**Universidade Federal do Rio de Janeiro**

# A ESTABILIDADE TÉRMICA DE MASSA FUMÍGENA AMARELA

**Adam Tabacof**

**Rio de Janeiro**

**2014**

**Adam Tabacof**

# A ESTABILIDADE TÉRMICA DE MASSA FUMÍGENA AMARELA

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do curso de pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientadora: Verônica Maria de Araújo Calado, D.Sc.

**Rio de Janeiro**

**2014**

T112e Tabacof, Adam

A Estabilidade Térmica de Massa Fumígena Amarela /Adam Tabacof. -- Rio de Janeiro, 2014.

xxi, 121 f.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

Orientadora: Verônica Maria de Araujo Calado.

1. Análise Térmica. 2. Armas Não Letais. 3. Termogravimétrica. 4. Calorimetria Diferencial. 5. Massas Fumígenas. I. Calado, Verônica Maria de Araujo , orient. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química.Título

# A ESTABILIDADE TÉRMICA DE MASSA FUMÍGENA AMARELA

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa do curso de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada em 30 de Setembro de 2014.

_____

Verônica Maria Araújo Calado, D.Sc., Escola de Química/UFRJ

_____

Daniel Weingart Barreto, D.Sc., Escola de Química/UFRJ

_____

Nilton Geraldo de Oliveira Junior, D.Sc, UNICAMP

_____

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc., Escola de Química/UFRJ

À minha esposa Mariana.

À minha família.

Às pessoas que me ajudaram a chegar até aqui.

# Agradecimentos

- A empresa CONDOR S/A e a UFRJ que possibilitaram a realização deste projeto.

- À Profa. Veronica Maria Araújo Calado, pela orientação, ajuda, disponibilidade, e por me guiar neste projeto.

- Ao Sr. Ricardo e Dr. Nilton, pela orientação, ajuda, disponibilidade, e por me guiar neste projeto.

- Aos Coordenadores, técnicos, e funcionários da CONDOR S/A, pela dedicação e a ajuda neste projeto.

*"Se eu tiver mil ideias e apenas uma for boa, estou satisfeito."*

*Alfred Nobel*

Resumo da Dissertação apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências

.

**A ESTABILIDADE TÉRMICA DE MASSA FUMÍGENA AMARELA**

Adam Tabacof

2014

Orientadora: Verônica M. A. Calado

Programa: Tecnologias de Processos Químicos e Bioquímicos

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a estabilidade de mistos fumígenos amarelos. A sua realização foi motivada pelo interesse na ignição espontânea deste tipo de misto. A massa fumígena de cor amarela é formulada por um agente oxidante (clorato de potássio), um combustível (lactose) e um corante (auramina). Além desses componentes principais, a mistura inclui outro material de alta energia, a nitrocelulose, e ocasionalmente estabilizantes, como bicarbonato de sódio, carbonato de magnésio e graxa. O trabalho inclui a análise Termogravimétrica (TGA) e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) das matérias-primas, das misturas em condições inertes e submetidas a condições diferentes e variados processos de mistura em ar e $N_2$. A qualidade das matérias-primas foi verificada por meio de análises químicas. Este projeto busca o aperfeiçoamento da massa amarela, a determinação dos fatores mais importantes para estabilidade da massa e, principalmente, a prevenção da ocorrência de ignição espontânea. Foi achado que a temperatura na qual a massa é produzida, a umidade relativa do ar elevada, o processo de granulação, e o tamanho da partícula não leva à auto-ignição da massa. Os resultados dos ensaios revelam também que existe reação da auramina com o clorato de potássio. A exposição da massa aos ácidos concentrados provoca

reação forte e ignição em alguns casos.

Abstract of Dissertation presented to The School of Chemistry as part of the fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

**THE THERMAL STABILITY OF YELLOW SMOKE MIXTURES**

Adam Tabacof

2014

Advisor: Verônica M. A. Calado

Program: Technologies of Chemical and Biochemical Processes

This work presents the study of thermal stability in yellow smoke bomb mixtures. Motivated by questioning the reason as to why these kinds of smoke powders are prone to ignite by themselves. Yellow smoke powders are produced by mixing an oxidant (potassium chlorate), a fuel (lactose), and a dye (auramine). Mixtures also contain high energy material, nitrocellulose, and occasionally include stabilizers, such as sodium bicarbonate, magnesium carbonate and grease. The work includes Thermogravimetric Analysis (TGA), and Differential Scanning Calorimetry (DSC) of the raw materials and mixtures in an inert environment, and of mixtures under different conditions and various mixing processes in air. The quality of the raw material has been verified using analytical methods. This project intends on finding ways to perfect the yellow powder mixtures. It has as an objective to determine the most important factors for the powder's stability, and the prevention of auto-ignition. It has been found that that some conditions such as the ambient temperature used to dry the powder, the high relative humidity, and the granulation process and particle size to not provoke the powder's auto-ignition. Thermal analysis reveals theat auramine reacts with potassium chloride in the mixture. The exposure to strong acids leads to a strong reaction that,

in some cases, reaches the powder's ignition.

# Sumário

Lista de Figuras ..... xiii

Lista de Tabelas ..... xviii

Lista de Abreviaturas e Símbolos ..... xx

**1. Introdução ..... 1**

**2. Revisão da Literatura ..... 3**

2.1. Das Matérias-Primas ..... 3

2.1.1. Corante - Auramina ..... 3

2.1.2. Agente Oxidante - Clorato de Potássio ..... 4

2.1.3. Combustível - Lactose ..... 5

2.1.4. Material Inflamável - Nitrocelulose ..... 8

2.1.5. Retardadores de Chama ..... 11

2.2. Das Reações em Mistura ..... 15

2.2.1. A Reação de Clorato de Potássio com a Lactose ..... 15

2.3. Da Fermentação do Material Orgânico ..... 18

2.3.1. A Fermentação da Lactose ..... 18

2.3.2. A Possível Fermentação e Degradação da Auramina ..... 20

**3. Metodologia da Pesquisa ..... 26**

3.1. Materiais ..... 26

3.2. Modo de Preparo das Amostras ..... 27

3.3. Análises Químicas ..... 28

3.3.1. Testes de Umidade, pH e Condutividade ..... 28

3.3.2. Distribuição Granulométrica das Matérias-Primas ..... 28

3.3.3. Testes de Pureza das Matérias-Primas ..... 29

3.4.Análises Térmicas ..... 29

3.4.1. Análise de Caracterização Térmica das Matérias-Primas ..... 31

3.4.2. Análise Primária das Formulações ..... 31

3.4.2. Ensaios Térmicos na Massa Amarela Sem Um dos Componentes ..... 32

3.4.3. Ensaios Manipulando o Refino da Lactose e do Clorato de Potássio com Tamis de Tamanho Diferente ..... 32

3.4.4. Ensaios com Formulações Saturados em Umidades Variadas ..... 33

3.4.5. Ensaios Manipulando a Taxa de Aquecimento. ..... 33

3.4.6. Isotermas Termogravimétricas ..... 33

3.4.7. Ensaios Calorimétricos ..... 34

3.5.Análises Práticas com Ácidos ..... 34

**4. Resultados e Discussão ..... 36**

4.1.Análise das Matérias-Primas ..... 36

4.1.1. Testes de Umidade, pH, e Condutividade ..... 36

4.1.2. Distribuição Granulométrica das Matérias-Primas ..... 37

4.1.3. Teste de Pureza das Matérias-Primas ..... 41

4.1.4. Ensaios Térmicos nas Matérias-Primas ..... 41

4.2.Análise das Formulações ..... 57

4.2.1. Termogravimétrica das Formulações Estudadas ..... 57

4.2.2. Análise de Calorimetria Diferencial das Formulações ..... 67

4.2.3. Ensaios Térmicos de Formulação 1 Sem Um dos Componentes ..... 73

4.2.4. Ensaios Manipulando o Refino da Lactose e do Clorato de Potássio com Tamis de Tamanho Diferente ..... 75

4.2.5. Estudo da Influência da Umidade Relativa ..... 78

4.2.6. Estudo da Influência da Taxa de Aquecimento ..... 81

4.2.7. Isotermas Termogravimétricas. ..... 83

4.2.8. Ensaios Calorimétricos ..... 84

4.3. Análise Prática com Ácidos ..... 88

**5. Conclusões ..... 90**

**6. Sugestões para Trabalhos Futuros ..... 92**

**7. Referências Bibliográficas ..... 93**

**8. Apêndice A ..... 98**

**9. Apêndice B ..... 100**

# Lista de Figuras

Figura 1 – Auramina [2].

Figura 2 - Curvas DSC de α-lactose com e sem catalizador [14].

Figura 3 - Mudança provocada em lactose devido ao processo de moagem (a) Organização otimizada; (b) redução de tamanho de partícula; (c) Aumento dos defeitos na forma cristalina; (d) Distorções anisotrópicos na treliça; (e) Camada amorfa na superfície; (f) Maturação do estado sólido [15].

Figura 4 – Nitrocelulose [18].

Figura 5 – Curvas DSC de nitrocelulose (parte superior) [24], Curva TGA com a derivada (parte inferior) [22].

Figura 6 – Curvas TGA do carbonato de magnésio com taxas de aquecimento de 10°C/min e 25°C/min [25].

Figura 7 - Curvas TGA/DTG de Bicarbonato de sódio [27].

Figura 8 - Curva DSC de Bicarbonato de sódio [26].

Figura 9 - Temperatura de queima em relação a de lactose e clorato de potássio [31].

Figura 10 – Fluxograma simplificado de fermentação da lactose [36].

Figura 11 – Reação proposta da degradação da auramina [50].

Figura 12 – Exemplos de mecanismos de desalquilação, desnitração, e oxidação de aromáticos [47].

Figura 13 – Vias anaeróbicas periféricas para a síntese de benzoil-CoA [52].

Figura 14 – Exemplos de vias metabólicas de ingresso de benzoil-CoA na glicólise [52].

Figura 15 - DSC 8000 Double-Furnace Differential Scanning Calorimeter.

Figura 16 – Pyris 1 TGA.

Figura 17 – IKA C200.

Figura 18 - Demonstração gráfica da distribuição granulométrica dos cloratos de potássio (a), Lactose (b), e Carbonato de magnésio (c).

Figura 19 - Curvas TGA de Auramina, à taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

Figura 20 - Curvas TGA de Auramina, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético (a), e a derivada em nitrogênio (b).

Figura 21 - Curvas TGA de Lactose, à taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

Figura 22 - Curvas TGA de Lactose, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético(a), e a derivada em nitrogênio (b).

Figura 23 - Curvas TGA de Clorato de potássio QUARKS (a), e JARAGUÁ (b), à taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

Figura 24 - Curvas DSC de Clorato de potássio QUARKS, e JARAGUÁ, à taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

Figura 25 – Derivada das curvas TGA de clorato de potássio dos fabricantes QUARKS (a), e JARAGUÁ (b) à taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio

Figura 26 - Curvas TGA de nitrocelulose ½ segundos (a), e 300 segundos (b), à taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

Figura 27 – Derivada das curvas TGA da nitrocelulose 1/2s (a), e 300s (b) à taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio

Figura 28 - Curvas DSC de nitrocelulose ½ segundos, e 300 segundos, à taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

Figura 29 - Curvas TGA de carbonato de magnésio, à taxa de 10°C/min, com gás de arraste

nitrogênio e ar sintético.

Figura 30 - Curvas DSC de carbonato de magnésio, à taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

Figura 31 – Curvas TGA da graxa à taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

Figura 32 – Curvas DSC da graxa à taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

Figura 33- Curvas TGA (gráfico superior), e as derivadas das mesmas (gráfico inferior) das formulações de massa fumígena amarela, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Figura 34- TGA da formulação 1 de massa fumígena amarela, junto com os componentes do mesmo com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Figura 35- TGA da formulação 2 de massa fumígena amarela, junto com os componentes do mesmo com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Figura 36- TGA da formulação 3 (F3) de massa fumígena amarela, junto com os componentes do mesmo com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Figura 37 - Derivadas das curvas TGA da formulação 1 (a), formulação 2 (b), e formulação 3 (c) com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Figura 38 - Curvas TGA em gases de arraste diferentes: Formulação 1 (a), Formulação 2 (b), Formulação 3 (c) à taxa de 10°C/min.

Figura 39 - Curvas DSC das formulações de massa fumígena amarela, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Figura 40 – Superposição das curvas DSC das matérias-primas com a formulação um a taxa de aquecimento de 10°C/min e nitrogênio como gás de arraste.

Figura 41 - Curvas DSC em gases de arraste diferentes: Formulação 1 (a), Formulação 2 (b),

Formulação 3 (c) à taxa de 10°C/min.

Figura 42 – Descoloração visual da auramina aquecida em estufa ate as (da direita para esquerda) 150, 190, 200, 210, e 220°C.

Figura 43 - TGA da formulação 1 de massa fumígena amarela, faltando um dos componentes, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e Ar sintético como gás de arraste.

Figura 44 - DSC da formulação 1 de massa fumígena amarela, faltando um dos componentes(a) e, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e Ar sintético como gás de arraste.

Figura 45 - TGA das formulações de massa fumígena amarela preparadas com tamis de abertura variada, Formulação 1 (a), formulação 2 (b), e formulação 3 (c) com taxa de aquecimento de 10°C/min, e Ar sintético como gás de arraste.

Figura 46 - DSC das formulações de massa fumígena amarela preparadas com tamis de abertura variada, Formulação 1 (a), formulação 2 (b), e formulação 3 (c) com taxa de aquecimento de 10°C/min, e Ar sintético como gás de arraste.

Figura 47 - TGA da formulação 1 de massa fumígena amarela, saturados em umidades diferentes, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e Ar sintético como gás de arraste.

Figura 48 - DSC da formulação 1 de massa fumígena amarela, saturadas em umidades diferentes, massa seca com massa saturada a 50 e 90% de umidade relativa com taxa de aquecimento de 10°C/min, e Ar sintético como gás de arraste.

Figura 49 - Curvas TGA das formulações de massa fumígena amarela ensaiadas com taxa de aquecimento variado, Formulação 1 (a), formulação 2 (b), e formulação 3 (c) com Ar sintético como gás de arraste.

Figura 50 - Curvas DSC das formulações de massa fumígena amarela ensaiadas com taxa de aquecimento variado, Formulação 1 (a), formulação 2 (b), e formulação 3 (c) com Ar sintético como gás de arraste.

Figura 51 - Curvas TGA das formulações de massa fumígena amarela ensaiadas com taxa de aquecimento variado da formulação 1.

Figura 52 - Isotermas termogravimétricas das formulações a 60°C e 80°C por 12 horas.

Figura 53 – Histograma do calor de queima das formulações e matérias-primas ordenadas pelo calor da combustão.

Figura 54 – Formulações 1, 2, e 3 após exposição ao ácido sulfúrico (esquerda) e ácido clorídrico (direita). A formulação 1 está na parte superior da fotografia, a formulação 2 na parte inferior e a formulação 3 no lado direito.

# Lista de Tabelas

Tabela 1 – Produção de ácido lático a partir de lactose por vários microrganismos [36]

Tabela 2 – Lista de matérias-primas e fornecedores.

Tabela 3 – Relações LAC/CP nas formulações

Tabela 4 – Umidade, pH e condutividade das matérias-primas.

Tabela 5 – Distribuição granulométrica do clorato de potássio de fornecedor Quarks.

Tabela 6 – Distribuição granulométrica do clorato de potássio de fornecedor Jaraguá.

Tabela 7 – Distribuição granulométrica da lactose.

Tabela 8 – Distribuição granulométrica do carbonato de magnésio.

Tabela 9 – Resultados de teste químico da pureza da auramina.

Tabela 10 – Resultado dos testes de pureza do clorato de potássio dos fabricantes QUARKS e JARAGUÁ.

Tabela 11 – Dados calculados das curvas TGA das amostras de clorato de potássio

Tabela 12 - Dados calculados das análises TGA das formulações de massa fumígena amarela, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Tabela 13 - Dados calculados das análises TGA dos componentes da formulação 1 de massa fumígena amarela, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Tabela 14 - Dados calculados das análises TGA dos componentes da formulação 2 de massa fumígena amarela, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Tabela 15 - Dados calculados das análises TGA dos componentes da formulação 3 de massa fumígena amarela, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Tabela 16 - Resultado de calor de queima das matérias primas e das formulações de massa fumígena amarela.

Tabela 17 - Sumário do observado ao expor a massa fumígena amarela a gotas de ácidos variados.

Tabela A1 – Dados calculados das curvas TGA das formulações de massa fumígena amarela.

Tabela A2 – Dados calculados das curvas TGA das matérias-primas de massa fumígena amarela.

Tabela B1 – Dados calculados das curvas DSC das formulações de massa fumígena amarela. O segundo pico representa a reação total em torno de 200°C

Tabela B2 – Dados calculados das curvas DSC das matérias-primas de massa fumígena amarela.

# Lista de siglas e abreviações

AUR – Auramina.

BS – Bicarbonato de sódio.

CM – Carbonato de magnésio.

CP – Clorato de potássio.

DSC – Calorimetria diferencial.

JA – Fornecedor de clorato de potássio Jaraguá.

F1 – Formulação 1.

F2 – Formulação 2.

F3 – Formulação 3.

LAC – Lactose.

NC – Nitrocelulose.

QK – Fornecedor de clorato de potássio Quarks.

T – Temperatura (°C).

t – Tempo.

TGA – Análise termogravimétrica.

UR – Umidade Relativa (%)

ΔH – Diferença de entalpia, calor de reação

ΔY – Diferença de massa.

# 1. Introdução

A fumaça pode ser utilizada em diversas formas: na camuflagem de tropas armadas, na sinalização de aviões e mísseis, nas indicações variadas em treinamentos militares, na verificação do sentido do vento em aeroportos, auxiliando na localização para recuperação de naves espaciais, e ainda na produção de efeitos especiais em filmes [1].

