



Sistema de Armas e Aplicações Especiais: Química de Materiais

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

### Determination of Kinetic Parameters in the Characterization of Accelerated Aging of PBX (*Plastic-Bonded Explosive*)

Edemar Kirchhof<sup>1</sup>, Nanci Miyeko Nakamura<sup>2</sup>, Camila Maria Lapa<sup>2</sup>, Glaci Ferreira Martins Pinheiro<sup>2</sup>, José Atílio Fritz Fidel Rocco<sup>1</sup>, Koshun Iha<sup>1</sup><sup>1</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos/SP – Brasil<sup>2</sup> Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE), São José dos Campos/SP - Brasil

#### Article Info

##### Article History:

Received	15 March	2021
Revised	28 April	2021
Accepted	09 June	2021
Available online	30 September	2021

##### Palavras Chave:

**Envelhecimento acelerado**  
**Método de Ozawa**  
**Método de Kissinger**

##### Keywords:

**Accelerated aging**  
**Ozawa method**  
**Kissinger method**

##### E-mail addresses:

[edemarkirchhof@yahoo.com.br](mailto:edemarkirchhof@yahoo.com.br) (E. Kirchhof)  
[nancimn@iae.cta.br](mailto:nancimn@iae.cta.br) (N.M. Nakamura)  
[camilacml@iae.cta.br](mailto:camilacml@iae.cta.br) (C. M. Lapa)  
[glacigfmp@iae.cta.br](mailto:glacigfmp@iae.cta.br) (G.F.M. Pinheiro)  
[friz@ita.br](mailto:friz@ita.br) (J.A.F. Rocco)  
[kushun@ita.br](mailto:kushun@ita.br) (K. Iha)

#### Resumo

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

#### Abstract

This paper aims to estimate the aging time and temperature of PBX aging using the Arrhenius equation, equivalent to the storage time at a temperature of 25 °C. The thermal decomposition curves were corrected by the DSC technique (Differential Scanning Calorimetry). The kinetic parameters such as the activation energy and the pre-exponential factor were determined by the Ozawa method and the Kissinger method. Initial results the study pointed out that for a period of 10 years of storage in storeroom or material it did not undergo changes related to aging. For studies of the life of the PBX, accelerated aging at a temperature of 60 °C for a period of five weeks is equivalent to five years of natural aging at 25 °C.

#### I. INTRODUÇÃO

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

As técnicas de análises térmicas permitem determinar a entalpia, a capacidade calorífica e a resistência térmica total ao fluxo calorífico, durante a decomposição térmica da amostra do material. Permitem também determinar a curva de decomposição térmica em função do tempo e/ou temperatura [3].

De outra forma, a análise de estabilidade química permite verificar a quantidade de gases que se desprendem quando a amostra é submetida a uma temperatura de 100 °C durante o

período de 48 h, sob atmosfera de pressão reduzida (vácuo) [4].

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

#### II. MATERIAL E MÉTODO

O PBX utilizado neste estudo foi produzido pela (Divisão de Sistemas de Defesa) ASD-IAE sendo disponibilizados para esta pesquisa os lotes das macerações Mac 14-2002 e Mac 01-2009 compostos basicamente de 80% de HMX (*High Melting point eXplosive*) como carga principal.

O *Binder* foi composto de PBLH (Polibutadieno Líquido Hidroxilado), TDI - (Tolueno 2,4-Diisocianato) como agente de cura e como plastificante o DOA (*Diocil Adipato*).

Nesta primeira etapa do trabalho, empregou-se a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pelo emprego do Equipamento DSC 8000 Perkin Elmer. A massa inicial da amostra foi de 1,00 mg com razões de aquecimento fixadas em 1, 2, 3 e 4 °C/min. Empregou-se atmosfera inerte com vazão de 50 mL de nitrogênio. As curvas DSC foram levantadas na faixa de temperatura entre 80 e 320 °C. Todas as curvas foram levantadas em triplicata. As análises de estabilidade química a vácuo seguiram as recomendações da norma NEB/T, M-248 Explosivos e Pólvoras Mecânicas – Estabilidade Química a 100 °C.

