Homogeneous Solid Rocket Propellant Properties Before and After Accelerated Ageing. **Problemy Techniki Uzbrojenia** , v.148, n.4, p. 101–113, 2018.

DE KLERK, Wim P. C. Assessment of stability of propellants and safe lifetimes. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics** , v. 40, n. 3, p. 388–393, 2015.

DE KLERK, Wim P. C.; BOERS, Marco N. Sample geometry as critical factor for stability research. **Thermochimica Acta** , v. 401, n. 1, p. 43–52, 2003.



DEFANTI, B. F. de S. **Influência do envelhecimento no Desempenho de propelentes à base de nitrocelulose** . 2019. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2019.

DEFANTI, B. F. de S.; MENDONÇA-FILHO, L. G.; NICHELE, J. Effect of ageing on the combustion of single base propellants. **Combustion and Flame** , v. 221, n. 2, p. 212–218, 2020.

DRIEL, Chris Van; KLERK, Wim De. Functional lifetime of gun propellants. *In: 19TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF BALLISTICS*, 2001, Interlaken. **Anais** [...]. Interlaken: 2001. p. 139–145.

DRUET, L.; ASSELIN, M. A review of stability test methods for gun and mortar propellants, i: the chemistry of propellant ageing. **Journal of Energetic Materials** , v. 6, n. 1–2, p. 27–43, 1988.

ELBASUNEY, Sherif; FAHD, Ahmed; MOSTAFA, Hosam E.; MOSTAFA, Sherif F.; SADEK, Ramy. Chemical stability, thermal behavior, and shelf life assessment of extruded modified double-base propellants. **Defence Technology** , v. 14, n. 1, p. 70–76, 2018.

EXÉRCITO BRASILEIRO. **NEB/T M-255** : Determinação da Estabilidade Química por Microcalorimetria. Brasília: EXÉRCITO BRASILEIRO, 2007.

FIAMENGO, Ivona; SUĆESKA, Muhamed; MUŠANIĆ, Sanja MATEČIĆ. Determination of Nitroglycerine Content in Double Base Propellants by Isothermal Thermogravimetry. **Central European Journal of Energetic Materials** , v. 7, n. 1, p. 3–19, 2010.

FLORY, Paul J. The Configuration of Real Polymer Chains. **The Journal of Chemical Physics** , v. 17, n. 3, p. 303–310, 1949.

FOX JR., Thomas G.; FLORY, Paul J. Second-order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. **Journal of Applied Physics** , v. 21, p. 581–591, 1950.

GAZONAS, George A. **The Mechanical Response of M30, XM39, and JA2 Propellants at Strain from  $10^{-2}$  to  $250 \text{ sec}^{-1}$** . Aberdeen Proving Ground: U.S. Army Laboratory Command Ballistic, 1991.

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

HERDER, G.; WETERINGS, F. P.; DE KLERK, W. P. C. Mechanical analysis on rocket propellants. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** , v. 72, n. 3, p. 921–929, 2003.

HOWARD, Stephen L.; LEADORE, Michael G.; NEWBERRY, Joyce E. **High-Rate Mechanical Properties of JA2 Propellant at Temperatures from -50 to 80 °C** . Aberdeen Proving Ground: Army Research Laboratory, 2015.

HUSBAND, D. Mark. Use of Dynamic Mechanical Measurements to determine the aging behavior of solid propellant. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics** , v. 17, n. 4, p. 196–201, 1992.

JIANHONG, Ye; WU, F. Q.; SUN, J. Z. Estimation of the tensile elastic modulus using Brazilian disc by applying diametrically opposed concentrated loads. **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences** , v. 46, n. 3, p. 568–576, 2009.

JUDGE, Michael D. An investigation of composite propellant accelerated ageing mechanisms and kinetics. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics** , v. 28, n. 3, p. 114–119, 2003.

KELLEY, FRANK N. Solid Propellant Mechanical Properties Testing, Failure Criteria, and Aging. **Propellants Manufacture, Hazards, and Testing** , p. 188–243, 1969.

KIMURA, J. Kinetic Mechanism on Thermal Degradation of a Nitrate Ester Propellant. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics** , v. 13, p. 8–12, 1988.