Os instrumentos que geram fumaça são fabricados em forma de granadas, potes, e rojões. A ignição desses instrumentos é realizada por meio de fusível ou corrente elétrica. A fumaça produzida tem uma variedade ampla de cores: branco, preto, amarelo, vermelho, azul, roxo, laranja, cinza, verde e rosa [1]. Cada mistura dessas precisa ser bem avaliada, pois cada corante orgânico agrega à mistura a sua estabilidade, densidade, massa molar e efeitos químicos das reações entre moléculas. Existem ainda as exigências de densidade da fumaça, tempo de queima, impacto ambiental e outras especificações vindas de clientes variados e instituições governamentais. Esses elementos e muitos outros tornam importante a pesquisa de massas fumígenas.

As massas fumígenas geralmente são compostas por um combustível, normalmente em forma de carboidratos (sacarose, lactose etc.), um agente oxidante (clorato ou perclorato de potássio), um corante (auramina, paranitralina, metileno azul etc.) e agentes moderantes e estabilizantes (carbonatos, materiais alcalinos etc.). A colocação desses ingredientes juntos gera uma massa, que quando inflamada realiza oxidação que gera um volume grande de gases que são responsáveis pela criação do efeito de fumaça. Vários fatores podem causar a auto-ignição da massa amarela;

O processo de preparação da massa amarela envolve, em geral, a mistura dos componentes, a granulação utilizando peneiras, e secagem em estufa. O estudo da influência dessas etapas na estabilidade da massa é importante para produzir um material de qualidade.

Vários fatores podem causar a auto-ignição da massa amarela; entretanto, os desvios que diferenciam a produção normal podem ser percebidos pelo um cheiro azedo que se sente nos materiais contaminados, como também a descoloração do corante. Esses fatores sugerem

que uma decomposição, ou contaminação biológica seguida por fermentação do material orgânico podem causar ignição espontânea. As umidades relativas do ar nos dias de produção se encontram elevadas, fator que pode contribuir para a ação biológica.

Este estudo tem como objetivo investigar a razão de uma possível auto-ignição da massa fumígena amarela, e realizar um estudo sobre a estabilidade térmica, determinando os fatores mais importantes para a estabilidade da massa amarela por meio de análises térmicas (principalmente por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC)).

# 2. Revisão da Literatura

## 2.1. Das Matérias-Primas

### 2.1.1 Corante - Auramina

As misturas pirotécnicas incluem, normalmente, um material cujo objetivo é criar um efeito desejado. As massas lacrimogéneas, por exemplo, incluem em suas fórmulas materiais como 2-chlorobenzalmalononitrile (gás CS) e dibenzoxazepino (gás CR), enquanto as massas coloridas tem um corante que é levantado durante a criação de gases, neste presente trabalho a auramina, que é um corante amarelo, foi estudado.

A Auramina Hidrocloreto é um corante em forma de pó amarelo, com ponto de fusão e decomposição acima de 250 °C [2]. Ela é muito utilizada na formulação de massas de fumaça amarela, além de ser eficaz na coloração no ramo biológico, sendo utilizada para colorir componentes em microrganismos [3] e para aumentar as características de fluorescência na ligação com ácidos em seres humanos [4]. A auramina é considerada um material carcinogênico [3] [5].

Existem alguns estudos sobre estabilidade térmica de corantes [6], que descrevem a estabilidade de acordo com os grupos funcionais que afetam a fusão, a decomposição e a mudança de cor dos corantes orgânicos[1].

A auramina apresenta grupos nítricos de metil nas regiões mais expostas de sua estrutura. Na Figura 1, podemos observar uma ilustração da molécula de auramina.

---

[1]CHUNLONG *et al*. [5] afirmam que a metilação e a presença de grupos $NO_2$, Cl, CN, $CONH_2$ e $OCH_3$ têm influência crítica na descoloração e estabilidade de corantes.

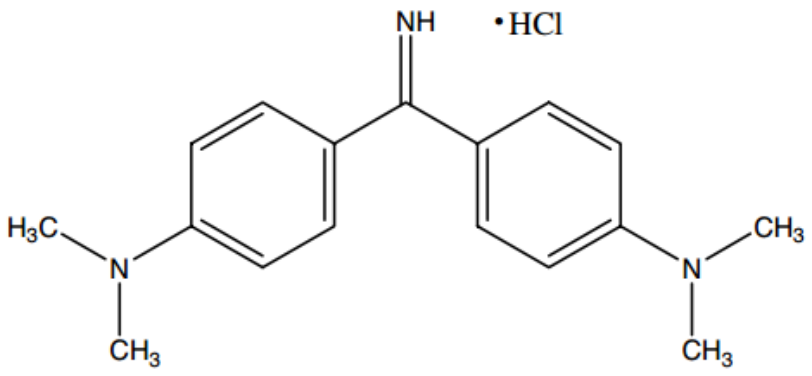



Figura 1: Auramina [2]

### 2.1.2 Agente oxidante - Clorato de Potássio

As massas fumígenas são compostas por um agente oxidante cujo papel na fórmula é oxidar o material orgânico, assim criando gases para levantar o efeito de fumaça. Os oxidantes usados normalmente são clorato de potássio, perclorato de potássio, e nitrato de potássio. Neste projeto o clorato de potássio foi estudado.

O Clorato de potássio ($KClO_3$) é um oxidante forte, usado na cobertura de fósforos e na produção laboratorial de oxigênio. É um pó branco de densidade igual a 2,32 g/cm$^3$, com ponto de fusão igual a 356°C e decomposição à temperatura de 400°C [7].

A decomposição térmica do clorato de potássio é bem estudada e existem diversos trabalhos, nos quais foram realizados ensaios térmicos de clorato de potássio com cromo, provaram que a decomposição é antecipada pela presença de metais oxidados [8, 9].

No trabalho de HALAWY [9], em que foram feitas curvas TGA (Thermogravimetric analysis) do clorato de potássio puro, os picos da derivada da curva, que demostram a temperatura do meio da reação, ficaram em 500 e 569°C. As curvas de DTA (differential termal analysis) mostraram um pico endotérmico a 361°C que marcou a fusão do clorato de potássio.

### 2.1.3 Combustível - Lactose

Na reação que cria a fumaça, carboidratos são utilizados, oxidando e levando a emissão elevada de gás carbônico e vapor. Teoricamente, qualquer carboidrato pode ser utilizado nas fórmulas, porém os mais comuns são os dissacarídeos, tais como sacarose e lactose. O combustível utilizado nas fórmulas estudadas neste trabalho é a lactose.

A lactose é um dissacarídeo encontrado no leite. A lactose é composta de D- galactose e D-glicose, juntos por uma ligação β-glicosídica no primeiro carbono da galactose e do quarto carbono da glicose [10].

A lactose é usada em várias indústrias, principalmente na indústria dos alimentos, sendo também utilizada na formulação de massas fumígenas na indústria de armamentos [1]. Na mistura pirotécnica, a lactose funciona como combustível da reação de oxidação, seus carbonos são oxigenados em um processo exotérmico e, dependendo da força da reação, criam gases de forma rápida, podendo inclusive gerar, nos casos mais extremos, explosões.

Como a lactose é um componente dos alimentos consumidos diariamente e faz parte do leite dos seres humanos, ela é bastante estudada. Por ser uma biomolécula, que ao longo do tempo passa por degradação, é de extrema importância descobrir os processos pelos quais ela se degrada quimicamente. Na presença de lactobactérias, como *lactobacillus* e *lactococccus* a lactose é consumida e o ácido láctico é produzido [11].

O estudo térmico para investigar os processos de degradação da lactose, feito por RAEMY *et al*. [12], demonstrou uma ignição espontânea na temperatura de 260 °C, quando a lactose é pura e amorfa, e entre 140-225 °C,nas misturas de leite em pó e fórmulas para alimentação de crianças. No caso da lactose em pó cristalino, não há ignição, e ela passa por fusão. Na análise por DSC (Differential Scanning Calorimetry),as misturas de produtos e derivados de leite mostram três picos exotérmicos característicos, enquanto no ensaio com a lactose pura amorfa e cristalina, só o último pico apareceu, o que indica que este corresponde à pirólise ou decomposição da lactose [12]. Já nas misturas de gorduras e proteínas dos demais derivados de leite, ocorrem mais reações de oxidação das gorduras (primeiro pico) e

como a lactose é um carboidrato redutivo, ocorrem reações de Maillard entre as proteínas e a lactose (segundo pico), que dão efeito de cor marrom nas misturas. O evento endotérmico principal ocorreu em temperaturas mais baixas devido às primeiras reações.

CHONG et al. [13] investigaram o envelhecimento e a ignição de leite em pó, tendo concluído que as gorduras aumentam a tendência de degradação e ignição, enquanto VÁRHEGYI et al. [14] apresentaram as curvas de lactose pura e com catalisador, mostrando que a presença do catalisador CuO reduz significativamente a entalpia de queima da lactose. A curva DSC de [14] está demonstrada na Figura 2.

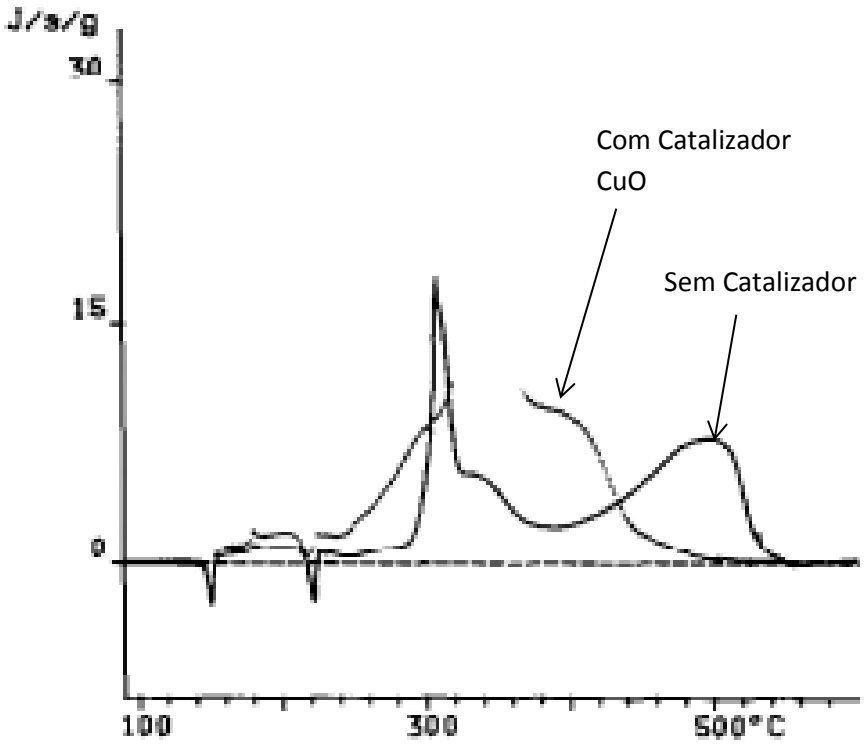



Figura 2 - Curvas DSC de α-lactose com e sem catalisador [14].

Em uma investigação de GARNIER et al. [15], onde foi pesquisada a influência de vários fatores no comportamento da lactose, foi determinado que, com o envelhecimento da lactose por três semanas, não ocorreram eventos endotérmicos e exotérmicos que deveriam ocorrer por volta de 160°C. Quando a lactose é moída manualmente por diferentes períodos de tempo e, portanto, é submetida à diferença na granulométrica, e também no formato cristalino, há uma diferença na intensidade e na temperatura do evento endotérmico, que sem

a moagem começa pouco antes de 140°C. Já com a moagem, essa temperatura diminui por volta de 15°C. A distribuição granulométrica da lactose muda também com moagem de longos períodos. Os efeitos físicos que a moagem da lactose pode provocar são: aumento da superfície de contato, distorções no formato 3D da lactose, formação de cristais com defeitos, a formação de lactose amorfa e de β-lactose [15]. A ilustração das distorções é demonstrada na Figura 3.

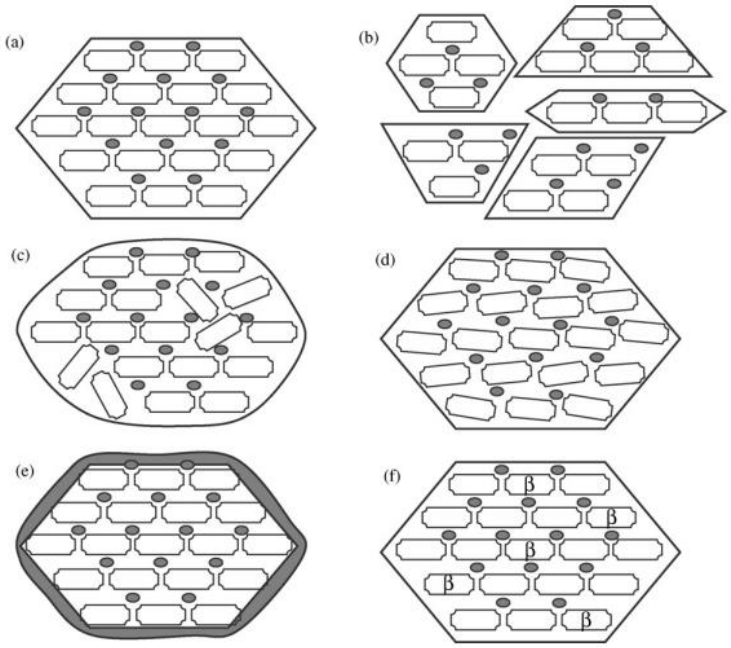



Figura 3 - Mudança provocada em lactose devido ao processo de moagem (a) Organização otimizada; (b) redução de tamanho de partícula; (c) Aumento dos defeitos na forma cristalina; (d) Distorções anisotrópicos na treliça; (e) Camada amorfa na superfície; (f) Maturação do estado sólido [15].

O pré-aquecimento da lactose também provoca mudanças em seu comportamento térmico. Quando desidratada, o evento endotérmico da desidratação não ocorre e a 160°C inicia-se a meta-fusão estável da lactose seguida por uma recristalização, caracterizada por um evento exotérmico. Após esses dois fenômenos, a fusão e decomposição da lactose ocorrem passadas 180°C [15]. As lactoses desidratada e reidratada têm temperatura de desidratação menor de que a lactose inicial. PAEZ e MARTINEZ-CASTRO [16] afirmam que a presença

de vapor desestabiliza a lactose e que α-lactose é menos estável do que β-lactose.

A energia de superfície e as relações ácido-base da lactose são afetadas pelo processo de produção da lactose. PATERA *et al*. [17] afirmam que diferentes fornecedores e diferentes processos de produção alteram a energia de superfície e a habilidade redutiva da lactose. Foi mostrado também que a exposição da lactose à temperatura elevada (313 K) e umidade relativa alta (90%) diminuíram as características básicas da lactose e diminui a energia de superfície da lactose mono-hídrico.

### 2.1.4 Material Inflamável - Nitrocelulose

No mecanismo que acende a massa fumígena, ocorre às vezes falha na reação. Na tentativa de garantir a continuação da reação, e a emissão dos gases, um material inflamável de alta enegria é adicionado na fórmula em pequenas quantidades (menos que 4%).

A Nitrocelulose é um éster de celulose com ácido nítrico, com ligações β (1→4) entre os monômeros. A fórmula básica de nitrocelulose é $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ON_2O)_x]_n$, em que "x" é o número de grupos de hidroxilas substituídos pelo grupo de nitrato. Na fabricação da nitrocelulose a partir da celulose, é possível produzir nitrocelulose com quantidades diferentes de nitrato. O grau de substituição (DS) pode ser calculado com a seguinte fórmula: $DS = \frac{3{,}6*\%nitrato}{31{,}3-\%nitrato}$; como em cada monômero de celulose existem apenas três carbonos que podem receber o nitrato, o grau de substituição pode variar de 1 a 3, sendo um com porcentagem de nitrato de 6,76% e 3 com 14,14%. O nível maior de nitrocelulose estável produzido é de 13,9% (DS=2,9). Para diferentes níveis de nitrato, existem aplicações diferentes para a nitrocelulose. Os que têm baixo nível de nitrato são utilizados para tintas, vernizes etc. A nitrocelulose com alta porcentagem de nitrato (>12,5%) é usada em explosivos [18]. A ilustração da nitrocelulose é demonstrada na Figura 4.

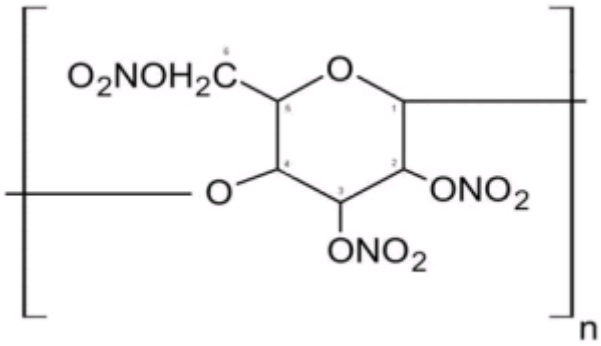



Figura 4 - Nitrocelulose [18].

A nitrocelulose é um componente muito usado em explosivos devido à alta energia gerada na sua decomposição associada à grande liberação de gases; portanto, existem muitos estudos sobre a mesma. Apesar de ser muito estudada, a caracterização da nitrocelulose é complicada, pois o polímero tem alta massa molar, agindo por muitos mecanismos químicos [18].