### A. Cinética de Decomposição Térmica

Os modelos desenvolvidos para cálculos cinéticos de decomposição térmica de materiais energéticos têm partido da taxa de conversão da massa inicial da amostra,  $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ , com um processo de decomposição isotérmico (temperatura constante) é expresso (1).

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

Onde:

$\alpha$  é a quantidade de amostra;

$t$  é tempo;

$k$  é a constante de velocidade; e

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

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

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

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

Onde:

$A$  é o fator pré-exponencial;

$E_a$  é a energia de ativação;

$R$  é a constante Universal dos gases; e

$T$  é a temperatura absoluta (K).

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

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

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

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

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

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

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

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

Ao assumir que a reação é de primeira ordem, pode-se calcular o fator de frequência,  $A$ , por (7)

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

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

### B. Método Ozawa

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

A equação que determina matematicamente o método de Ozawa é descrita por (8).

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

A partir dos dados obtidos por DSC, constrói-se o gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$ , determina-se a energia de ativação para cada fração de conversão de massa através da inclinação da

$$\text{reta } E_a = -2,19R \left( \frac{d \log \beta}{d \left(\frac{1}{T}\right)} \right). [1]-[5]$$

### C. Método de Kissinger

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

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

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

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

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

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

### III. RESULTADO E DISCUSSÕES

#### A. Estabilidade química a vácuo

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

#### B. Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

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

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

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

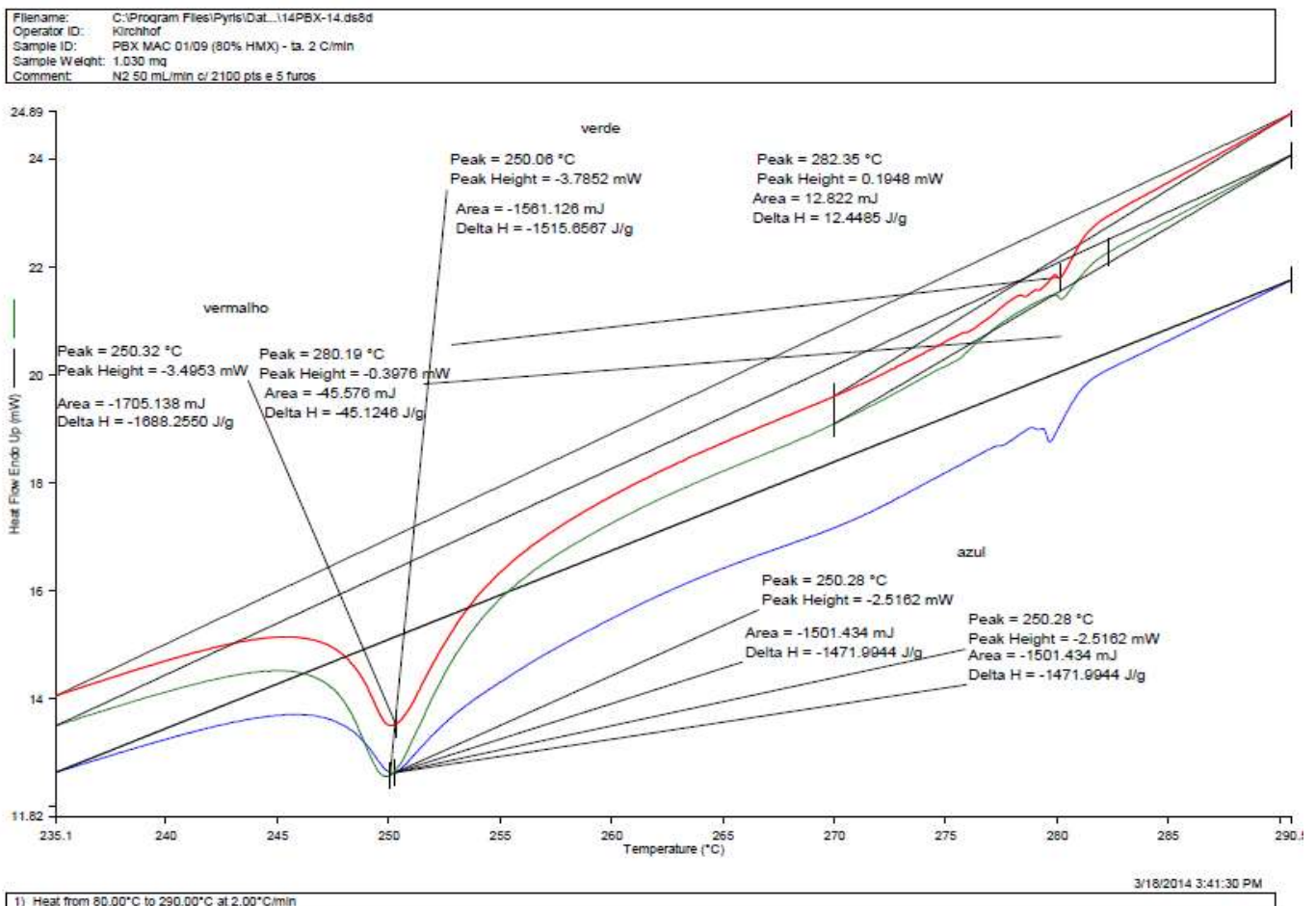


Fig. 1. Curvas de DSC com razão de aquecimento de 2 °C por minutos do PBX da Mac 14-2002.

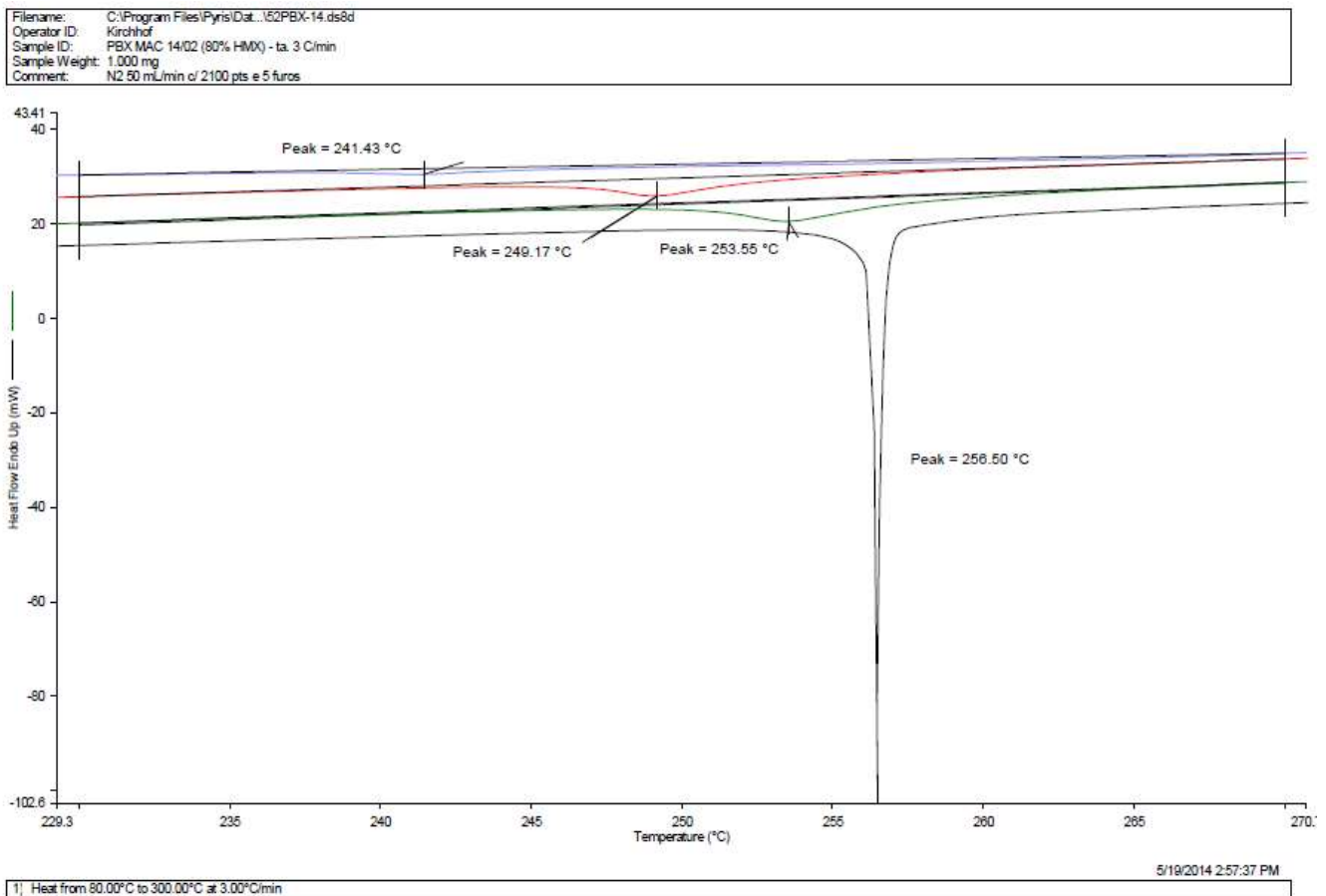
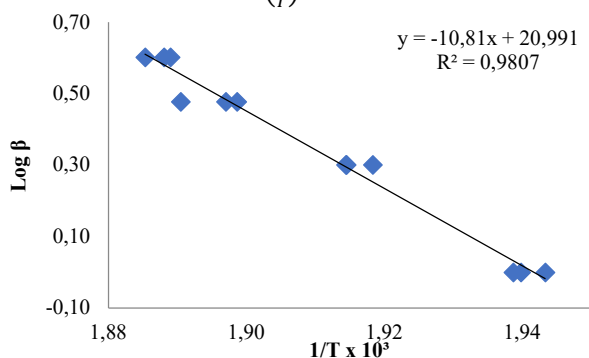