LEMOS, Mauricio F.; BOHN, Manfred A. The effect of plasticizers on the glass-to-rubber behavior of Desmophen® 2200 based elastomers used for composite propellants. *In: 46TH INTERNATIONAL ANNUAL CONFERENCE OF ICT ON ‘ENERGETIC MATERIALS – PERFORMANCE, SAFETY AND SYSTEM APPLICATIONS’*, 2015, Karlsruhe. **Anais [...]**. Pfinztal: Fraunhofer ICT, 2015. p. 22.1-22.26.

LEMOS, Mauricio Ferrapontoff. **Funcionalização de Polibutadieno Hidroxilado e Líquido (PBLH) com Azido-octano** . 2018. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

LEMOS, Mauricio Ferrapontoff; BOHN, Manfred August. DMA of polyester-based polyurethane elastomers for composite rocket propellants containing different energetic plasticizers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** , v. 131, p. 595–600, 2018.

LIEB, Robert J.; LEADORE, Michael G. **Time-Temperature Shift Factors for Gun Propellants** . Aberdeen Proving Ground: U.S. Army Research Laboratory, 1993.

LINDBLOM, Torbjörn; CHRISTY, Alfred A.; LIBNAU, Fred O. Quantitative determination of stabiliser in a single base propellant by chemometric analysis of Fourier transform infrared spectra. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 29, n. 2, p. 243–254, 1995.

LIU, Liu; GONG, Decai; BRATASZ, Lukasz; ZHU, Zhanyun; WANG, Chengming. Degradation markers and plasticizer loss of cellulose acetate films during ageing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 168, p. 108952, 2019.

LORD, J. D.; MORRELL, R. **A National Measurement Good Practice Guide: Elastic Modulus Measurement**. Londres: National Physical Laboratory, 2006.

MAKSIMOV, R. D.; PLUME, E. Z.; JANSONS, J. O. Comparative studies on the mechanical properties of a thermoset polymer in tension and compression. **Mechanics of Composite Materials**, v. 41, n. 5, p. 425–436, 2005.

MANELIS, G. B. **Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and Propellants**. 1 ed. Londres: Routledge, 2003.

MILLER, T. C.; WOJNAR, C. S.; LOUKE, J. A. Measuring Propellant Stress Relaxation Modulus Using Dynamic Mechanical Analyzer. **Journal of propulsion and power**, v. 33, n. 5, p. 1252–1259, 2017.

MITCHEM, L.; MIO, C.; SNOOK, R. D. Diffusion of transdermally delivered nitroglycerin through skin mimetics using photoacoustic and attenuated total reflectance spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 511, n. 2, p. 281–288, 2004.

MUŠANIC, S. M.; SUĆESKA, M. Dynamic mechanical properties of artificially aged double base rocket propellant and the possibilities for the prediction of their service lifetime. **Central European Journal of Energetic Materials**, v. 10, n. 2, p. 225–244, 2013.

MUŠANIC, S. Matečić; SUĆESKA, M. Artificial ageing of double base rocket propellant: Effect on dynamic mechanical properties. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 96, n. 2, p. 523–529, 2009.

NASA. **Solid Propellant Grain Structural Integrity Analysis**. Ohio: NASA, 1973.

NATO. **Structural Assessment of Solid Propellants**. Neuilly-sur-Seine, 1997.

NATO. **STANAG 4443**: Explosives uniaxial compressive test. Bruxelles: NATO, 1998.

NATO. **STANAG 4506**: Explosive materials, physical/mechanical properties uniaxial tensile test. Bruxelas: NATO, 2000.

NATO. **STANAG 4582**: Explosives, nitrocellulose based propellants, stability test procedure and requirements using heat flow calorimetry. Bruxelas: NATO, 2004a.

NATO. **AOP-48**: Explosives, nitrocellulose-based propellants, stability test procedures and requirements using stabilizer depletion. Bruxelas: NATO, 2008.

NATO. **STANAG 4178**: Test procedures for assessing the quality of deliveries of nitrocellulose from one nato nation to another. Bruxelas: NATO, 2009.

NATO. **STANAG 4178**: Test procedures for assessing the quality of deliveries of nitrocellulose from one nato nation to another. Bruxelas: NATO, 2009.

RAHMATPANA, Shirin; GHANE, Mohmad; RAHMATPANA, Alireza. Determination of Tensile and Compressive Moduli of Polymer Composites Using Three Points Cantilever. **American Journal of Mechanical and Industrial Engineering** , v. 4, n. 1, p. 21–27, 2019.