Devido ao baixo calor de ligação da nitrocelulose, a taxa de decomposição desse material é relativamente alta. Essa decomposição é afetada bastante por condições diferentes (umidade relativa, temperatura, tamanho de partícula etc.). No trabalho de CLERCK *et al*. [19], foi demonstrado o efeito que a umidade, a quantidade de oxigênio, a área de superfície e o tamanho de partícula têm influência na estabilidade de propelentes contendo nitrocelulose. A umidade resulta em dissociação do grupo $NO_x$, que reage com a água para formar ácido nítrico, que por sua vez funciona como catalisador da continuação da decomposição da nitrocelulose. A exposição da nitrocelulose a quantidades maiores de oxigênio também acelera a degradação do mesmo, pois os grupos na forma de NO oxidam para formar $NO_2$, que catalisa a decomposição. Nos experimentos que envolvem a variação de tamanho de partículas, mudando a área de superfície dos propelentes, CLERCK *et al*. descobriram que a mudança da taxa de calor ocorreu apenas no tempo inicial. Em outro trabalho, utilizando análise calorimétrica, GUO *et al*. [20] afirmaram que a adição de água a propelentes faz com que o propelente fique menos estável.

A pesquisa de SOVIZI *et al*. [21] indica que a taxa de aquecimento lenta faz com que a decomposição da nitrocelulose ocorra em temperatura mais baixa. Nesses experimentos também foram comparadas amostras de nitrocelulose de micro e nano-fibras, sendo que em todas as ocasiões a nano-fibra se mostrou mais sensível ao aquecimento e, portanto, menos estável. Resultados similares em termos da taxa de aquecimento foram obtidos também no trabalho de POUMORTAZAVI *et al.* [22]. Nessa pesquisa foi investigada a influência da quantidade de nitrato na estabilidade térmica da nitrocelulose e foi constatada que a quantidade maior de nitrato resulta em uma mais baixa temperatura de *onset* na decomposição da nitrocelulose [22].

A nitrocelulose em sua forma menos estável (13,9% de nitrato) começa a degradar a 192°C. Uma forma comum de manter o complexo estável é a adição de estabilizantes variados, com o objetivo de absorver os grupos de nitrato que se dissociaram do complexo principal, evitando a propagação da degradação. Um exemplo é a nanoclinoptilolita [23], um estabilizante inorgânico. Embora existam muitas pesquisas sobre estabilizantes de propelentes, a CONDOR S/A não os utiliza e dessa forma, o presente trabalho não discute a influência deles na nitrocelulose.

As análises térmicas TGA e DSC são utilizadas para investigar a decomposição da nitrocelulose, descobrindo assim a energia de ativação da nitrocelulose, e a dosagem melhor para adição de estabilizantes LIN *et. al.* [24] afirmaram que o método de DSC foi mais eficaz no estudo térmico da nitrocelulose. Algumas curvas DSC e TGA são mostradas na Figura 5.

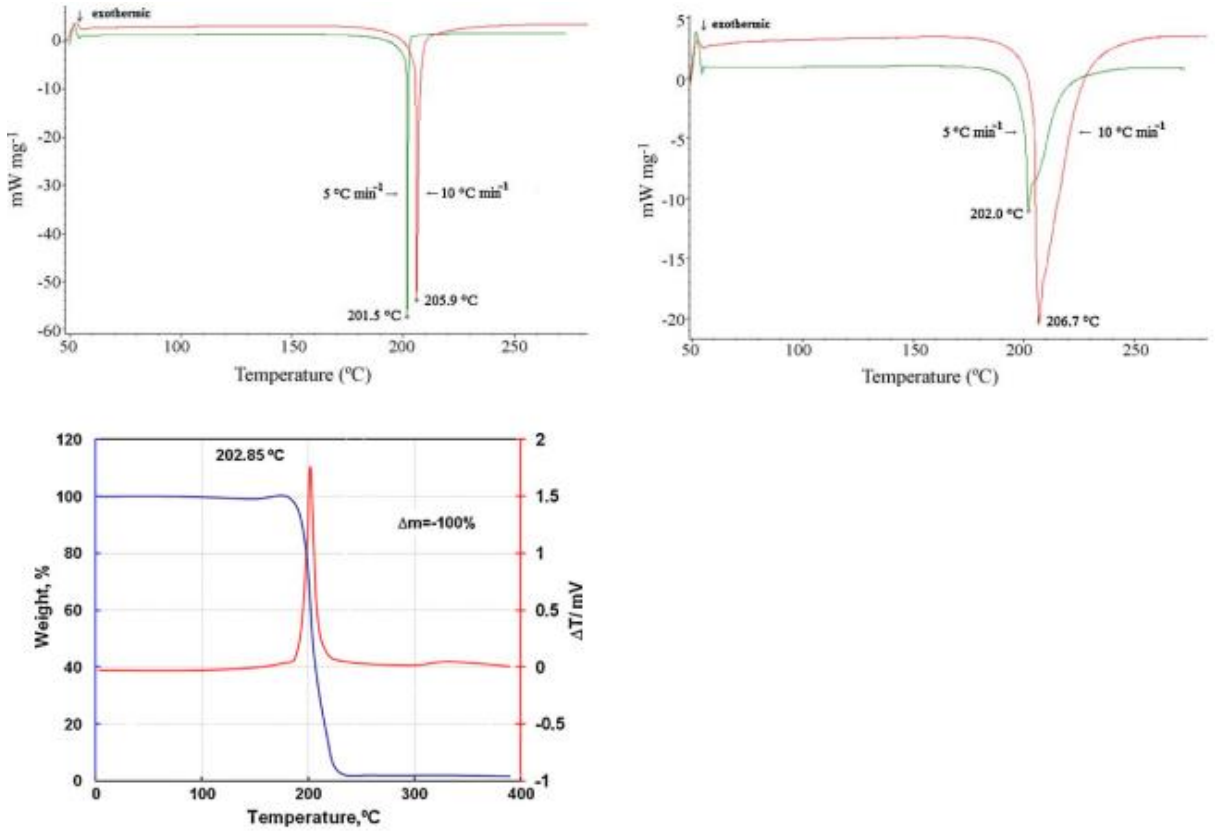



Figura 5 – Curvas DSC de nitrocelulose (parte superior) [24], Curva TGA com a derivada (parte inferior) [22].

### 2.1.5 Retardadores de Chama

## A. Carbonato de Magnésio

O carbonato de magnésio é um sal anídrico, com densidade de 2,958g/cm$^3$, temperatura de decomposição 350°C, sendo praticamente insolúvel em água. Atingindo temperaturas elevadas, o carbonato de magnésio se decompõe, formando óxido de magnésio e dióxido de carbono [7]:

$$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$$

A decomposição do carbonato de magnésio é endotérmica, e como visto na reação de mesma, leva a criação de gás carbono, que retira energia do ambiente onde o carbonato de magnésio esta presente.

A combinação da mistura fumígena com o carbonato de magnésio tem por objetivo proporcionar uma queima mais longa. A decomposição térmica do carbonato de magnésio foi estudada por KHAN et al. [25] a varias taxas de aquecimento. A decomposição do carbonato de magnésio por esses autores passa por duas etapas distintas: uma inicia em torno de 120°C e a segunda em torno de 320°C. Quando a taxa de aquecimento é aumentada, existe uma última decomposição por volta de 530°C. Na taxa de aquecimento de 10°C/min (a mais lenta de todas), as temperaturas de decomposição ficaram mais baixas: em 113 e 311°C. Curvas TGA da decomposição do carbonato de magnésio estão na Figura 6.

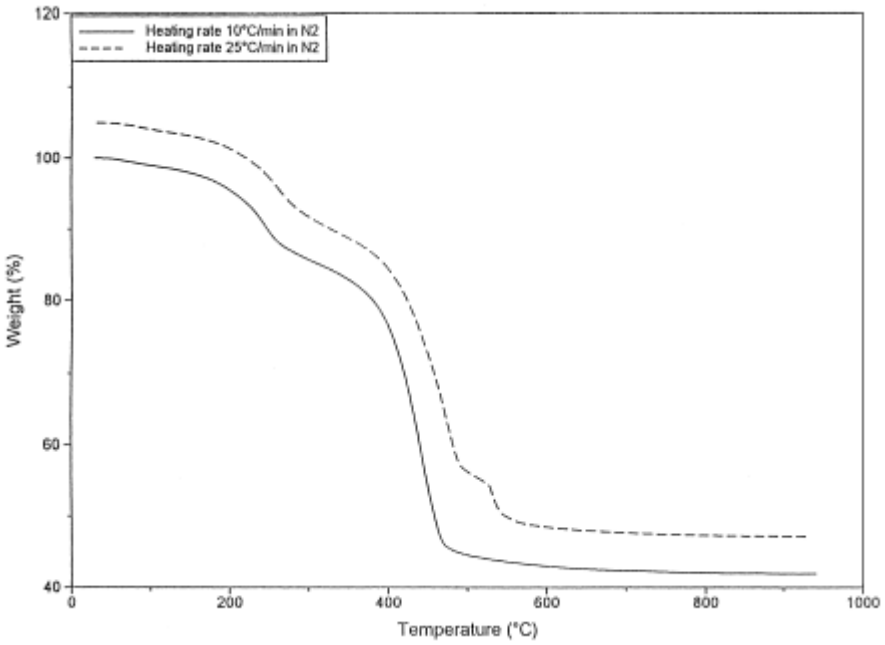



Figura 6 – Curvas TGA do carbonato de magnésio com taxas de aquecimento de 10°C/min e 25°C/min [25]

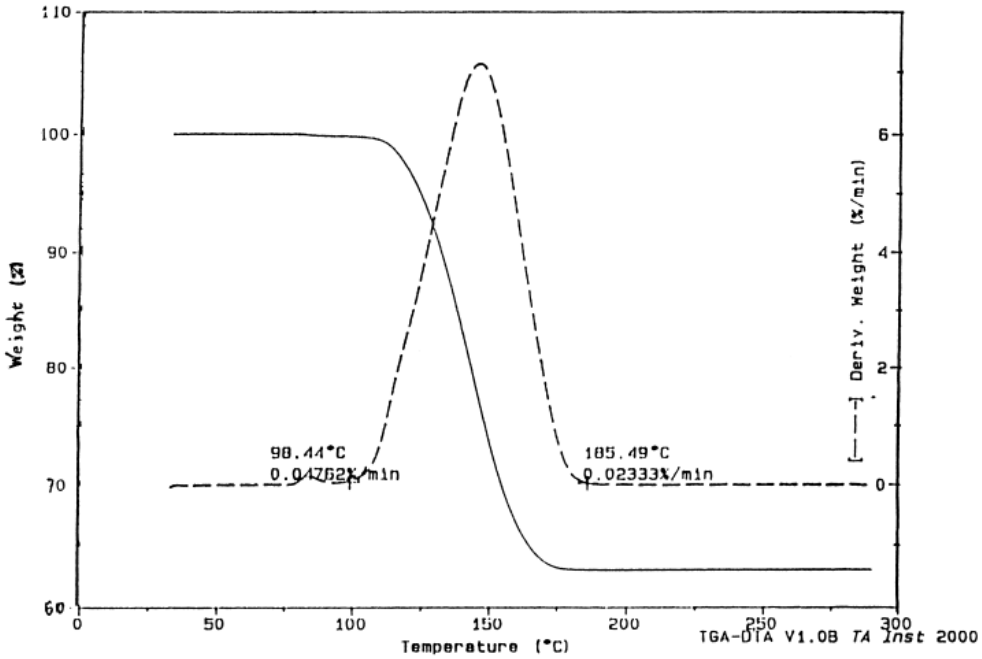
## B. Bicarbonato de Sódio

O bicarbonato de sódio também causa retardo na chama de misturas pirotécnicas, ajudando a ajustar a velocidade de queima da mistura pirotécnica. Justamente por causa da decomposição em temperaturas baixas, o uso do bicarbonato de sódio tem efeito importante na combustão e na queima de materiais inflamáveis, podendo regular os mesmos, diminuindo a velocidade da queima.

O bicarbonato de sódio libera água e gás carbono na sua decomposição:

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Em um trabalho de BARRAL e ROGERS [26], foi registrado que a decomposição do bicarbonato de sódio começa aos 111,8°C. Outras análises termogravimétricas em bicarbonato de sódio [27] resultaram em temperatura *onset* de decomposição igual a 100°C. As curvas de ensaios térmicos do bicarbonato de sódio estão nas Figuras 7 e 8.




P.K. Hada, K.S. Alexander / Thermochimica Acta 340–341 (1999) 165–181

Figura 7 - Curvas TGA/DTG de bicarbonato de sódio [27].

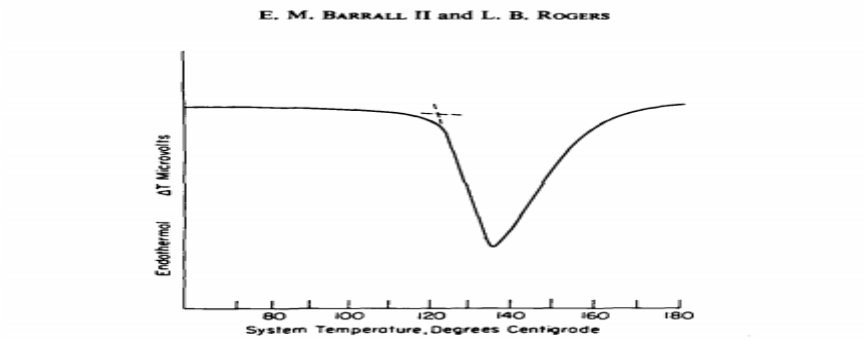



Figura 8 - Curva DSC de bicarbonato de sódio [26]

A decomposição do bicarbonato de sódio é promovida pela umidade relativa e a temperatura em que o pó permanece. Em uma pesquisa de KUU *et al*.[28], foi revelado que a 20°C e na umidade relativa superior a 76%, a decomposição do bicarbonato de sódio foi evidente. A 40°C, a umidade relativa a partir da qual a decomposição foi significante foi 75%. Em uma pesquisa de LJUNGGREN *et al.* [29], usando a calorimetria, foi sugerido que em umidades elevadas (próximas ao 100%) ocorre a dissociação do $Na_2CO_3$ do complexo do bicarbonato de sódio mudando assim as características do mesmo.

BAKIRTZIS *et al*.[30] realizaram pesquisa do efeito de retardo de combustão do bicarbonato de sódio utilizando a termogravimetria. Eles afirmaram que o bicarbonato de sódio necessita de energia para entrar em decomposição. Na decomposição, são formados o gás carbônico, a água e o carbonato de sódio. Assim, o bicarbonato de sódio retarda a chama por três efeitos: 1) pela energia necessária para a decomposição; 2) pelo gás carbônico que dificulta a chegada do oxigênio e 3) pela água presente que evapora na hora da chama, sugando assim mais energia do sistema. As investigações de BAKIRTZIS et al.[30] mostram que a temperatura de *onset* da decomposição do bicarbonato de sódio está por volta de 120°C, acabando a decomposição em 190°C. As análises mostraram um aumento no resíduo final da combustão de celulose e de hemicelulose, aumentando significativamente também o tempo de autocombustão em temperaturas baixas. A duração da combustão aumentou também conforme o aumento da mistura com o bicarbonato de sódio.

### C. Graxa

Além das propriedades de retardo de chama que a graxa agrega ao misto, ela também tem papel de aglomeração dos grãos da massa fumígena, e é usada para a formação da textura desejada na massa, e assim também facilita a junção dos materiais que reagem entre si.

A graxa é um composto que pode ser encontrado como um sólido ou até semifluido. A dispersão de um agente de espessamento em um óleo lubrificante também pode ser classificada como graxa. A graxa é fabricada à base de sabão e óleos minerais, sintéticos ou naturais. Entre os aditivos usados na graxa estão os antioxidantes e inibidores de corrosão. A graxa usada no ramo militar normalmente é o Ca-anidrido [31].

A graxa é usada em misturas pirotécnicas para atingir a textura desejada do produto, aderindo partículas e agregando os componentes para grãos de massa pronta. A graxa também dá efeito de retardo à queima da massa fumígena devido aos aditivos antioxidantes, tais como silicone. Apesar de ser utilizada há anos como lubrificante e ter suas características e atributos estudados, a graxa como ingrediente em explosivos e granadas de fumaça é pouco estudada.

## 2.2. Das reações em mistura

### 2.2.1 A Reação de Clorato de Potássio com Lactose

A queima de uma massa fumígena normalmente envolve a reação de agente oxidante e um combustível. Os componentes e as relações respectivas entre os mesmos são escolhidos de acordo com os fins dos produtos desejados. Esses mistos são fabricados a fim de emitir uma quantidade significativa de gases, levantar junto um material desejado. Na mistura estudada neste trabalho, o objetivo é criar uma reação em que a formação de gases sublimará

a auramina sem reagir com o mesmo.

A reação entre a Lactose e o Clorato de potássio ditada no trabalho de GRIFFITHS *et al.*[32] segue a relação estequiométrica:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O + 8KClO_3 \rightarrow 8KCl + 12CO_2 + 12H_2O \qquad (1)$$

GRIFFITHS *et al.*[32] declararam que essa equação química é uma simplificação, pois de acordo com o trabalho deles, que envolveu a análise dos gases formados na reação entre a lactose e o clorato de potássio, essa reação não leva em conta os carboidratos formados, nem o hidrogênio liberado no processo. A temperatura de queima da mistura foi mensurada e foi achado que de concentrações altas de Lactose até chegar à relação 1,5 LAC/CP, a temperatura de queima aumentou linearmente, aumentando depois rapidamente até chegar aos 2000 K, conforme mostrado na Figura 9. A composição dos gases de combustão depende da relação entre o oxidante e o combustível e também da temperatura de queima, pois no excesso de lactose, em que a temperatura de queima é relativamente mais baixa, são formados hidrocarbonetos alifáticos. Os gases formados na queima são o dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e água. A relação entre eles pode ser calculada pela reação de equilíbrio:

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \ , k = \frac{[CO][H_2O]}{[CO_2][H_2]} \qquad (2)$$

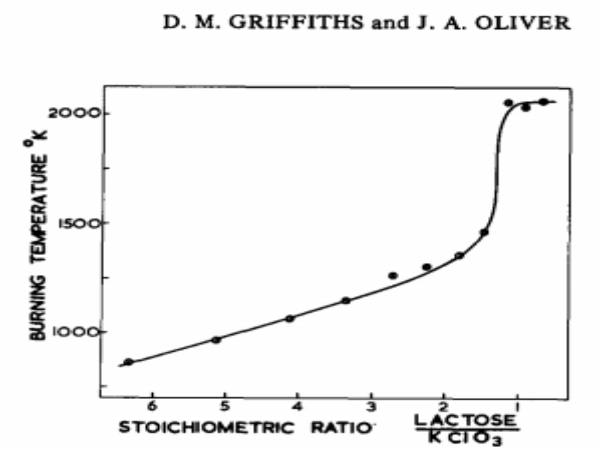



Figura 9 - Temperatura de queima em função da relação de lactose e clorato de potássio [31].