Fig. 2. Curvas de DSC com razão de aquecimento de 2, 3 e 4 °C por minutos do PBX da Mac 14-2002.

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

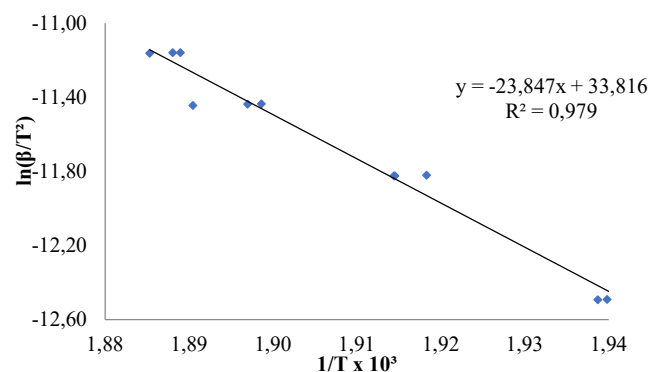
$\beta$ (°C/min)	Temp. de pico (°C)	Onset	endset	Área (mJ)	Delta H (J/g)
1	242,66	236,97	250,51	-1212,8	-1177,4
1	241,43	237,29	250,42	-1166,7	-1190,4
1	242,36	236,68	250,2	-1190,4	-1202,4
2	249,20	244,28	254,09	-932,9	-905,7
2	249,17	246,01	253,56	-774,6	-753,0
2	248,14	244,88	255,06	-756,7	-734,6
3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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

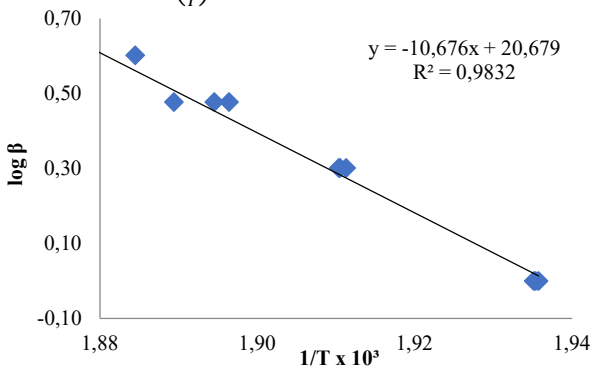


Fig. 5. Gráfico  $\log(\beta)$  versus  $(1/T)$  para determinação da energia de ativação da pelo método de Ozawa

