

## APLICAÇÃO DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL NO ESTUDO DA CINÉTICA DE TRANSIÇÃO $\alpha \rightarrow \delta$ HMX

Gilson da Silva\*, Elizabeth da Costa Mattos e Nanci Miyeko Nakamura

Divisão de Sistemas Bélicos, Instituto de Aeronáutica e Espaço e Instituto Tecnológico da Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial, Praça Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50, 12228-904 São José dos Campos - SP

Koshun Iha

Instituto Tecnológico da Aeronáutica, Centro Técnico Aeroespacial

Recebido em 19/9/03; aceito em 29/3/04; publicado na web em 27/07/04

APPLICATION OF DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY IN THE STUDY OF THE KINETICS OF THE  $\alpha \rightarrow \delta$  TRANSITION IN HMX. Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) or octogen is a white crystalline substance which occurs in four polymorphous forms. It is used in a wide variety of military and industrial formulations owing to its suitable properties. Researchers have demonstrated the usefulness of this energetic material in explosive components. In the present work we apply differential scanning calorimetry (DSC) to measure the  $\alpha \rightarrow \delta$  solid-solid phase transition energy of HMX. The results obtained by Kissinger's and Ozawa's methods were 487 and 495 kJ/mol, respectively.

Keywords: energetic materials; DSC; HMX.

### INTRODUÇÃO

O 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocina-octaidro é uma nitramina de alta performance energética, ou seja, sua velocidade de queima ultrapassa 6000 m/s. Ele existe em quatro diferentes formas polimórficas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  HMX e cada uma dessas formas apresenta, além de estruturas diferentes, massas específicas e sensibilidade ao impacto e atrito, também diferentes. A forma  $\beta$  HMX é a estrutura menos sensível e com maior massa específica, daí sua larga utilização na produção de artefatos bélicos. Por outro lado, a forma  $\gamma$  HMX é a mais sensível que pode existir na temperatura ambiente. O  $\delta$  HMX só existe em altas temperaturas (acima de 164 °C) sendo a mais sensível das quatro formas. No trabalho desenvolvido utilizou-se o  $\alpha$  HMX que, embora seja mais sensível que o  $\beta$  HMX, apresenta condições suficientemente seguras para seu estudo. A Tabela 1 exhibe a faixa estável de temperatura para cada forma polimórfica do HMX<sup>1</sup>.

**Tabela 1.** Faixa estável de temperatura para cada forma polimórfica do HMX

Fase	Estabilidade
$\beta$	Abaixo de 102 °C
$\alpha$	104 a 160 °C
$\gamma$	Fase meta estável
$\delta$	Acima de 164 °C

Encontram-se na literatura<sup>2,3</sup> diversas formas de obtenção do HMX, seja em sua forma beta ou alfa. Um dos processos utilizados para obtenção do  $\alpha$  HMX é dissolver o HMX comercial ( $\beta$  HMX) em acetona, resfriar a solução em um banho de gelo a aproximadamente 0 °C e esperar pela evaporação da acetona. Os cristais formados após evaporação da acetona resultam, segundo a literatura<sup>2</sup>, no  $\alpha$  HMX. Neste estudo, o  $\alpha$  HMX foi obtido pela nitração direta da

hexametilenotetramina baseada no processo Bachmann<sup>4</sup>, método que produz diretamente  $\alpha$  HMX puro.

A transição cristalina da forma  $\alpha$  para a forma  $\delta$  é uma reação endotérmica, na qual o cristal passa da estrutura cristalina ortorrômbica ( $\alpha$  HMX – forma agulhada) para a hexagonal ( $\delta$  HMX – forma cadeira-cadeira)<sup>5,6</sup>, a energia de ativação para essa reação é da ordem de 208 kJ/mol e a entalpia da reação, 6,7 kJ/mol<sup>7</sup>. Algumas características do HMX nessas duas fases podem ser observadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Características do HMX nas fases  $\alpha$  e  $\delta$

Fase		Sensibilidade ao atrito (kg)		Sensibilidade ao impacto (kpm)		Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )
$\alpha$	Cristal	9,6	10,8	0,15	0,15	1,84
	Moído	-	10,8	-	0,15	
$\delta$	Cristal	-	10,8	-	0,04	1,79
	Moído	9,6	10,8	0,10	0,08	

Diferentes formas de análise térmica têm sido amplamente utilizadas na caracterização de explosivos e no estudo da decomposição dos mesmos<sup>8</sup>. A técnica utilizada neste trabalho foi a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Essa técnica permite, entre outras coisas, determinar temperatura de fusão, de decomposição, além de fornecer dados sobre a estabilidade térmica de compostos. Ela tem como vantagens o uso de quantidade reduzida de amostra, rapidez e permite a obtenção das informações necessárias para a determinação dos parâmetros cinéticos de uma reação<sup>8</sup>. Este trabalho apresenta os parâmetros cinéticos para a transição cristalina em fase sólida, utilizando condições experimentais bastante variadas, e os resultados obtidos utilizando-se os métodos de Kissinger e Ozawa<sup>6,8-10</sup>.