SCANES *et al*. [33] determinaram o calor de queima da lactose com clorato de potássio. Ele atinge o valor máximo de aproximadamente –1000 cal/g de mistura (cerca de –4186,8 J/g de mistura) em torno de 73% p/p de $KClO_3$, que é muito próximo ao valor máximo calculado. Eles afirmam que quando há excesso de oxidante, a reação pode ser explicada pela oxidação da lactose e a redução do clorato de potássio conforme as reações:

$$8KClO_3 + C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O \rightarrow 8KCl + 12CO_2 + 12H_2O \qquad (3)$$

$$KClO_3 \rightarrow KCl + 2/3O_2 \qquad (4)$$

No excesso da lactose e considerando a queima total do $KCLO_3$, o calor da queima pode ser correlacionado utilizando a equação (2) com a carbonização da lactose:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O \rightarrow 12CO_2 + H_2O \qquad (5)$$

Calores de queima diminuem bastante quando há excesso de lactose ou de clorato de potássio [33], chegando perto de –400 cal/(g de mistura), com 20% p/p de $KClO_3$ e de –600 cal/(g de mistura) com 50% p/p.

A análise termogravimétrica da reação entre Lactose e Clorato de Potássio foi feita em outro trabalho de SCANES [34] em 1974. Os resultados dos ensaios TG e DTA, realizados em ambiente inerte, mostraram dois eventos exotérmicos fortes. O primeiro ocorre em torno de 190°C, cerca da fusão da lactose, quando o clorato de potássio está dissolvido no mesmo. A reação termina quando não há mais líquido no sistema e a lactose começa a desidratar e carbonizar imediatamente, conforme a reação (5). O outro evento exotérmico é observado na temperatura de 334°C, na fusão do clorato de potássio, na oxidação dos resíduos orgânicos. Nos ensaios com ar e com excesso de lactose, outras reações exotérmicas lentas foram detectadas entre os picos principais devido à oxigenação da lactose. Nesse caso, diferentemente da combustão, foi observado também que na análise térmica com temperatura controlada hidrogênio não é formado.

A temperatura de ignição e o calor da queima de misturas de clorato de potássio e lactose são influenciados também pelo tamanho das partículas, conforme pesquisa de FATHOLLAHI *et al*.[35], em que foram preparadas misturas otimizadas para oxidação da

lactose por clorato de potássio (73,1% p/p de $KClO_3$). Foi afirmado que redução de tamanho de partícula aumenta o calor da queima e reduz a temperatura de ignição. A temperatura de ignição de misturas de lactose com clorato de potássio começa entre 190 e 195 °C com partículas de tamanho muito menor que 100µm, e aumenta rapidamente até entre 210 - 215 °C com de partículas maiores que 150µm. O calor da reação começa entre 4400 e 4350 J/(g de mistura), com partículas de tamanho muito menor que 100µm, e decai rápido até entre 4200 e 4150 J/(g de mistura) de partículas maiores do que 150µm.

## 2.3.Da Fermentação do Material Orgânico

Os materiais orgânicos presentes na formulação em grandes quantidades são a lactose e a auramina. Como o material orgânico é sujeito a uma fermentação por contaminação bacteriana, e como foi reportada uma descoloração da auramina, e cheiro azedo da lactose e auramina, levantou-se a hipótese de que os ácidos presentes nas matérias-primas pudessem ter causado a instabilidade da massa.

### 2.3.1. A Fermentação da Lactose

A lactose é um substrato bastante utilizado na área de biotecnologia. A fermentação da lactose leva a produtos variados: combustíveis e álcoois como o metano, o etanol, o butanol e o isopropanol são produzidos a partir de lactose. Entre os ácidos que podem ser produzidos na fermentação da lactose estão ácido lático, acético, butírico e propanoico [36]. Um fluxograma simplificado dos produtos da fermentação da lactose está exposto na Figura 10.

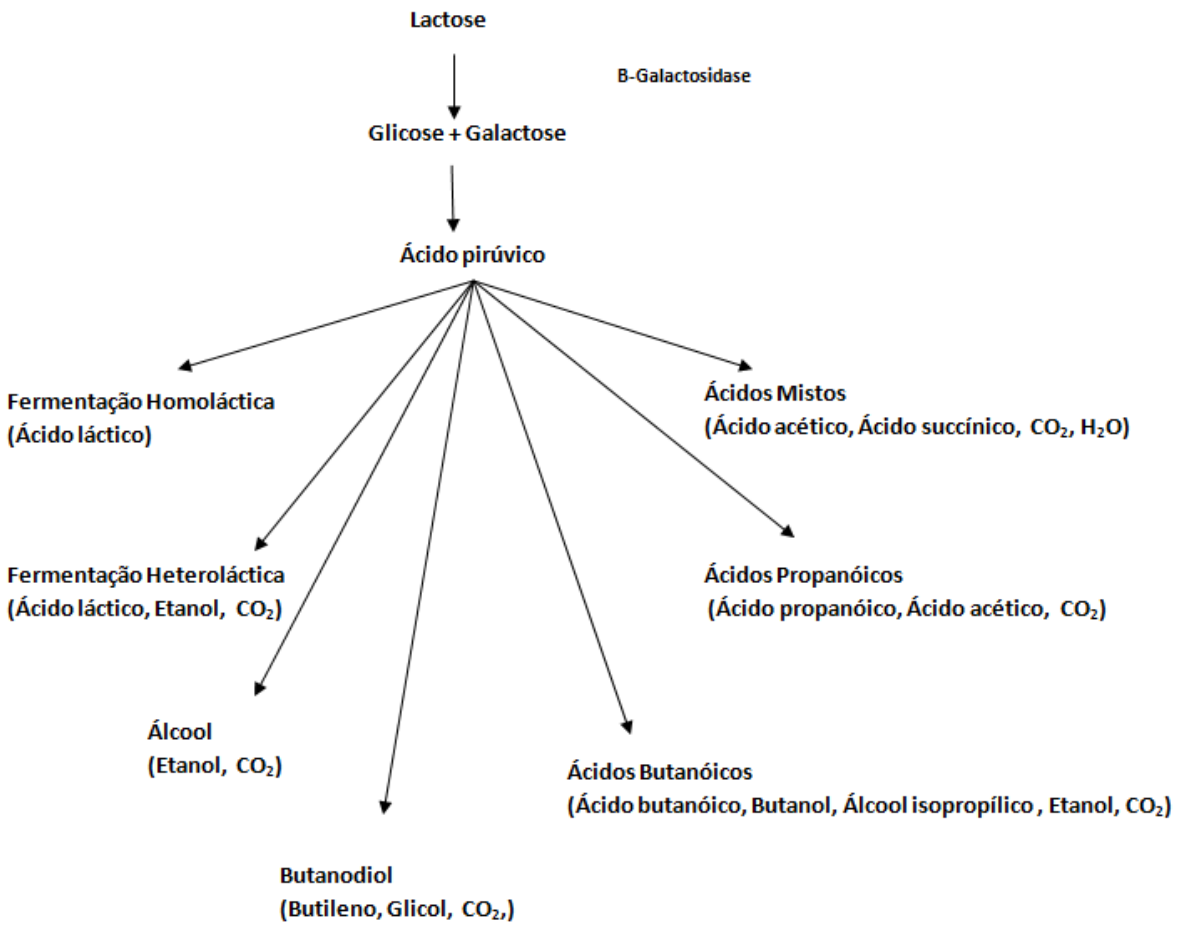



Figura 10 – Fluxograma simplificado de fermentação de lactose [36].

Para utilizar a lactose como substrato de fermentação, necessitamos a enzima lactase para quebrar a ligação entre a galactose e a glicose, e a galactose precisa ser transformada em glicose para entrar em vias metabólicas celulares. Por esses motivos, o número de microrganismos que podem utilizar a lactose como substrato de fermentação é limitado [36].

A fermentação alcoólica da lactose é feita por leveduras, tais como *Kluyveromyces fragilis*, *Kluyveromyces marxianos*, *Kluyveromyces lactise* etc[2]. A fermentação mais frequente da lactose é a fermentação para o ácido lático, feita por bactérias como o *Lactobacillos*, *Lactococcus*, etc. A produção de ácido lático é muito eficaz quando feita com a fermentação

[2] Detalhes sobre a fermentação alcoólica da lactose podem ser encontrados no trabalho de RUBIO-TEXEIRA[37] e GUIMARÃES et al. [38]

de soro de leite coalhado [39]. Uma lista detalhada de microrganismos e as suas respectivas produções de ácido lático pode ser vista na Tabela 1[3].

Tabela 1 – Produção de Ácido Lático a partir de lactose por Vários Microrganismos [36]

| *Microorganismos* | Ácido Láctico (%) | Comentários |
|---|---|---|
| *Lactobacillus bulgaricus* | 0, 6-4 | Termófilo, Homofermentativo D-, L- ou D,L-ácido láctico |
| *L. lactis* | 0 | |
| *L. delbrueckii* | 70 | |
| *L. helveticus* | 60 | |
| *L. acidophilus* | | |
| *L. casei* | | Mesofílico, Homofermentativo D-, L- ou D,L-ácido láctico |
| *L. brevii* | | Heterofermentativo, D,L-ácido láctico |
| *L. fermentum* | | |
| *Lactococcus lactis subesp. Lactis* | 92-99 | Mesofílico, Homofermentativo |
| *Lactococcus lactis subesp. Cremoris* | 99 | |
| *Leuconostoc cremoris* | | Heterofermentativo, D-ácido láctico |
| *Pediococcus acidilactici* | | Termófilo, Homofermentativo,D,L-ácido láctico |
| *Streptococcus thermophilus* | 99 | Termófilo, Homofermentativo |

Como existe uma possibilidade de contaminação biológica da lactose armazenada e que muitos produtos da fermentação da lactose são ácidos, é razoável considerar a hipótese de que os ácidos causam instabilidade na formulação da massa fumígena.

## 2.3.2. A Degradação e Possível Fermentação da Auramina

A auramina é bastante utilizada no ramo biológico, conhecida nos testes de tuberculose, em que a fluorescência da mesma tem o poder de marcar células de mico bactéria que possuem características de resistência-ácido-álcool. A auramina é então absorvida pelos

[3] A tabela completa encontra-se no livro do BELITZ [40].

microrganismos, ligando-se aos ácidos nucleicos e a algumas proteínas [41]. O teste de fluorescência com auramina é bem conhecido e existem bastantes roteiros para a realização do mesmo [42], [43]. A absorção e a fluorescência da auramina com bactéria tipo bacili, com características de resistência-ácido-álcool, foram feitas por SMITHWICK e DAVID [44]. Por meio de um trabalho de CHEN et al. [45], verificamos que há diferença na fluorescência de auramina quando ligada a álcool desidrogenasse de levedura e de fígado humano, quando comparada com a auramina livre.

A degradação da auramina é bem estudada pela importância da aplicação da cor amarela. A auramina degrada e perde a cor por várias causas: pH, radiação e fotocatálise. DELBEN et al. [46] afirmaram que a hidrólise da auramina resulta em cetona de Michler (Figura 11), que ocorre em ácido fraco, e também pode ser provocada pela presença de hidróxidos. Eles afirmam ainda que ambientes básicos são mais eficazes em provocar a descoloração da auramina. O grupo de corantes da auramina, a classe diarilmetano, é a mais degradável pela radiação entre outros 7 estudados no trabalho de RAUF e ASHRAF [47]. A degradação fotocatalítica de corantes, os mecanismos (Figura 12) e os subprodutos envolvidos foram estudados por HISAINDEE et al. [48]. Já a descoloração de vários corantes foi investigada por VINU et al. [49]. A degradação dos nitratos por radicais de hidróxidos provoca a formação de ácido nítrico [48]. Logo, a degradação da auramina tem a tendência de deixar uma acidez residual, sem a fermentação biológica. A degradação eletroquímica da auramina em solução aquosa foi pesquisada por HMANI et al. [50] e ZAREI et al. [51]. O mecanismo de degradação da auramina por radicais de hidróxidos foi proposta por ZEREI *et. al.* [51] (Figura 11). O pH ideal para a decomposição eletroquímica da auramina era 6 e o aumento da concentração inicial aumentou a taxa da degradação. A temperatura entre 30-70°C não demonstrou qualquer efeito significativo [50].

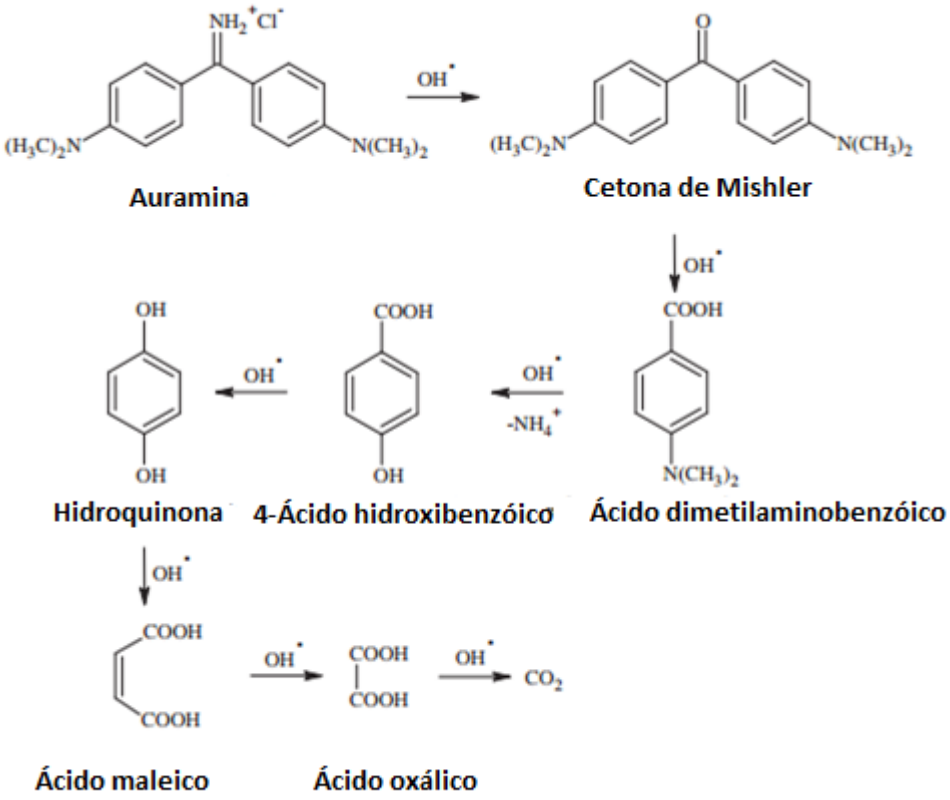



Figura 11 – Reação proposta da degradação da auramina [50].

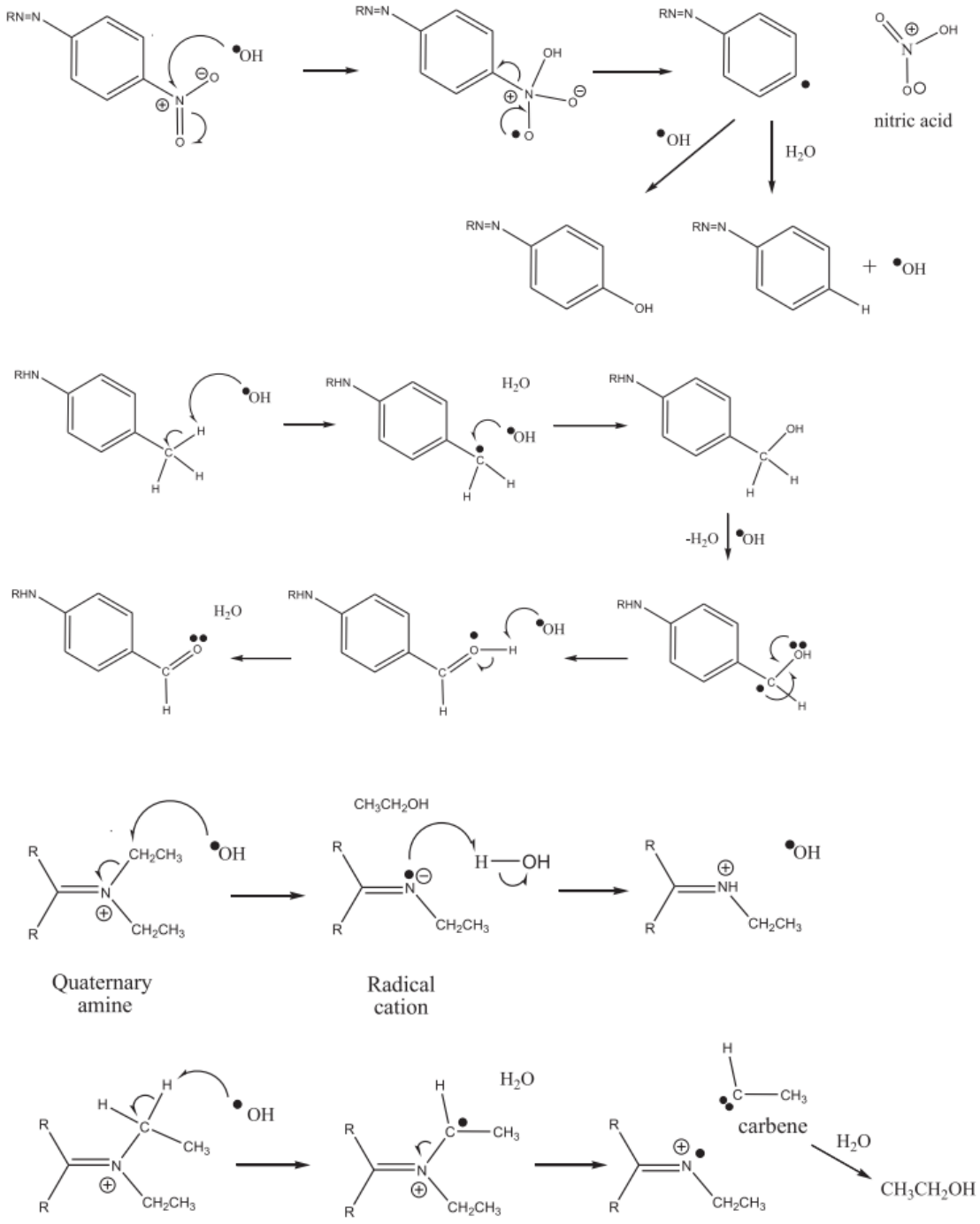



Figura 12 – Exemplos de mecanismos de desalquilação, desnitração e oxidação de aromáticos [48].