RICHARDSON, Emma; GIACHET, Miriam Truffa; SCHILLING, Michael; LEARNER, Tom. Assessing the physical stability of archival cellulose acetate films by monitoring plasticizer loss. **Polymer Degradation and Stability** , v. 107, p. 231–236, 2014.

RONAN, S.; SANTOSO, M.; ALSHUTH, T.; GIESE, U.; SCHUSTER, R. H. The Impact of Chain Oxidation on Stress Relaxation of NR-Elastomers and Life-Time. *In*: 11TH INTERNATIONAL SEMINAR ON ELASTOMERS, 2007, Freiburg. **Anais [...]**. Freiburg: KGK, 2009. p. 182–186.

SCHILLING, Michael; BOUCHARD, Michel; KHANJIAN, Herant; LEARNER, T. O. M.; PHENIX, Alan; RIVENC, Rachel. Application of Chemical and Thermal Analysis Methods for Studying Cellulose Ester Plastics. **Accounts of Chemical Research** , v. 43, n. 6, p. 888–896, 2010.

SHEKHAR, Himanshu. Studies on stress-strain curves of aged composite solid rocket propellants. **Defence Science Journal** , v. 62, n. 2, p. 90–94, 2012.

SHODEX. **Organic SEC (GPC) Columns (General Analysis): THF** . SHODEX, 2021. Disponível em: <https://www.shodex.com/en/da1/06/03/02.html>. Acesso em: 30 dez. 2021.

SHUKLA, Manoj K.; BODDU, Veera M.; STEEVENS, Jeffery A.; DAMAVARAPU, Reddy; LESZCZYNSKI, Jerzy. **Energetic Materials: From Cradle to Grave** . Cham: Springer, 2017.

SUĆESKA, M.; MUŠANIĆ, S. M.; FIAMENGO, I. Study of Mechanical Properties of Naturally Aged Double Base Rocket Propellants. **Central European Journal of Energetic Materials** , v. 7, n. 1, p. 47–60, 2010.

SUCESKA, Muhamed; MUSANIC, Sanja Matecic; HOURA, Ivona Fiamengo. Kinetics and enthalpy of nitroglycerin evaporation from double base propellants by isothermal thermogravimetry. **Thermochimica Acta** , v. 510, p. 9–16, 2010.

SUĆESKA, Muhamed; MUŠANIĆ, Sanja Mateić; HOURA, Ivona Fiamengo. Kinetics and enthalpy of nitroglycerin evaporation from double base propellants by isothermal thermogravimetry. **Thermochimica Acta** , v. 510, n. 1–2, p. 9–16, 2010.

SUN, Chaoxiang; XU, Jinsheng; CHEN, Xiong; ZHENG, Jian; ZHENG, Ya; WANG, Wenqiang. Strain rate and temperature dependence of the compressive behavior of a composite modified double-base propellant. **Mechanics of Materials** , v. 89, p. 35–46, 2015.

TA INSTRUMENTS. **Thermomechanical Analysis** . TA INSTRUMENTS, 2018. Disponível em: <http://www.tainstruments.com/wp-content/uploads/TMA.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2020.

TA INSTRUMENTS. **Generating mastercurves** . TA INSTRUMENTS, 2021. Disponível em: [http://www.tainstruments.com/pdf/literature/AAN005e\\_Generating\\_Mastercurves.pdf](http://www.tainstruments.com/pdf/literature/AAN005e_Generating_Mastercurves.pdf). Acesso em: 27 dez. 2021.

THAKRE, Piyush; YANG, Vigor. Solid Propellants. *In*: BLOCKLEY, R.; SHYY, W. **Encyclopedia of Aerospace Engineering** . Wiley, 2010. p. 1–10.

TNO. **Stability research of gun propellants by TNO** . Rijswijk: TNO, 2021. Disponível em: [https://www.tno.nl/media/1513/dv2\\_05d012\\_stability\\_of\\_gunpropellants.pdf](https://www.tno.nl/media/1513/dv2_05d012_stability_of_gunpropellants.pdf). Acesso em: 27 dez. 2021.

TOMPA, A. S. Thermal Analysis of Liquid and Solid Propellants. **Journal of Hazardous Materials** , v. 4, p. 95–112, 1980.