### PARTE EXPERIMENTAL

O HMX utilizado no estudo foi obtido pela nitração da

\*e-mail: gilsondasilva@uol.com.br

hexametilenotetramina<sup>4</sup> e quantificado por cromatografia de alta eficiência (HPLC) em cromatógrafo Waters com detector UV, onde a amostra de HMX a ser analisada é seca em estufa, dissolvida em acetonitrila e filtrada. É injetada primeiramente uma corrida padrão com HMX de referência, onde se obtém os respectivos tempos de retenção, que serve de referência para o produto em estudo, sendo a análise realizada em triplicata. O HMX utilizado neste trabalho apresentou teor de pureza de 100%.

A distribuição granulométrica da amostra de HMX foi obtida por meio de peneiração por ultra-som (Retsch), onde as peneiras são empilhadas em ordem decrescente de abertura, e apresentou partículas com tamanhos inferiores a 10 µm.

A forma polimórfica do α HMX foi comprovada por meio de um espectro de FT-IR obtido com o espectrômetro FT-IR Spectrum 2000 Perkin-Elmer, e pode ser observada na Figura 1.

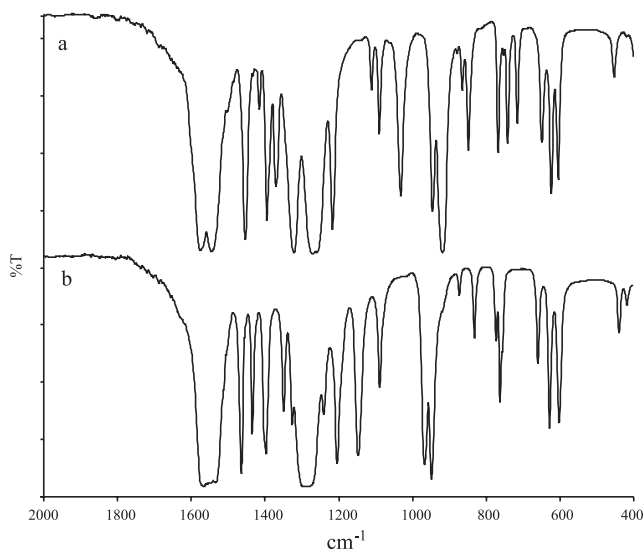


Figura 1. Espectro FT-IR de transmissão: a) α HMX; b) β HMX

As principais bandas observadas para o α HMX foram 2924 cm<sup>-1</sup> (ν CH<sub>2</sub> - metileno), 1573, 1544 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>a</sub> NO<sub>2</sub>) e 1392 cm<sup>-1</sup> (δ<sub>s</sub> NO<sub>2</sub>), 1268 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>s</sub> NO<sub>2</sub> + ν N-N), 846 e 765 cm<sup>-1</sup> (δ e γ NO<sub>2</sub>), 621 cm<sup>-1</sup> (τ anel e γ NO<sub>2</sub>). Observa-se na Figura 1 (a) as absorções de α HMX. Por outro lado, as absorções características da forma α também foram confirmadas pela comparação das principais bandas listadas para esta forma de HMX na literatura<sup>11,12</sup>. A principal diferença entre as absorções do α e do β HMX é a ausência da banda em 1145 cm<sup>-1</sup> no espectro do α HMX.

As análises DSC foram obtidas utilizando-se um equipamento Perkin Elmer (Modelo DSC-7). O equipamento foi calibrado em cada uma das razões de aquecimento com zinco e índio. As massas das amostras foram aproximadamente de 2,5 mg. As rampas de aquecimento foram realizadas entre 160 e 240 °C. Para a determinação dos parâmetros cinéticos de transição, as amostras foram submetidas a razões de aquecimento de 0,5, 1, 2, 5, 7 e 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio gasoso (40 ml/min) e à pressão atmosférica, ou seja, as tampas das painéis do DSC foram perfuradas de modo a não confinar o explosivo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A transição cristalina α → δ HMX é uma transformação endotérmica que apresenta curvas DSC como as exibidas na Figura 2.