As formas pelas quais a auramina pode entrar em vias metabólicas celulares é pouca estudada. Porém, tendo em vista que a auramina é absorvida pelos microrganismos e que a degradação da mesma leva à formação de ácidos e hidrocarbonetos aromáticos, o ingresso desses produtos da degradação da auramina em vias metabólicas é conhecida. Bactérias fototrópicas possuem vias anaeróbicas periféricas que levam compostos aromáticos a se transformarem em benzoil-CoA, que em sequência segue as transformações até chegar a acetil-CoA, que faz parte da glicólise [52]. As vias de transformação de compostos aromáticos para benzoil-CoA estão demonstradas na Figura 13, e os exemplos de vias que levam a benzoil-CoA a ingressar na glicólise podem ser observados na Figura 14.

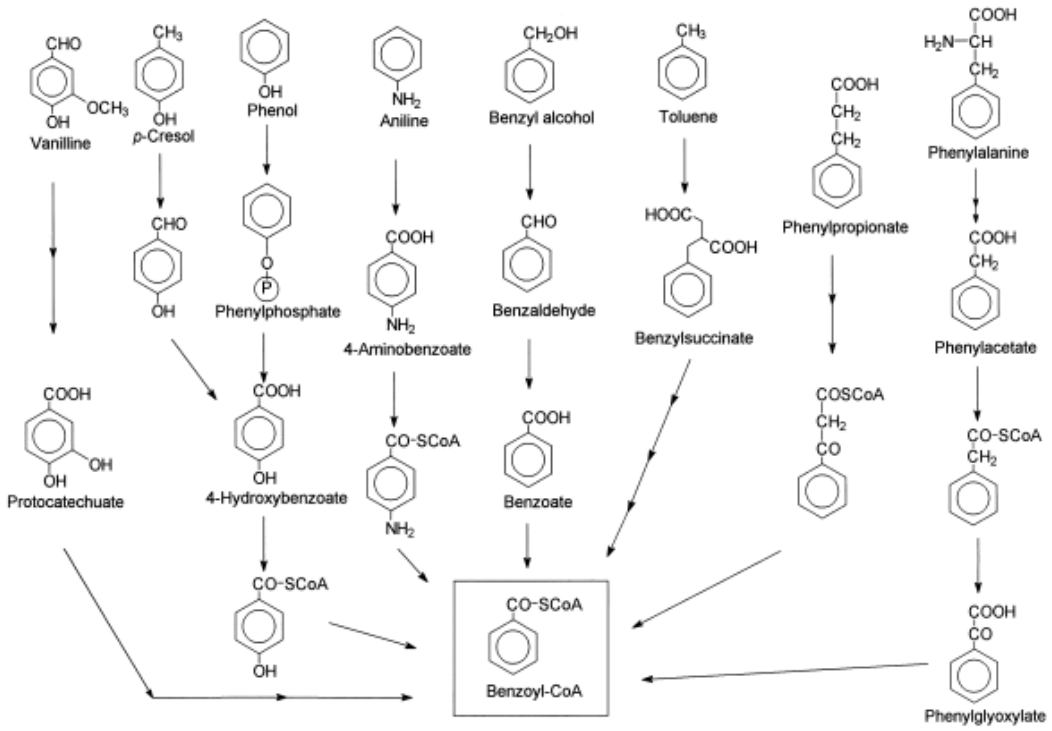



Figura 13 – Vias anaeróbicas periféricas para a síntese de benzoil-CoA [52].

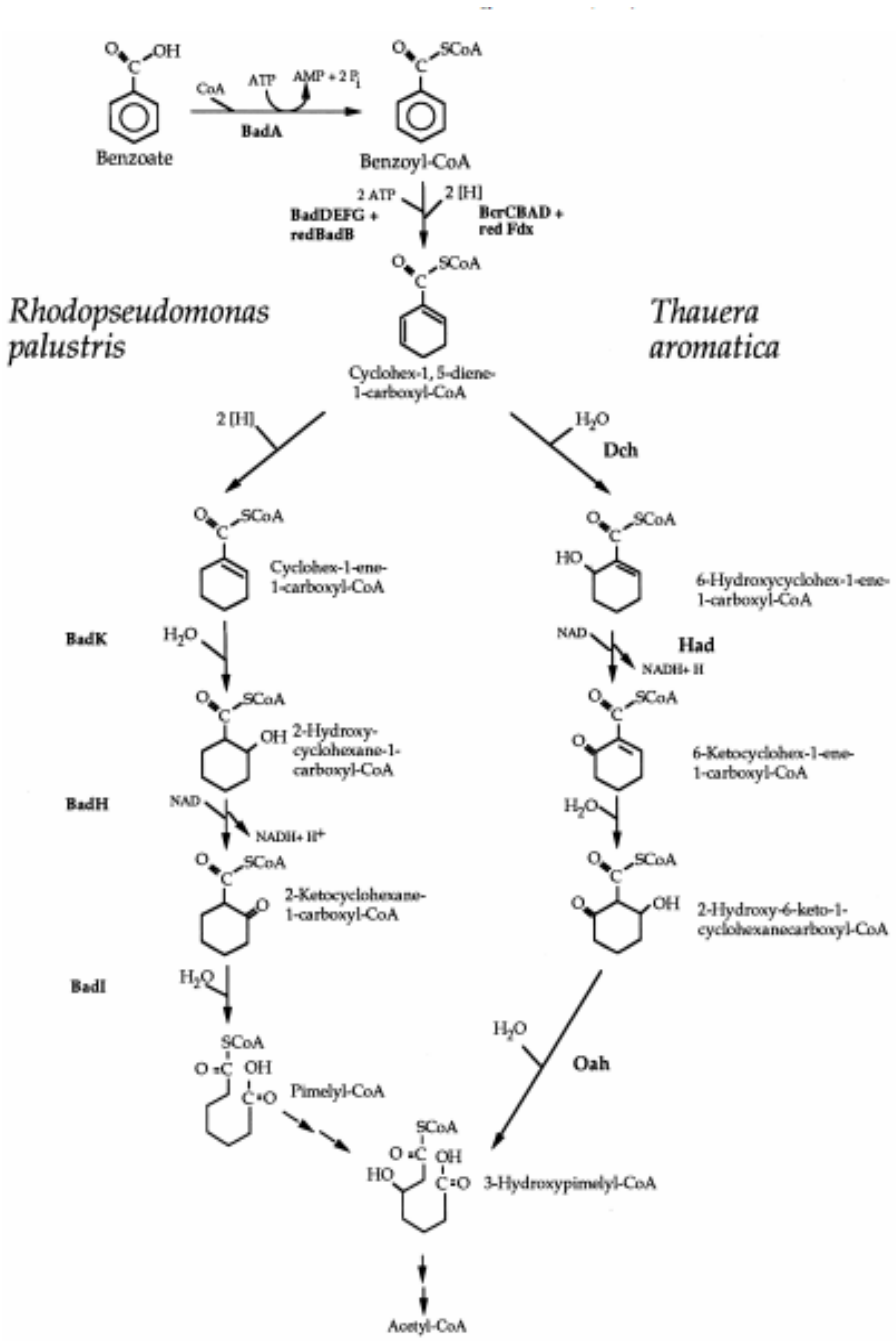



Figura 14 – Exemplos de vias metabólicas de ingresso de benzoil-CoA na glicólise [52].

É importante apontar que a degradação da auramina, sem ou com contaminação bacteriana, pode causar resíduo ácido na massa produzida.

# 3. Metodologia da Pesquisa

## 3.1. Materiais

As matérias-primas foram adquiridas pela CONDOR Indústrias Químicas S/A, a partir de fornecedores variados. No caso do clorato de potássio, a empresa comprou a substância de dois fornecedores diferentes, JARAGUÁ e QUARKS. A lactose foi fornecida pela IQ Soluções LTDA., a nitrocelulose pela AGROQUÍMICA, o carbonato de magnésio pela B & L, a graxa pela RAZEC e a auramina pela CHEMIPOL. A lista completa dos materiais é exibida na Tabela 2.

Tabela 2 – Lista de Matérias-Primas com Fornecedores

| **Matéria-Prima** | **Fornecedor** |
|---|---|
| Auramina | Chemipol |
| Clorato de Potássio | Quarks |
| Clorato de Potássio | Jaraguá |
| Lactose | IQ Soluções |
| Nitrocelulose 1/2seg | Agroquímica |
| Nitrocelulose 300seg | Agroquímica |
| Carbonato de Magnésio | B & L |
| Bicarbonato de Sódio | Vetec |
| Graxa | Razec |

Foram avaliadas três formulações de massa fumígena amarela neste estudo. O corante utilizado em todas as formulações foi a auramina, e o combustível utilizado foi a lactose. O agente oxidante nas formulações era o clorato de potássio, porém, a formulação 2 teve o clorato de potássio fornecido por fabricante diferente (JARAGUÁ) onde as formulações 1 e 3 tiveram o QUARKS como fornecedor do oxidante. As formulações 1 e 3 consistem de nitrocelulose 1/2s, e a formulação 2 de nitrocelulose 300s. Estes dois tipos de nitrocelulose são de classificações diferentes por qualidades de viscosidade e solubilidade, porém a porcentagem de nitrato (aproximadamente 12,5%) é semelhante. A graxa foi utilizada apenas nas formulações 1 e 3. Diferente da formulação 1, na formulação 3 foram incluídos retardadores de chama, o carbonato de magnésio e o bicarbonato de sódio. Na Tabela 3 estão demonstradas as relações da lactose e do clorato de potássio nas formulações.

Tabela 3 – Relações LAC/CP nas formulações

| **Formulações** | **Relação LAC/CP por peso** | **Relação estequiométrica LAC/CP** |
|---|---|---|
| **1** | 0,58 | 0,21 |
| **2** | 0,52 | 0,19 |
| **3** | 0,56 | 0,20 |

Pela Tabela 3 percebemos que a relação da lactose e do clorato de potássio esta na faixa onde a temperatura da reação é maior, isto, como indicado pelo GRIFFITHS *et. al.* [32].

## 3.2. Modo de Preparo das Amostras

Todas as formulações da massa amarela (F1, F2, F3) foram preparadas em escala laboratorial nos laboratórios da CONDOR Indústrias Químicas S/A, utilizando matérias-primas de lotes separados exclusivamente para este projeto.

Inicialmente, a lactose, o clorato de potássio e o carbonato de magnésio foram passados em peneiras de abertura 35#. A nitrocelulose foi dissolvida em quantidade suficiente

de acetona. Em seguida, os ingredientes foram reunidos sobre um saco plástico e suavemente misturados até homogeneizar. Após a mistura, a massa foi passada por uma peneira de abertura 15# repetidas vezes até atingir a forma granulada. A mistura pronta secou em estufa a 60 °C por aproximadamente 4 horas.

Após a secagem, a umidade da massa foi medida em medidor de umidade de infravermelho, GEHAKA IV-2000, de modo a certificar que a massa ficou adequadamente seca.

## 3.3. Análises Químicas

### 3.3.1. Testes de Umidade, pH, e Condutividade

A umidade das matérias-primas foi verificada por um medidor de umidade infravermelho, GEHAKA IV-2000, usando aproximadamente 1g de amostra. O pH e a condutividade foram medidos com o pHmetro QUIMIS e o Condutivímetro BEL W120 respectivamente, diluindo 0,1g de cada amostra em 10ml de água destilada.

### 3.3.2. Distribuição Granulométrica das Matérias-Primas

A distribuição granulométrica das matérias-primas foi realizada utilizando peneiras com abertura de 50, 60, 100, 140, 200, 325 em sequência. As amostras foram granuladas numa maneira idêntica ao processo utilizado em escala industrial (passadas por uma peneira de abertura 35#). Em seguida, 100g de cada amostra foram colocadas na peneira de abertura 50# e submetidas a 40 minutos de vibração. Em seguida, a amostra acumulada em cada peneira foi pesada em uma balança analítica.

### 3.3.3. Testes de Pureza das Matérias-Primas

Os testes de pureza da auramina e do clorato de potássio foram realizados por experimentos químicos, baseados em normas do exército americano MIL [53], [54]. Para medir a pureza do clorato de potássio, foi implementada a titulação oxidativa de sulfato de amônio ferroso com permanganato de potássio. A auramina foi dissolvida em solução de ácido clorídrico e depois a solução foi neutralizada com hidróxido de sódio, fazendo com que a auramina pura sedimentasse. O que restou da auramina foi pesado em uma balança analítica.

## 3.4. Análises Térmicas

As análises térmicas realizadas neste trabalho foram: análise termogravimétrica (TGA) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC). A análise termogravimétrica mensura a mudança na massa de uma amostra em função da temperatura ou tempo. A calorimetria diferencial mensura o fluxo de calor da amostra em função da temperatura ou tempo.

Para a realização dos ensaios termogravimétricos, foi utilizado o aparelho Perkin Elmer Pyris 1 TGA, enquanto a calorimetria diferencial foi feita com o equipamento Perkin Elmer DSC Diamond, que possui dois fornos para maior sensibilidade e precisão. Os equipamentos podem ser observados nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 - DSC 8000 Double-Furnace Differential Scanning Calorimeter

Figura16 – Pyris 1 TGA

### 3.4.1. Análises de Caracterização das Matérias-Primas

Como as misturas pirotécnicas são feitas a partir de componentes orgânicos e inorgânicos, o estudo da decomposição e os eventos térmicos evidentes no aumento gradual da temperatura nas matérias-primas é essencial para o entendimento da decomposição e dos eventos térmicos na mistura.

Uma alíquota de 5 a 10 mg de cada componente foi levada ao TGA, que registra a mudança da massa da amostra à medida que a temperatura aumenta a partir da temperatura ambiente até 800°C, a uma taxa de 10°C/min. A atmosfera no TGA é de $N_2$ puro, com taxa de gás na balança de 60 mL/min e na amostra de 30 mL/min.

Após a identificação da temperatura de decomposição principal de cada amostra no TGA, as amostras foram analisadas no DSC, que foi operado no modo não isotérmico com taxa de aquecimento igual a $10^{o}$C/min, sob atmosfera de nitrogênio ou ar a 20 mL/min. Essa estratégia foi empregada por motivos de segurança, evitando que algum evento térmico danificasse o equipamento. As matérias-primas foram todas aquecidas a partir de 0°C. A temperatura final de aquecimento da auramina e da lactose foram 250°C, do clorato de potássio 500°C e do carbonato de magnésio 390°C.

As amostras de nitrocelulose foram aquecidas até 180°C para evitar a explosão do material. Outras medidas de segurança foram tomadas, usando panelas DSC com furo, possibilitando a expulsão de gás durante o aquecimento. As alíquotas da nitrocelulose eram de aproximadamente 0,5mg, para evitar danos em caso de explosão.

### 3.4.2. Análise Primária das Formulações

Preliminarmente, as misturas foram analisadas da mesma forma que as matérias-primas. Amostras com 5 a 10 mg das misturas preparadas foram analisadas usando o TGA, aquecendo da temperatura ambiente até 800°C a uma taxa de 10°C/min, e o DSC, aquecendo

de 0°C até 400°C, a uma taxa de 10°C/min. Primeiro, o nitrogênio foi usado como gás de arraste e depois, nas amostras em que fatores (tamanho de grão, umidade relativa do ar, e taxa de aquecimento) foram manipulados, o ar foi utilizado como gás de arraste, considerando as mesmas taxas de escoamento do nitrogênio.

### 3.4.2. Ensaios Térmicos na Massa Amarela Sem Um dos Componentes

Para entender melhor o papel de cada componente na formulação da massa, foram realizados ensaios térmicos com massas, nas quais foram retiradas uma das matérias-primas. A formulação usada para este estudo foi a formulação 1 e os ensaios foram realizados em condições similares aos da análise primária das formulações, exceto o uso de ar sintético como gás de arraste.