TRACHE, Djalal; KHIMECHE, Kamel. Study on the influence of ageing on chemical and mechanical properties of N,N'-dimethyl-N,N'-diphenylcarbamide stabilized

propellants. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** , v. 111, n. 1, p. 305–312, 2013.

TRACHE, Djalal; TARCHOUN, Ahmed Fouzi. Stabilizers for nitrate ester-based energetic materials and their mechanism of action: a state-of-the-art review. **Journal of Materials Science** , v. 53, p. 100–123, 2018.

TRACHE, Djalal; TARCHOUN, Ahmed Fouzi. Analytical Methods for Stability Assessment of Nitrate Esters-Based Propellants. **Critical Reviews in Analytical Chemistry** , v. 49, n. 5, p. 415–438, 2019.

TUNNELL, Ruth. Overview and Appraisal of Analytical Techniques for Aging of Solid Rocket Propellants. *In*: DE LUCA L.; SHIMADA T.; SINDITSKII V.; CALABRO M. **Chemical Rocket Propulsion** . Cham: Springer, 2017. p. 743–769.

VOGELSANGER, Beat. Chemical stability, compatibility and shelf life of explosives. **Chimia** , v. 58, n. 6, p. 401–408, 2004.

VOGELSANGER, Beat; OSSOLA, Bruno; SCHÄDELI, Ulrich; ANTENEN, Dominik; RYF, Kurt; AG, Nitrochemie Wimmis; WIMMIS, Ch-. Ballistic Shelf Life of Propellants for Medium and Small Calibre Ammunition - Influence of Deterrent Diffusion and Nitrocellulose Degradation. *In*: 19TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF BALLISTICS, 2001, Interlaken. **Anais** [...]. Interlaken: 2001. p. 41–48.

VOLK, F.; BOHN, M. A.; WUNSCH, G. Determination of Chemical and Mechanical Properties of Double Base Propellants during Aging. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics** , v. 12, n. 3, p. 81–87, 1987.

VOLK, F.; WUNSCH, G. Determination of the Decomposition Behavior of Double-Base Propellants at Low Temperatures. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics** , v. 10, n. 6, p. 181–186, 1985.

WOJNAR, Charles S.; MILLER, Timothy C.; GHIASSI, Kamran B. Determining the Master Curve of Aged Solid Propellant Using a Dynamic Mechanical Analyzer. *In*: AIAA SCITECH FORUM, 2019, San Diego. **Anais** [...]. San Diego: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2019. p. 1–9.

WU, Yanhua; SI, Youbin; ZHOU, Dongmei; GAO, Juan. Adsorption of diethyl phthalate ester to clay minerals. **Chemosphere** , v. 119, p. 690–696, 2015.

WYPYCH, George. **Handbook of Plasticizer** . 3 ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2017.

ZALEWSKI, Robert; WOLSZAKIEWICZ, Tomasz. Analysis of Uniaxial Tensile Tests for Homogeneous Solid Propellants under Various Loading Conditions. **Central European Journal of Energetic Materials** , v. 8, p. 223-231, 2011.

## APÊNDICES

## APÊNDICE A: MÓDULO ELÁSTICO EM COMPRESSÃO PARA O ENVELHECIMENTO NATURAL

Amostra	CP	$E$ (MPa)			Média	$Cv$ (%)
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
BD2019	1	3,3	3,3	3,3	3,3	1,1
	2	3,8	3,4	3,4	3,5	7,2
	3	4,0	4,1	4,2	4,1	1,6
	4	4,8	4,7	4,9	4,8	1,5
	5	5,8	6,0	5,9	5,9	2,1
	6	5,1	4,9	5,1	5,0	2,6
	7	4,5	4,9	4,9	4,7	4,6
	8	5,5	5,8	5,3	5,5	4,4
	9	4,6	4,8	4,7	4,7	2,6
				Média	4,3	26,4
BD2016	1	3,2	3,4	3,2	3,3	3,0
	2	4,0	3,8	3,7	3,8	3,7
	3	4,4	4,7	4,3	4,5	4,5
	4	8,3	8,8	8,6	8,6	3,1
	5	11,3	11,9	11,4	11,5	3,1
	6	9,3	8,6	9,7	9,2	6,0
	7	7,1	6,6	7,1	6,9	3,7
	8	5,4	5,6	5,3	5,4	2,5
	9	7,0	7,5	8,1	7,5	7,4
				Média	6,7	39,3
BD1999	1	5,6	5,9	6,0	5,8	3,1
	2	7,6	7,7	7,4	7,6	1,8
	3	8,7	9,2	8,9	8,9	3,3
	4	13,8	13,0	12,6	13,1	4,6
	5	19,8	19,9	21,1	20,2	3,6
	6	21,6	21,6	19,6	20,9	5,5
	7	6,0	5,9	6,2	6,0	2,6
	8	8,1	7,6	7,6	7,7	3,6
	9	12,1	12,0	10,8	11,6	6,2
				Média	11,3	49,1