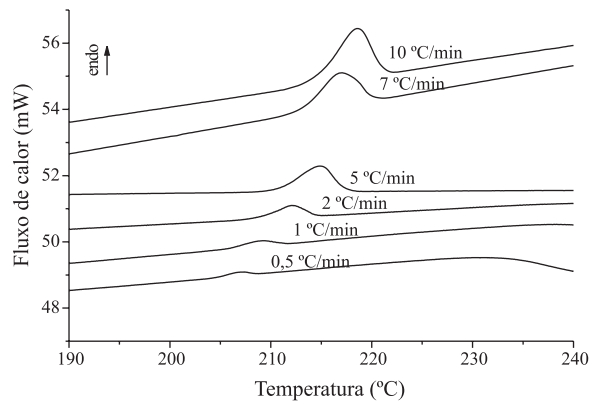


Figura 2. Curvas DSC para a transição cristalina α → δ HMX, nas razões de aquecimento utilizadas

### Cálculo dos parâmetros de Arrhenius pelo método de Kissinger

A equação proposta por Kissinger<sup>8</sup> para o cálculo dos parâmetros de Arrhenius é

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{T}\right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

onde: φ é a razão de aquecimento; T<sub>p</sub> - temperatura absoluta do pico em cada razão de aquecimento; A - fator pré-exponencial de Arrhenius; R - constante dos gases (8,3145 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) e E<sub>a</sub> - energia de ativação da reação.

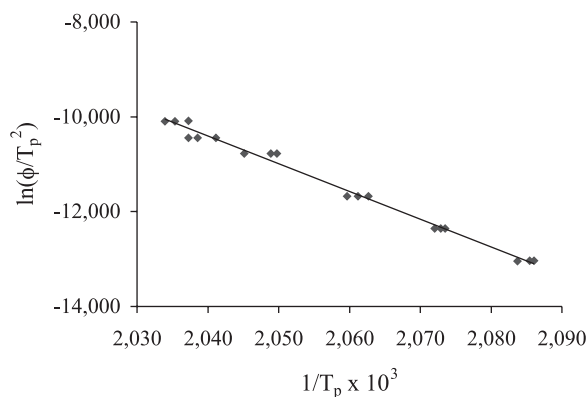
Realizaram-se três análises para cada razão de aquecimento (r.a.). As temperaturas dos picos de transição são apresentadas na Tabela 3, juntamente com os valores de entalpia medidos para cada razão de aquecimento.

Tabela 3. Entalpias de transição e temperaturas dos picos para as transições α → δ HMX, em diversas razões de aquecimento

r.a. (φ) - °C/min	T <sub>p</sub> (K)	ΔH (J/g)
0,5	479,51	18,212
0,5	479,38	23,232
0,5	479,91	23,602
1	482,62	28,396
1	482,42	24,765
1	482,28	22,207
2	485,51	26,783
2	485,16	25,560
2	484,80	26,299
5	488,07	27,559
5	487,87	27,051
5	488,97	27,489
7	490,55	24,147
7	490,85	25,136
7	489,92	26,054
10	491,65	26,070
10	491,32	26,778
10	490,85	25,116

Os dados cinéticos podem ser obtidos utilizando-se a Equação 1 e os dados experimentais da Tabela 3, conforme a Figura 3.

Pelo método de Kissinger, o resultado obtido para a energia de ativação é 487 kJ/mol, obtendo-se um coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>)



**Figura 3.** Valores de  $\ln(\phi/T_p^2)$  em função dos valores de  $1/T_p$ , de acordo com a equação proposta por Kissinger

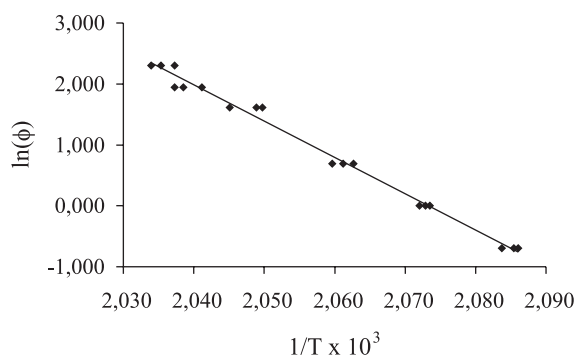
de 0,9905, expressando a relação entre os pontos e a reta média obtida por regressão linear.