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

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

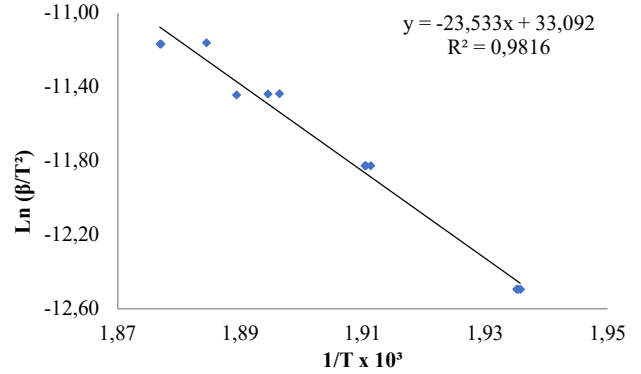
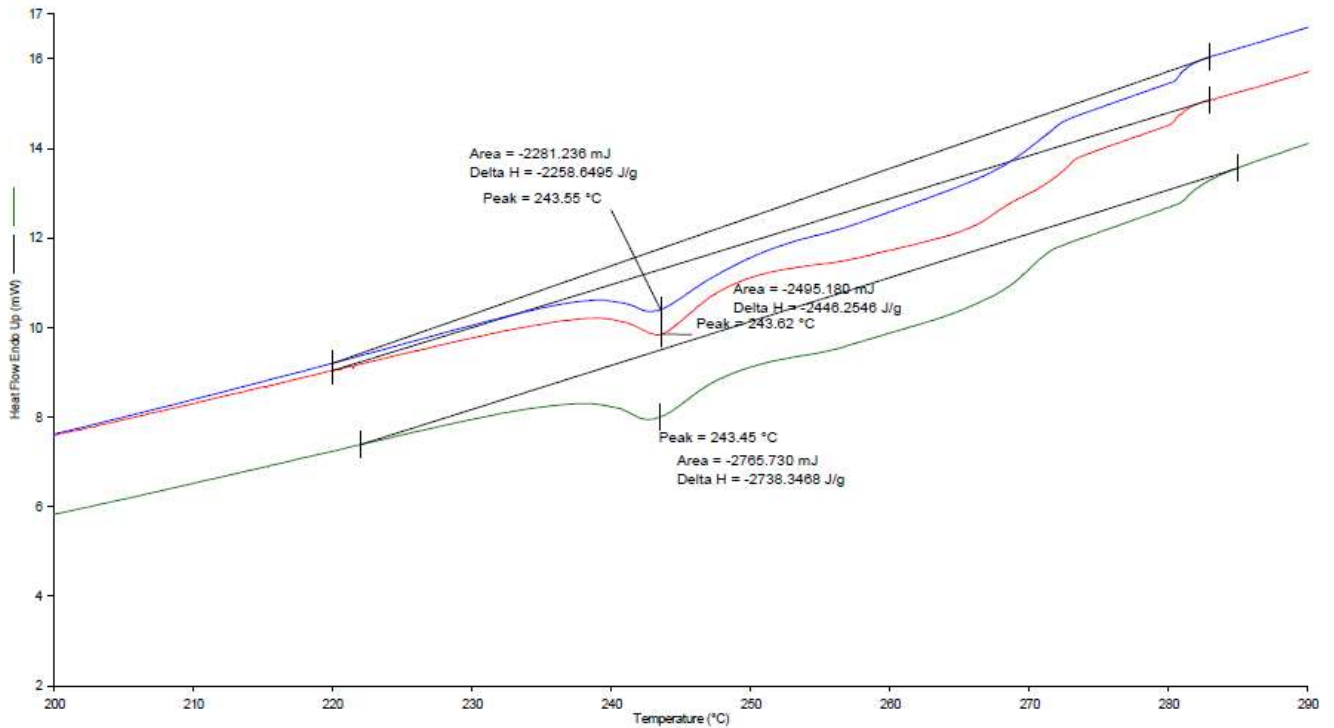


Fig. 6. Gráfico  $\ln(\beta/T^2)$  versus  $(1/T)$  para determinação da energia de ativação pelo método de Kissinger

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

Filename: C:\Program Files\Pyris\Dat...159PBX-14.ds8d  
 Operator ID: Kirchhof  
 Sample ID: PBX MAC 01/09 (80% HMX) - ta. 1 C/min  
 Sample Weight: 1.010 mg  
 Comment: N2 50 mL/min of 4200 pts e 5 furos