### 3.4.3. Ensaios Manipulando o Refino da Lactose e do Clorato de Potássio com Peneiras de Tamanho Diferente

No processo de mistura dos componentes da massa amarela, a lactose, o clorato de potássio e o carbonato de magnésio foram passados em peneira de mesh 35 antes de ser misturados com os outros componentes. Sabe-se que o tamanho do grão dos materiais aumenta a superfície de contato entre os elementos da mistura e, portanto, pode influenciar na estabilidade da mesma.

Com objetivo de verificar se a granulometria pode influenciar a estabilidade térmica da massa amarela, os componentes de cada mistura foram passados pelas peneiras de mesh 140 e 325. Os ensaios foram realizados em condições iguais aos das massas na qual foram retiradas uma dos componentes.

### 3.4.4. Ensaios com Formulações Saturadas em Umidades Variadas

A variação de umidade nas áreas de fabricação levou à investigação da influência da umidade na estabilidade térmica das misturas amarelas. A partir de dados resgatados do site do BDMED – Banco de Dados Metrológicos para Ensino e Pesquisa [55], a umidade relativa do ar no Rio de Janeiro varia mensalmente em volta de 70% UR podendo chegar em valores diários de mais de 90% UR.

As amostras foram colocadas em um dessecador com uma solução salina saturada na qual a umidade relativa na temperatura ambiente é conhecida. As amostras foram pesadas em intervalos, até que a massa das mesmas ficasse constante, evidenciando assim a saturação das misturas em relação ao ambiente no dessecador. Os ensaios foram realizados em condições similares aos da análise primária das formulações, exceto o uso de ar sintético como gás de arraste.

### 3.4.5. Ensaios Manipulando a Taxa de Aquecimento

Para averiguar o favorecimento de certas reações entre componentes e da decomposição da mistura, a mesma a taxa padrão de 10°C/min, utilizada na maior parte dos ensaios, foi alterada para 5°C/min e 20°C/min. Esses ensaios foram realizados em ar sintético.

### 3.4.6. Isotermas Termogravimétricas

Após a fabricação da massa amarela, a mesma foi submetida à secagem em estufa a 60-80°C. Com o propósito de descobrir se ocorreram perdas de massa durante a secagem das formulações, ensaios isotérmicos foram realizadas no TGA, que duraram 12 horas com temperatura de 60 e 80°C.

### 3.4.7. Ensaios Calorimétricos

Todas as massas preparadas foram queimadas de forma controlada em um calorímetro IKA C200, com objetivo de verificar o calor da queima da massa, em relação às mudanças dos fatores investigados nesta pesquisa. O calorímetro usado realiza a queima da amostra a partir de um fio de lã em oxigênio puro, em pressão de 30bar. O calorímetro está ilustrado na Figura 17.

Figura 17 – IKA C200.

### 3.4.6. Análise Prática com Ácidos

Para afirmar a possibilidade de que a presença de ácidos poderia causar a ignição na massa e verificar a resistência das massas aos ácidos, as formulações de massa fumígena amarela foram expostas aos ácidos variados. Os ácidos usados foram ácido sulfúrico 99%, ácido acético glacial 99%, ácido clorídrico 35% e ácido fosfórico 99%. Os ácido foram fornecidos pela Vetec. Aproximadamente 3 g das formulações foram colocadas em um prato

de alumínio e com a ajuda de um bastão de vidro, gotas de ácido foram adicionadas às massas. Os efeitos foram gravados visualmente.

O ácido lático não foi utilizado nestas análises que tem como objetivo apenas afirmar que ácidos podem causar reação na massa.

# 4. Resultados e Discussão

## 4.1. Análise das Matérias-Primas

### 4.1.1. Testes de Umidade, pH, e Condutividade

Com objetivo de verificar as características de cada componente da mistura, a umidade relativa, o pH e a condutividade em meio aquoso foram medidos. A informação obtida está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4– Umidade, pH e condutividade das matérias-primas.

| **Matéria-prima** | **Massa da amostra [g]** | **Concentração mássica [g/L]** | **pH** | **Condutividade elétrica [mS/cm]** | **Umidade %** |
|---|---|---|---|---|---|
| Auramina | 0,500 | 10,00 | 7,70 | 5,05 | 2,90 |
| Clorato de Potássio (Quarks) | 0,508 | 10,16 | 9,46 | 9,75 | 0,00 |
| Clorato de Potássio (Jaraguá) | 0,512 | 10,24 | 8,38 | 9,45 | 0,00 |
| Lactose | 0,507 | 10,14 | 6,89 | 0,11894 | 0,16 |
| Nitrocelulose 1/2seg | 0,500 | 10,00 | 6,85 | 0,5516 | 22,79 |
| Nitrocelulose 300seg | 0,504 | 10,08 | 10,41 | 0,01136 | 41,21 |
| Carbonato de Magnésio | 0,507 | 10,14 | 10,69 | 0,221 | 3,21 |
| Graxa | 0,502 | 10,04 | 6,96 | 0,01172 | ---- |

Pelos dados apresentados na Tabela 4, percebe-se que as matérias-primas da massa fumígena amarela são na maioria básicas. Além do pH neutro-básico que as matérias-primas apresentam, também observa-se que a maioria dos componentes da massa amarela apresenta

baixa umidade, exceto a nitrocelulose, que possui umidade bem elevada, quando comparada aos demais componentes.

Os dois tipos de nitrocelulose utilizados possuem diferença de umidade, que chega a cerca de 20%. Esse fato, junto com a umidade elevada da substância, pode ser explicado pelo tratamento da nitrocelulose, que apresenta alto risco de explosão e, por essa razão, adiciona-se álcool para evitar a secagem e ignição do mesmo.

### 4.1.2. Distribuição Granulométrica das Matérias-Primas

Passando as amostras em tamises em série de 50, 60, 100, 140, 200 e 325 mesh, obtivemos a distribuição granulométrica das matérias-primas, podendo assim visualizar o tamanho de partícula média de cada componente da mistura. Os resultados da distribuição granulométrica estão exibidos nas Tabelas 5, 6, 7, e 8.

Tabela 5 – Distribuição granulométrica do clorato de potássio do fornecedor Quarks.

| **Mesh** | **Abertura[µm]** | **Massa acumulada [g]** | **Porcentagem retida** |
|---|---|---|---|
| 50 | 297 | 2,045 | 3,51 |
| 60 | 250 | 2,455 | 0,70 |
| 100 | 149 | 4,300 | 3,17 |
| 140 | 105 | 5,885 | 2,72 |
| 200 | 74 | 8,824 | 5,04 |
| 325 | 44 | 24,825 | 27,45 |
| Passante | | 58,298 | 57,41 |

Tabela 6 – Distribuição granulométrica do clorato de potássio do fornecedor Jaraguá.

| **Mesh** | **Abertura[µm]** | **Massa acumulada [g]** | **Porcentagem retida** |
|---|---|---|---|
| 50 | 297 | 2,321 | 3,93 |
| 60 | 250 | 2,731 | 0,71 |
| 100 | 149 | 7,349 | 7,82 |
| 140 | 105 | 19,013 | 19,76 |
| 200 | 74 | 38,703 | 33,30 |
| 325 | 44 | 57,018 | 31,03 |
| Passante | | 59,033 | 4,76 |

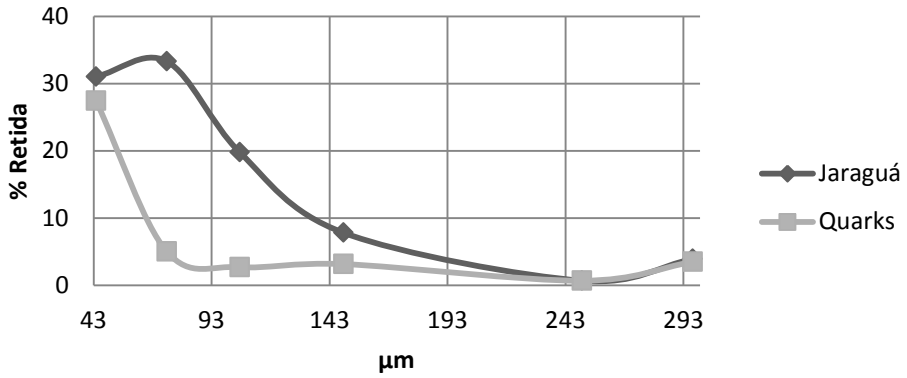
Tabela 7 – Distribuição granulométrica da lactose.

| **Mesh** | **Abertura[µm]** | **Massa acumulada [g]** | **Porcentagem retida** |
|---|---|---|---|
| 50 | 297 | 0,739 | 0,74 |
| 60 | 250 | 4,638 | 3,92 |
| 100 | 149 | 35,367 | 30,86 |
| 140 | 105 | 89,293 | 54,17 |
| 200 | 74 | 90,046 | 0,76 |
| 325 | 44 | 97,157 | 7,14 |
| Passante | | 99,563 | 2,42 |

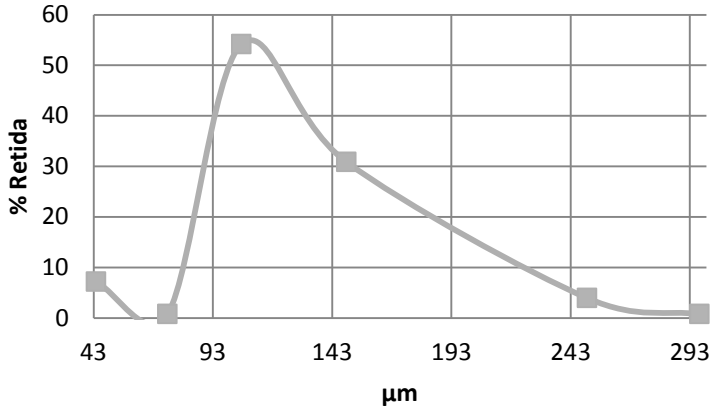
Tabela 8 – Distribuição granulométrica do carbonato de magnésio.

| **Mesh** | **Abertura[µm]** | **Massa acumulada [g]** | **Porcentagem retida** |
|---|---|---|---|
| 50 | 297 | 27,486 | 67,18 |
| 60 | 250 | 27,791 | 6,75 |
| 100 | 149 | 37,765 | 24,60 |
| 140 | 105 | 39,498 | 5,30 |
| 200 | 74 | 40,228 | 1,80 |
| 325 | 44 | 40,494 | 0,68 |
| Passante | | 40,545 | 0,13 |

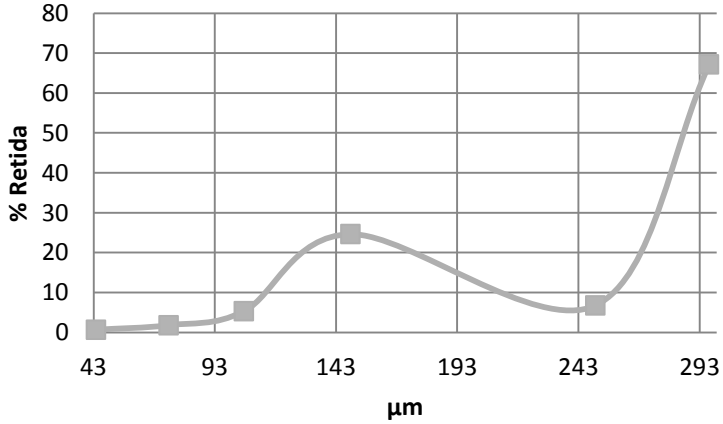
Os testes granulométricos mostram uma diferença significante entre as amostras de clorato de potássio dos dois fabricantes. O clorato de potássio fornecido pela Quarks apresenta partículas bem mais finas, sendo que 57,41% da amostra passaram pela peneira mais fina. As partículas mais finas aumentam a superfície de contato na formulação e assim é criado um ambiente mais propício a autoignição. A demonstração gráfica da distribuição granulométrica das amostras estudadas está na Figura 18.




(a)




(b)




(c)

Figura 18 - Demonstração gráfica da distribuição granulométrica dos cloratos de potássio (a), Lactose (b), e Carbonato de magnésio (c).

### 4.1.3. Testes de Pureza das Matérias-Primas

Os testes de pureza de alguns componentes da mistura foram realizados atendendo as normas militares [53] [54], utilizadas para a realização de análises semelhantes. Os resultados dos testes de pureza da auramina estão detalhados na Tabela 9 e os resultados do teste de pureza do clorato de potássio são exibidos na Tabela 10.

Tabela 9–Resultados de teste químico da pureza da auramina.

| **Ensaio** | **1** | **2** | **3** | **Média** | **Desvio Padrão** |
|---|---|---|---|---|---|
| % | 60,47 | 59,52 | 61,72 | 60,57 | 1,103 |

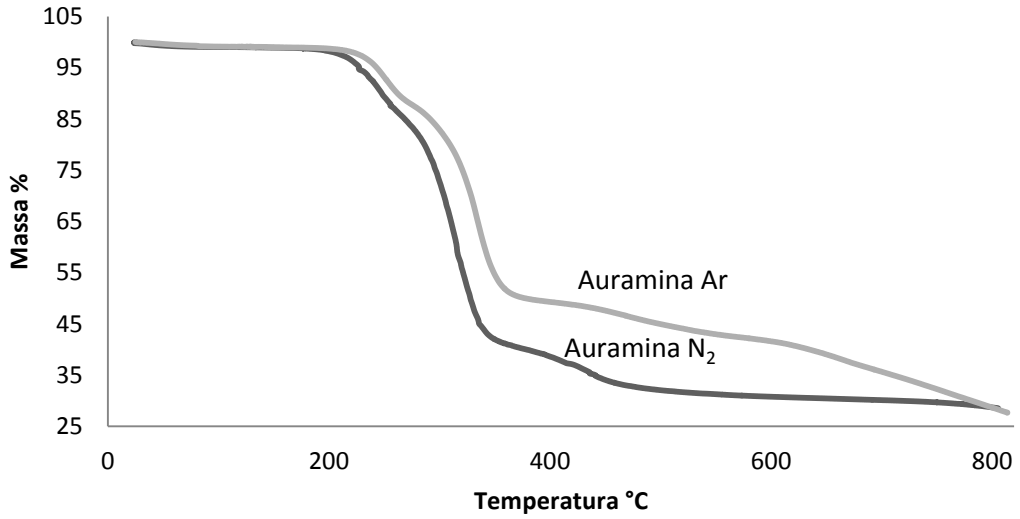
Tabela 10 – Resultado dos testes de pureza do clorato de potássio dos fabricantes QUARKS e JARAGUÁ.

| **Ensaio** | **1** | **2** | **3** | **4** | **Média** | **Desvio Padrão** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Quarks % | 98,40 | 99,64 | 97,92 | 98,88 | 98,64 | 0,733 |
| Jaraguá % | 95,18 | 96,85 | 99,01 | | 96,85 | 1,920 |

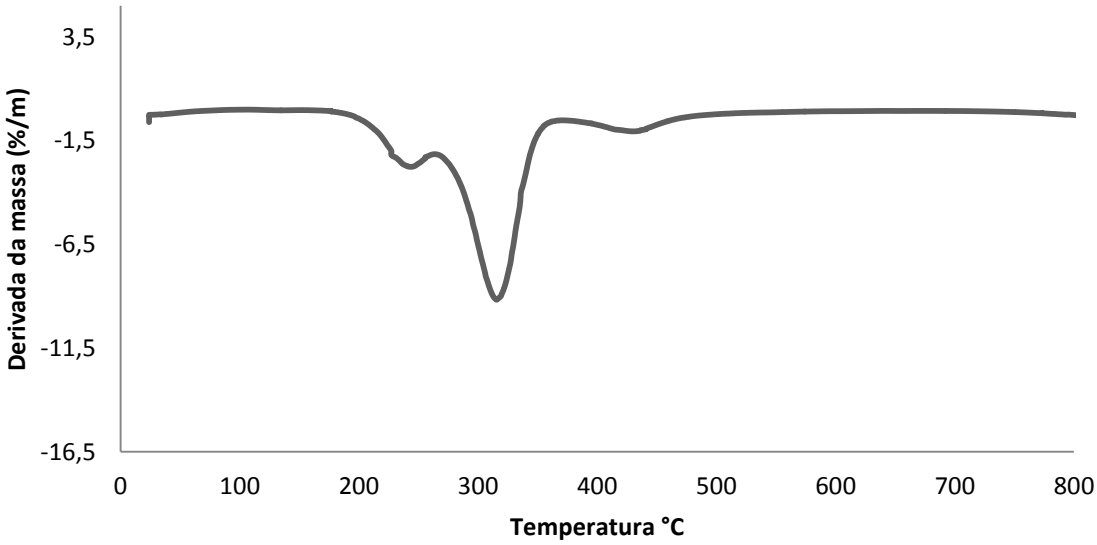
Observe-se que, de acordo com a Tabela 10, a pureza do clorato de potássio é próxima ao indicado pelo fabricante (97,5%). No entanto, o teste químico realizado com a auramina rendeu resultados insatisfatórios, inferiores em 20%, em relação à indicação na norma MIL [53].

### 4.1.4. Ensaios Térmicos nas Matérias-Primas

As curvas das análises térmicas TGA e DSC da auramina se encontram nas Figuras 19 e 20, respectivamente. Para a observação das etapas de decomposição da auramina a curva da derivada em nitrogênio está na Figura 20, os demais dados calculados das demais derivadas estão no Apêndice A.




(a)




(b)

Figura 20 - Curvas TGA de Auramina, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético (a), e a derivada em nitrogênio (b).