APÊNDICE B: MÓDULO ELÁSTICO EM COMPRESSÃO PARA O ENVELHECIMENTO ACELERADO

Amostra	CP	$E$ (MPa)			Média	$Cv$ (%)
		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
BD2019t5	1	3,6	3,6	3,7	3,6	0,7
	2	3,7	3,5	3,8	3,6	4,5
	3	3,7	3,6	3,8	3,7	2,7
	4	4,8	4,6	5,0	4,8	4,6
	5	5,5	5,2	5,3	5,4	2,7
	6	4,7	5,1	5,0	5,0	4,1
	7	2,6	2,7	2,5	2,6	3,8
				Média	4,1	22,4
BD2019t10	1	3,8	3,9	4,1	3,9	4,0
	2	4,4	4,5	4,5	4,4	1,2
	3	4,7	4,5	4,9	4,7	3,6
	4	4,7	5,0	4,8	4,8	3,2
	5	6,2	6,6	6,8	6,5	4,6
	6	5,0	4,6	4,7	4,8	4,4
	7	4,9	5,3	5,1	5,1	4,6
				Média	4,9	16,0
BD2019t15	1	3,9	3,7	3,8	3,8	2,2
	2	4,0	4,2	4,5	4,2	5,7
	3	4,5	4,0	4,3	4,3	5,0
	4	4,9	5,0	4,9	4,9	2,0
	5	6,5	6,5	6,3	6,5	2,1
	6	2,9	3,2	3,2	3,1	6,3
	7	7,9	7,7	7,7	7,8	1,0
				Média	4,9	31,5
BD2019t20	1	4,1	4,3	4,3	4,2	3,5
	2	4,5	4,7	4,7	4,6	2,5
	3	5,3	5,8	5,6	5,6	4,5
	4	5,5	5,9	5,7	5,7	3,9
	5	7,2	7,6	7,6	7,4	3,2
	6	5,8	5,4	6,0	5,8	5,3
	7	5,0	4,6	5,2	4,9	5,2
				Média	5,5	18,6

APÊNDICE C: PARÂMETROS DE RUPTURA PARA O ENVELHECIMENTO ACELERADO DA BD2019

Parâmetro	CP1	CP2	CP3	Média	$C_v$
BD2019					
Força máxima (N)	29,78	32,08	28,37	30,08	6%
Tensão máxima (MPa)	2,72	2,83	2,66	2,74	3%
$E$ (MPa)	153,92	158,07	154,34	155,45	1%
Força na ruptura (N)	28,79	31,04	26,99	28,94	7%
Tensão na ruptura (MPa)	2,63	2,74	2,53	2,63	4%
Deformação na ruptura (%)	6,90	6,35	7,26	6,83	7%
Deformação na carga máxima (%)	6,03	5,41	6,13	5,86	7%
BD2019t5					
Força máxima (N)	23,80	25,29	24,95	24,68	3%
Tensão máxima (MPa)	2,18	2,57	2,27	2,34	9%
$E$ (MPa)	125,75	137,73	125,65	129,71	5%
Força na ruptura (N)	22,98	24,80	24,39	24,06	4%
Tensão na ruptura (MPa)	2,10	2,52	2,22	2,28	10%
Deformação na ruptura (%)	6,56	5,53	6,40	6,16	9%
Deformação na carga máxima (%)	5,76	5,08	5,63	5,49	7%
BD2019t10					
Força máxima (N)	23,76	25,06	22,77	23,86	5%
Tensão máxima (MPa)	1,99	2,30	2,14	2,14	7%
$E$ (MPa)	116,30	137,72	120,92	124,98	9%
Força na ruptura (N)	22,76	24,24	22,19	23,06	5%
Tensão na ruptura (MPa)	1,91	2,22	2,08	2,07	8%
Deformação na ruptura (%)	6,27	5,63	5,44	5,78	8%
Deformação na carga máxima (%)	5,34	5,05	4,90	5,10	4%
BD2019t15					
Força máxima (N)	23,66	21,69	24,76	23,37	7%
Tensão máxima (MPa)	2,21	2,03	2,51	2,25	11%
$E$ (MPa)	119,74	118,67	128,83	122,41	5%
Força na ruptura (N)	23,23	20,29	24,27	22,60	9%
Tensão na ruptura (MPa)	2,17	1,89	2,46	2,18	13%
Deformação na ruptura (%)	6,56	5,54	6,27	6,13	9%
Deformação na carga máxima (%)	5,86	4,61	5,56	5,34	12%
BD2019t20					
Força máxima (N)	23,27	22,20	23,04	22,84	2%
Tensão máxima (MPa)	2,21	2,11	2,11	2,14	3%
$E$ (MPa)	116,33	114,66	118,44	116,48	2%
Força na ruptura (N)	22,40	21,26	22,53	22,06	3%
Tensão na ruptura (MPa)	2,12	2,02	2,07	2,07	3%
Deformação na ruptura (%)	6,85	6,60	6,05	6,50	6%
Deformação na carga máxima (%)	5,89	5,76	5,47	5,71	4%