1 | Heat from 80.00°C to 300.00°C at 1.00°C/min

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

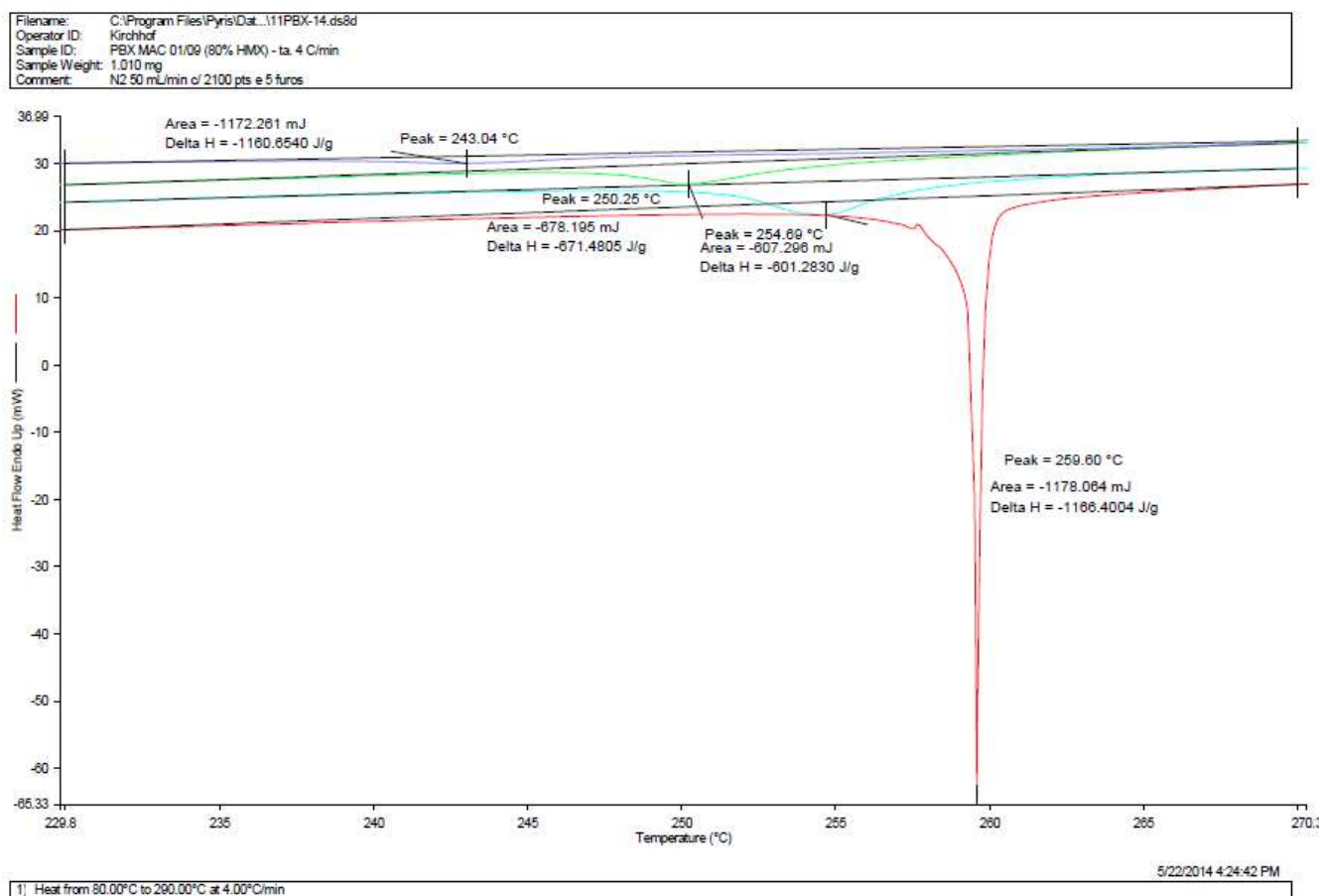


Fig. 8. Curvas de DSC com razão de aquecimento de 1, 2, 3 e 4 °C por minutos do PBX da Mac 01-2009

### C. Cálculo do envelhecimento acelerado

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

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

## IV. CONCLUSÕES

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

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

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

## REFERÊNCIAS

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