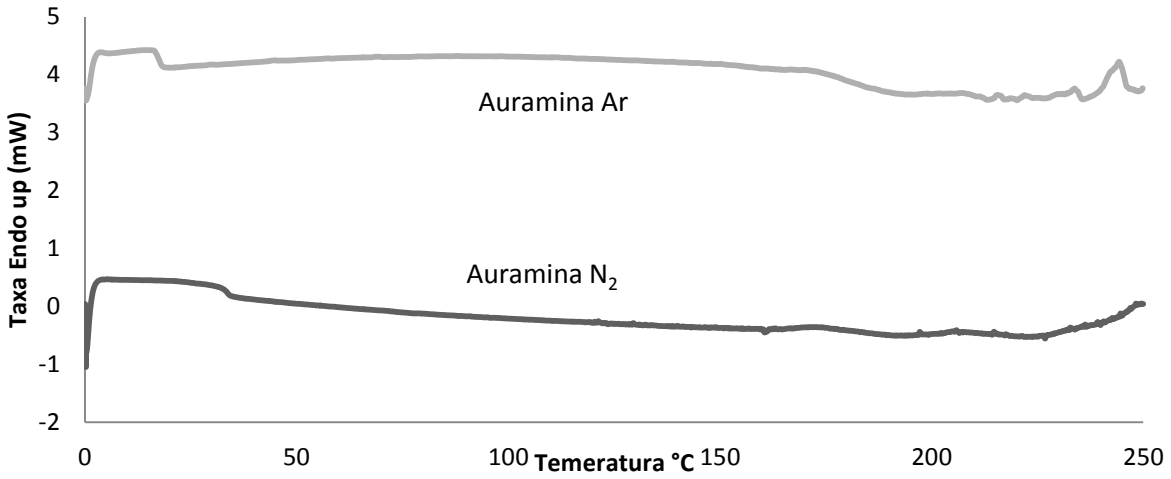


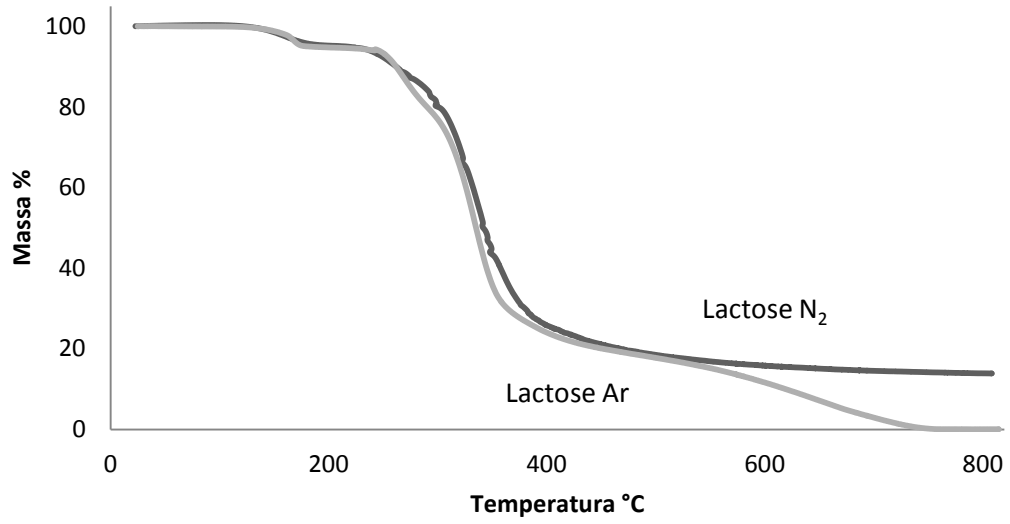

Figura 21 - Curvas DSC de Auramina, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

Fica evidente pela curva TGA da auramina e a sua derivada, que a mesma passa por três estágios distintos. O primeiro estágio se refere à perda de água. O segundo se refere a uma decomposição que ocorre na temperatura *onset* de 212,44°C, quando o gás de arraste é nitrogênio, e de 226,27°C, quando o ar sintético é o gás de arraste. O terceiro estágio se refere à decomposição que inicia em 297,81$^{o}$C e em 314,14°C para os gases de arraste nitrogênio e ar sintético, respectivamente. A perda de massa no terceiro estágio (35,04% em nitrogênio e 38,34% em ar) é superior à perda do primeiro estágio (7,962% em nitrogênio e 11,19% em ar). O resíduo deixado pela auramina foi de 28,75% da amostra no ensaio com nitrogênio e de 28,69% no ensaio em ar sintético. De acordo com os grupos funcionais da molécula a primeira etapa da decomposição da auramina é, provavelmente, a dissociação dos grupos de aminas, começando pela amina primária, e ao que tudo indica o segundo estágio deve ser a dissociação das aminas terciárias, e talvez a decomposição mais completa das partes aromáticas da molécula. Está claro, pelas curvas de TGA da auramina, que na presença de ar sintético a decomposição começa em temperaturas maiores e a massa final é menor do que na presença de nitrogênio. Infelizmente, não foram encontrados ensaios anteriores de TGA e DSC na literatura, e portanto, não foi possível realizar tal comparação.

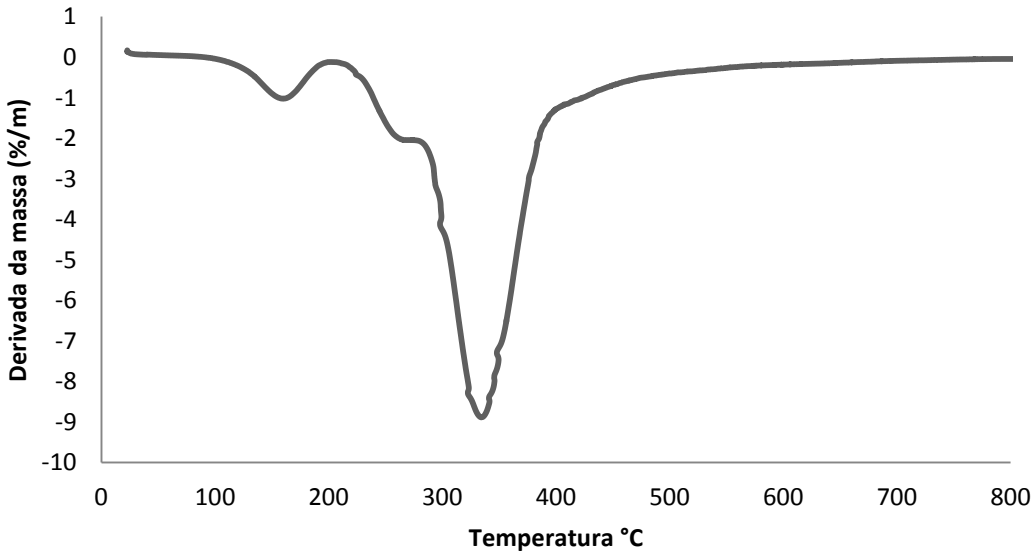
As curvas DSC da auramina, na faixa de 0 a 200°C, não apresentaram eventos térmicos bruscos que sejam visíveis, o que leva a crer que a auramina não é inclinada à autoignição na citada faixa. Houve uma transição nas temperaturas baixas observada abaixo

de 25°C. Observa-se, entretanto, que a partir de 200°C, a curva começa a ser perturbada, conforme demonstrado na análise do TGA.

As curvas TGA e DSC da lactose estão expostas nas figuras 22 e 23, respectivamente. Para mostrar as etapas de decomposição da auramina a curva da derivada em nitrogênio está na Figura 22, os demais dados calculados das demais derivadas estão no Apêndice A.




(a)




(b)

Figura 22 - Curvas TGA de Lactose, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético(a), e a derivada em nitrogênio (b).

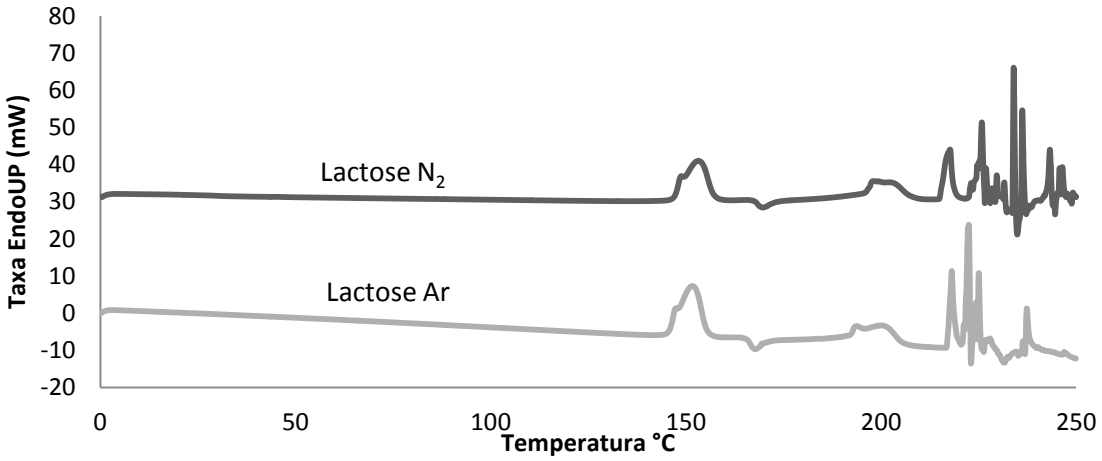



Figura 23 - Curvas DSC de Lactose, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

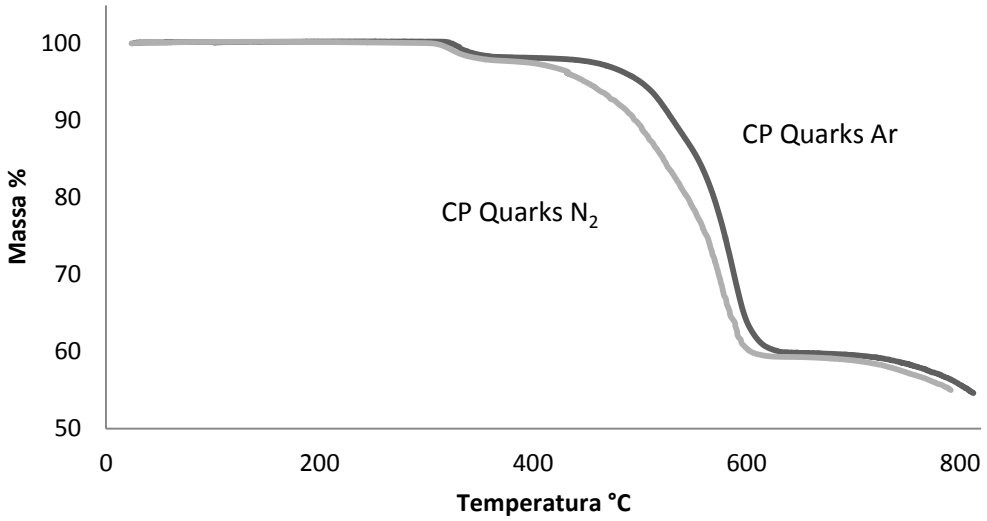
Observe-se que na curva TGA da lactose e a sua derivada, que aparecem três etapas de decomposição: a primeira em 132,13°C em nitrogênio e 156,54°C em ar sintético; a segunda perda de massa ocorreu em 238,08°C e 249,73°C em nitrogênio e ar sintético, respectivamente. Essa segunda decomposição foi sobreposta com outra, que teve início em 301,81°C em nitrogênio e 313,95°C em ar sintético. A primeira etapa pode ser atribuída à perda da água [12], enquanto a segunda e terceira etapa podem representar a decomposição da lactose.

O uso de ar sintético como gás de arraste não provocou mudanças na temperatura do início da decomposição, porém causou a decomposição completa da massa ao chegar a 800°C, o que não ocorreu quando o nitrogênio foi usado como gás de arraste. O resíduo deixado pela lactose no ensaio com nitrogênio foi de 13,933%.

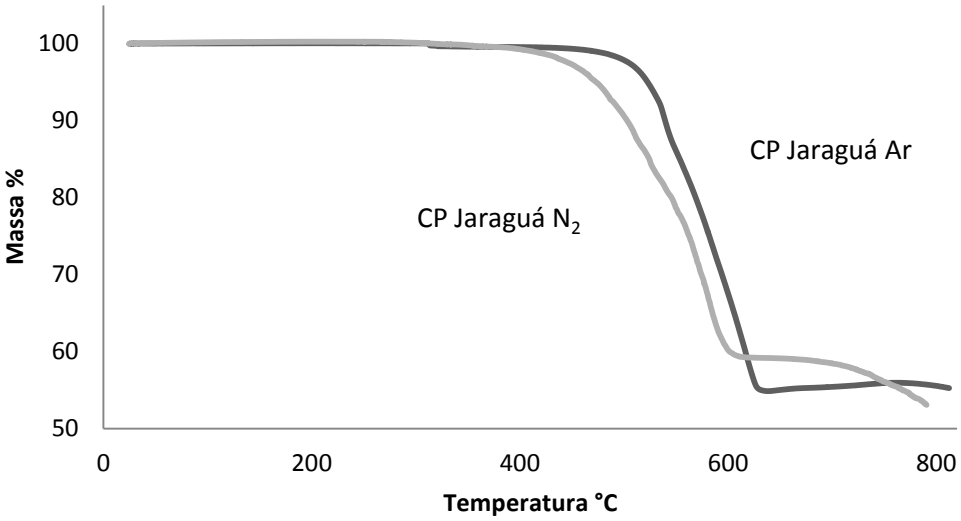
Pela curva de DSC da lactose, podemos perceber um comportamento parecido com a análise do DSC em hidrato de lactose feita por RAEMY et al. [12], em que as curvas de DSC da lactose mostram dois eventos endotérmicos e dois exotérmicos até 270°C. A única diferença evidente entre a curva feita por [12] e neste trabalho é a pirólise da lactose, que ocorre próximo a 260°C, que na curva demonstrada na Figura 23, aparece como

decomposição complexa da lactose. Essa diferença pode ser explicada pela taxa de aquecimento utilizada, que era bem mais alta no presente trabalho. O primeiro pico pode ser atribuído à evaporação da água na lactose. O segundo pico endotérmico ocorre entre 190 e 210°C, como a lactose tem o seu ponto de fusão em 201°C [56], este pico pode ser explicado em parte pela fusão da mesma.

As curvas de TGA do clorato de potássio estão nas Figuras 24, comparando a decomposição da matéria-prima de dois fabricantes diferentes. As curvas das derivadas destas curvas em nitrogênio estão na Figura 25, os demais dados calculados das demais derivadas estão no Apêndice A.

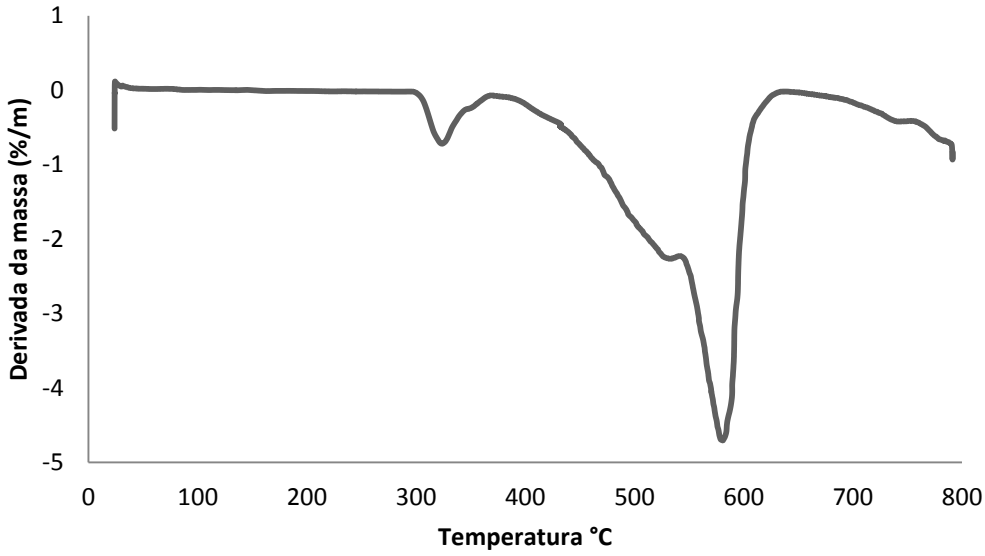



(a)

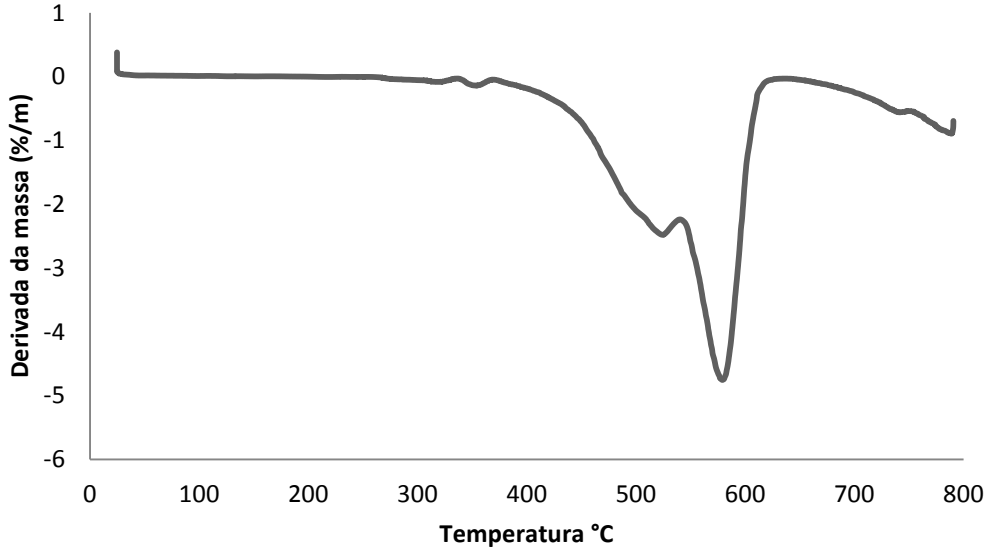



(b)

Figura 24 - Curvas TGA de Clorato de potássio QUARKS (a), e JARAGUÁ (b), com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.