APÊNDICE D: PARÂMETROS DE RUPTURA PARA O ENVELHECIMENTO ACELERADO DA BD2016

Parâmetro	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Média	$C_v$
BD2016							
Parâmetro	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Média	$C_v$
Força máxima (N)	80,64	74,81	74,96	81,00	83,74	79,03	5%
Tensão máxima (MPa)	1,53	1,42	1,42	1,59	1,61	1,52	6%
$E$ (MPa)	68,58	63,56	61,76	61,12	57,91	62,59	6%
Força na ruptura (N)	78,92	73,03	73,60	78,79	81,42	77,15	5%
Tensão na ruptura (MPa)	1,50	1,39	1,40	1,55	1,57	1,48	6%
Deformação na ruptura (%)	11,49	15,19	12,53	13,16	13,18	13,11	10%
Deformação na carga máxima (%)	10,68	13,97	11,40	11,87	11,95	11,97	10%
BD2016t5							
Força máxima (N)	73,81	70,45	71,61	72,10	67,64	71,12	3%
Tensão máxima (MPa)	1,40	1,33	1,35	1,38	1,29	1,35	3%
$E$ (MPa)	52,51	50,64	51,30	54,43	48,61	51,50	4%
Força na ruptura (N)	71,41	69,26	70,40	70,57	66,38	69,60	3%
Tensão na ruptura (MPa)	1,36	1,31	1,32	1,35	1,27	1,32	3%
Deformação na ruptura (%)	14,94	15,75	16,55	14,85	15,95	15,61	5%
Deformação na carga máxima (%)	13,24	14,18	15,20	13,43	14,18	14,04	6%
BD2016t10							
Força máxima (N)	67,76	72,61	71,31	75,47	71,96	71,82	4%
Tensão máxima (MPa)	1,29	1,38	1,35	1,50	1,43	1,39	6%
$E$ (MPa)	47,00	50,34	50,83	54,24	52,62	51,01	5%
Força na ruptura (N)	66,58	70,41	69,71	73,52	70,24	70,09	4%
Tensão na ruptura (MPa)	1,27	1,34	1,32	1,46	1,39	1,36	5%
Deformação na ruptura (%)	14,41	16,80	13,92	14,45	14,30	14,78	8%
Deformação na carga máxima (%)	13,35	14,71	12,44	13,10	12,89	13,30	6%
BD2016t15							
Força máxima (N)	70,35	67,09	68,17	70,56	66,23	68,48	3%
Tensão máxima (MPa)	1,34	1,28	1,30	1,35	1,27	1,31	3%
$E$ (MPa)	47,77	47,18	44,12	47,29	44,58	46,19	4%
Força na ruptura (N)	68,76	65,48	66,44	68,92	64,76	66,87	3%
Tensão na ruptura (MPa)	1,31	1,25	1,27	1,32	1,24	1,28	3%
Deformação na ruptura (%)	14,69	17,01	19,19	15,94	18,14	16,99	10%
Deformação na carga máxima (%)	13,37	15,69	17,00	14,18	15,76	15,20	9%