### Cálculo dos parâmetros de Arrhenius pelo método de Ozawa<sup>10</sup>

O método de Ozawa é uma outra forma de se obter os parâmetros cinéticos da reação. Nesse método, o logaritmo da razão de aquecimento ( $\phi$ ) 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). A Figura 4 exibe a reta obtida por meio do método de Ozawa.

A equação utilizada no método de Ozawa para o cálculo dos parâmetros de Arrhenius é

$$\ln \phi = \frac{E_a}{RT} - \ln A \quad (2)$$



**Figura 4.** Valores de  $\ln(\phi)$  em função dos valores de  $1/T_p$ , de acordo com a equação proposta por Ozawa

Seguindo o método de Ozawa, o resultado obtido para a energia de ativação foi de 495 kJ/mol, apresentando um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9908.

Os métodos utilizados para definir a energia de ativação para a transição  $\alpha \rightarrow \delta$  HMX neste trabalho apresentaram resultados muito próximos, com desvio padrão de 5,66 kJ/mol, no entanto, os mesmos são significativamente maiores que o valor relatado por Herrmann<sup>7</sup>, que utilizou a técnica de difração de raio X em função da temperatura.

As temperaturas de transição, em todas as razões de aquecimento, foram acima de 190 °C, como relatado na literatura<sup>3</sup>. A energia de ativação para essa transição cristalina é da ordem de 208 kJ/mol<sup>7</sup>; a diferença observada entre o valor teórico e o valor encontrado neste trabalho para essa transição poderia indicar que não se trata de uma simples reação de primeira ordem, e que possa ocorrer sob mecanismos mais complexos, envolvendo diversas etapas de nucleação. Fatores termodinâmicos, como variações na capacidade calorífica à pressão constante ( $C_p$ ), também poderiam estar influenciando na cinética apresentada pela reação de transição na fase sólida.

### CONCLUSÃO

Embora a reação de transição do  $\alpha \rightarrow \delta$  HMX tenha sido cuidadosamente monitorada por calorimetria exploratória diferencial e seus resultados tenham sido submetidos a diferentes métodos (Kissinger e Ozawa) para determinação da energia de ativação, esta apresentou valor bastante superior ao encontrado na literatura (apesar de serem muito próximos entre si), sugerindo que o mecanismo dessa reação deva ser melhor estudado e que outras técnicas, como por exemplo FT-IR, poderão ser utilizadas para quantificar a energia de ativação dessa transição.

### AGRADECIMENTOS

À Dr<sup>a</sup> R. L. Dutra e ao Sr. M. F. Diniz pelas análises em FT-IR.

### REFERÊNCIAS

1. Firsich, D. W.; *Joint Symposium on Compatibility of Plastics/Materials with Explosives, Propellants and Pyrotechnics*, Miamisburg, EUA, 1983.
2. McAuley, C. D.; Joubert, L. A.; Steyn, T. L.; *7<sup>th</sup> Symposium on Chemistry Problems with the Stability of Explosives*, Basted, Germany, 1985.
3. Cady, H. H.; Smith, L. C.; *Tech. Rept.* **1961**, N<sup>o</sup>: LAMS-2652.
4. Mattos, E. C.; Viganó, I.; Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F.; Iha, K.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 722.
5. Karpowicz, R. J.; Gelfand, L. S.; Brill, T. B.; *AIAA Journal* **1983**, *21*, 310.
6. Weese, R. K.; Maienschein, J. L.; Perrino, C. T.; *Thermochim. Acta* **2003**, *401*, 1.
7. Herrmann, M.; Engel, W.; Eisenreich, N.; *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1992**, *17*, 190.
8. Lee, J. S.; Hsu, C. K.; Chang, C. L.; *Thermochim. Acta* **2002**, *392*, 173.
9. Huang, C. C.; Wu, T. S.; *Thermochim. Acta* **1992**, *204*, 239.
10. Ozawa, T.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **1970**, *2*, 301.
11. Achuthan, C. P.; Jose, C. L.; *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1990**, *15*, 271.
12. Mattos, E. C.; Dutra, R. C. L.; Diniz, M. F.; Otani, C.; Iha, K.; *Anais do III Encontro Técnico de Materiais e Química*, Rio de Janeiro, Brasil, 1999.