(a)




(b)

Figura 25 – Derivada das curvas TGA de clorato de potássio dos fabricantes QUARKS (a), e JARAGUÁ (b) a taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio.

Percebe-se, pela Figura 24, a diferença evidente entre o clorato de potássio fornecidos pela QUARKS e JARAGUÁ. As curvas de TGA do clorato de potássio feitas com amostras de clorato de potássio fornecidas pela JARAGUÁ mostram uma leve decomposição de 2,5% da massa da amostra ocorrendo a 309,61 e 326,28°C em nitrogênio e ar sintético, respectivamente. Essa decomposição inicial indica uma impureza existente no produto, e é

confirmada pelos resultados da pureza por titulação do clorato de potássio, em que o clorato de potássio fornecido pela JARAGUÁ mostrou-se menos puro de que o da QUARKS. A menos da diferença acima discutida, as curvas de TGA dos dois fornecedores e suas respectivas derivadas seguiram bem parecidas com variações pequenas nas temperaturas de decomposição.

As curvas TGA da decomposição do clorato de potássio fornecido pelos dois fabricantes assemelhassem aquela apresentada por HALAWY [9]. As amostras ensaiadas em ar apresentaram decomposição em temperaturas mais elevadas, com uma diferença de 1,10°C no primeiro estágio da decomposição, e 7,04°C no segundo estágio da decomposição para o fornecedor QUARKS. No entanto, o clorato de potássio fornecido pela JARAGUÁ apresentou diferenças um pouco mais acentuadas. Com ar sintético como gás de arraste, a primeira e segunda decomposição tiveram pico em 13,16 e 39,70°C mais elevada que o teste em nitrogênio. Esta diferença maior pode ter ligação com a impureza maior no produto fornecido pela JARAGUÁ. Os dados dos picos das derivadas das curvas TGA estão expostos na Tabela 11. Obviamente, a presença de oxigênio no ambiente da amostra provocou a decomposição da mesma em temperaturas mais elevadas, indicando a interferência do oxigênio no mecanismo de decomposição do clorato de potássio.

Tabela 11 – Dados calculados das curvas TGA das amostras de clorato de potássio

| **Fabricante** | ***Onset1* em $N_2$ (°C)** | ***Onset1* em Ar (°C)** | ***Onset2* em $N_2$ (°C)** | ***Onset2* em Ar (°C)** |
|---|---|---|---|---|
| QUARKS | 529,51 | 530,61 | 581,09 | 588,13 |
| JARAGUÁ | 525,15 | 538,31 | 579,39 | 618,09 |

A massa final do resíduo do clorato de potássio é alta e permaneceu acima de 50% da amostra em todos os ensaios. Observe-se que no caso do clorato de potássio, o uso de ar sintético como gás de arraste faz com que o início da decomposição ocorra em temperaturas mais elevadas.

A Figura 26 exibe a análise de DSC do clorato de potássio dos fabricantes Quarks e Jaraguá.

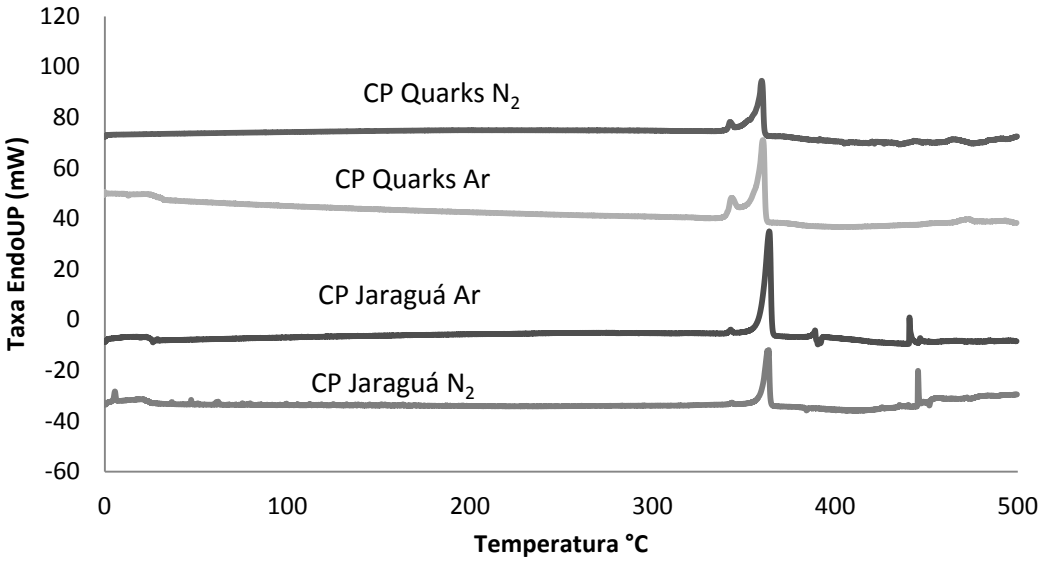
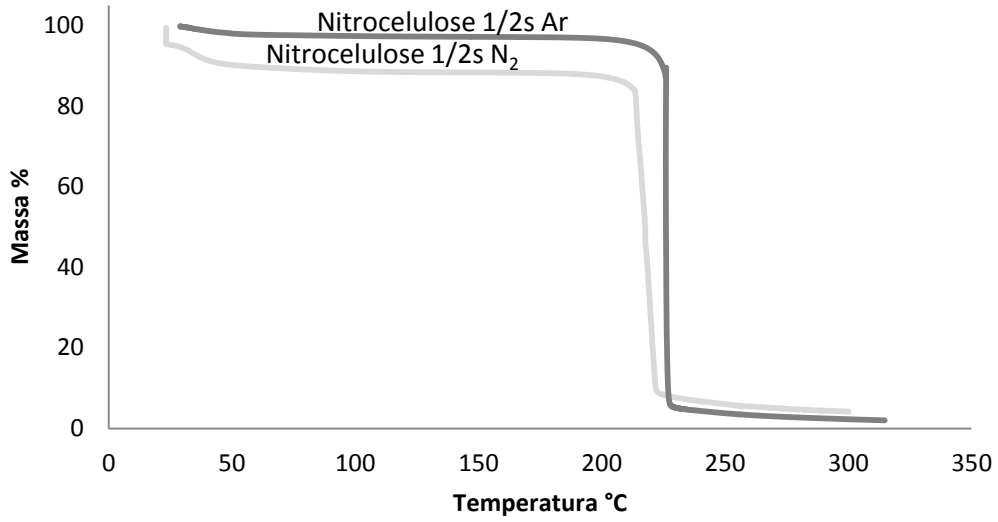



Figura 26 - Curvas DSC de Clorato de potássio QUARKS, e JARAGUÁ, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

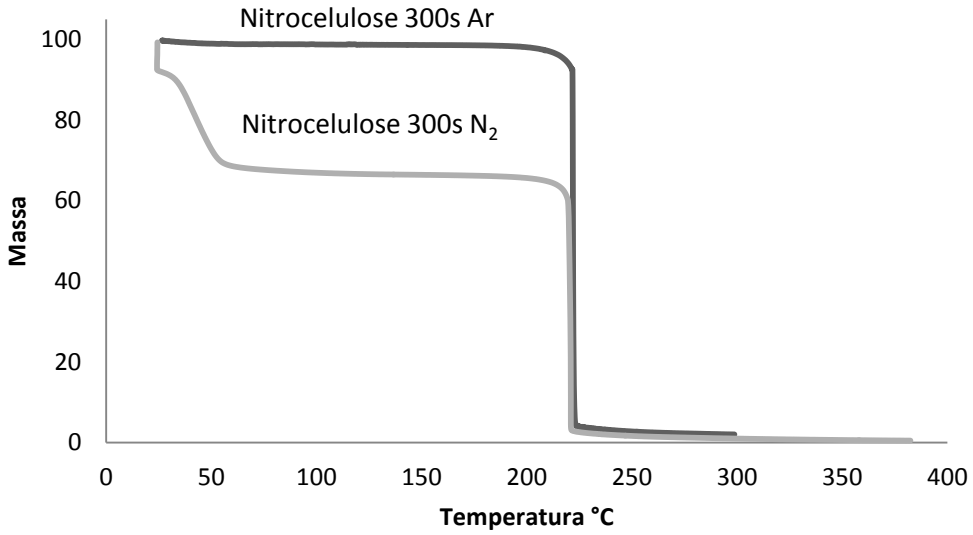
Podemos observar, pelas curvas de DSC do clorato de potássio, a fusão do sal ocorrendo em temperaturas similares em todas as amostras utilizadas neste trabalho. As temperaturas do pico endotérmico principal foram 359,85°C e 363,66°C, para o clorato de potássio fornecido pela QUARKS e pela JARAGUÁ, respectivamente, quando o gás de arraste foi o nitrogênio. Para o caso de ar sintético, a fusão ocorreu em 360,51 e 363,95°C, para o clorato de potássio fornecido pela QUARKS e JARAGUÁ, respectivamente. Obviamente, podemos dizer que não houve qualquer diferença entre os dois fabricantes. Observamos que em torno de 340°C um pico menor aparece, indicando impurezas na amostra, provavelmente de outro sal presente. Este pico é maior na fabricante quarks, um fato que confirma também pela leve decomposição que ocorreu nos ensaios do TGA.

Os resultados dos ensaios de DSC no clorato de potássio são confirmados na literatura [7], como também são parecidos com a curva de calorimetria diferencial de HALAWY [9], que teve o pico da fusão em 361°C.

Os resultados das análises de TGA e DSC da nitrocelulose 1/2s e a nitrocelulose de 300s podem ser observadas nas Figuras 27 e 29. As curvas das derivadas em nitrogênio estão na Figura 28, os demais dados calculados das demais derivadas estão no Apêndice A.

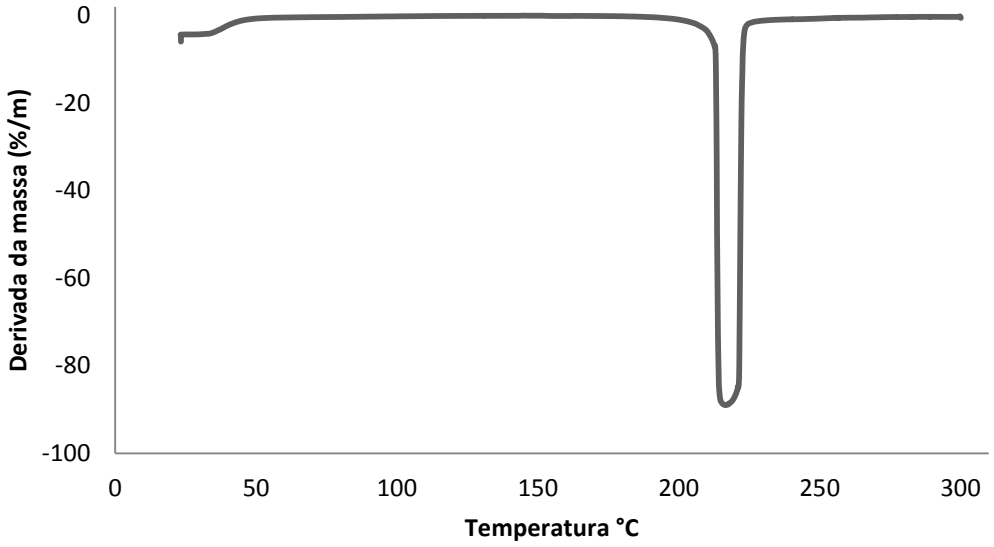



(a)

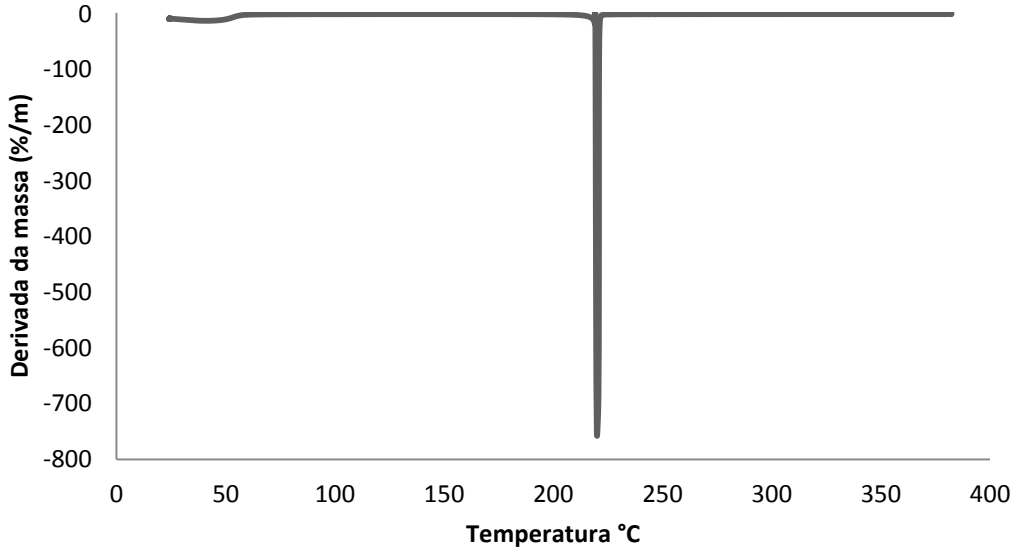



(b)

Figura 27 - Curvas TGA de nitrocelulose ½ segundo (a), e 300 segundos (b), com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.




(a)




(b)

Figura 28 – Derivada das curvas TGA da nitrocelulose 1/2s (a), e 300s (b) a taxa de 10°C/min, com gás de arraste nitrogênio

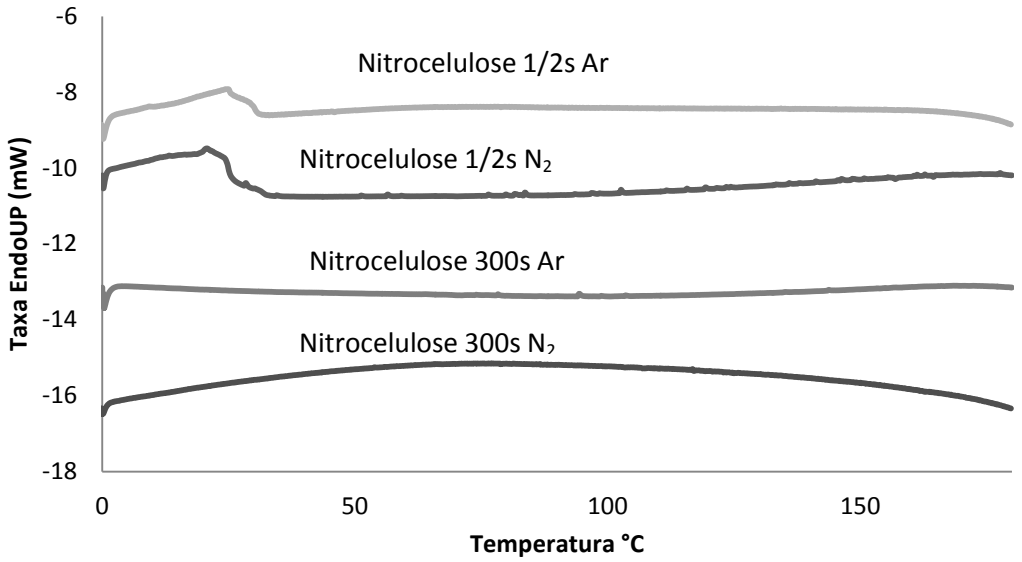


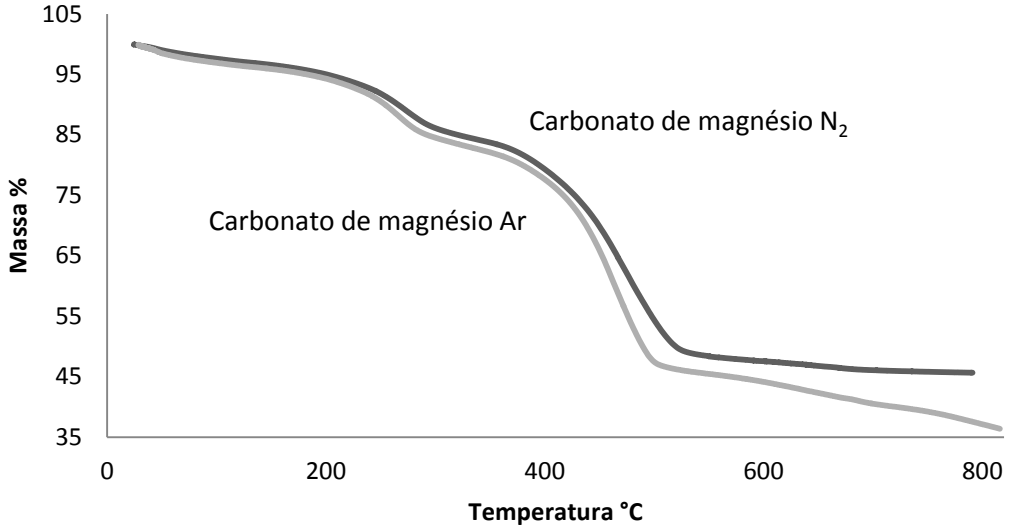

Figura 29 - Curvas DSC de nitrocelulose ½ segundos, e 300 segundos, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

A nitrocelulose tem uma decomposição rápida ao chegar à temperatura de autoignição da mesma, que é aos 213,26°C e 220,74°C, para a nitrocelulose 1/2s em ambiente inerte e em ambiente natural, respectivamente. Para a nitrocelulose 300s, a temperatura de decomposição é 219,68°C e 214,35°C, em ambiente inerte e em ar sintético, respectivamente. Esses resultados calculados nas curvas de TGA da nitrocelulose são maiores que os resultados de trabalhos anteriores, 201°C [22] e 202,85°C [21], provavelmente devido a diferenças entre os materiais de diferentes fabricantes.

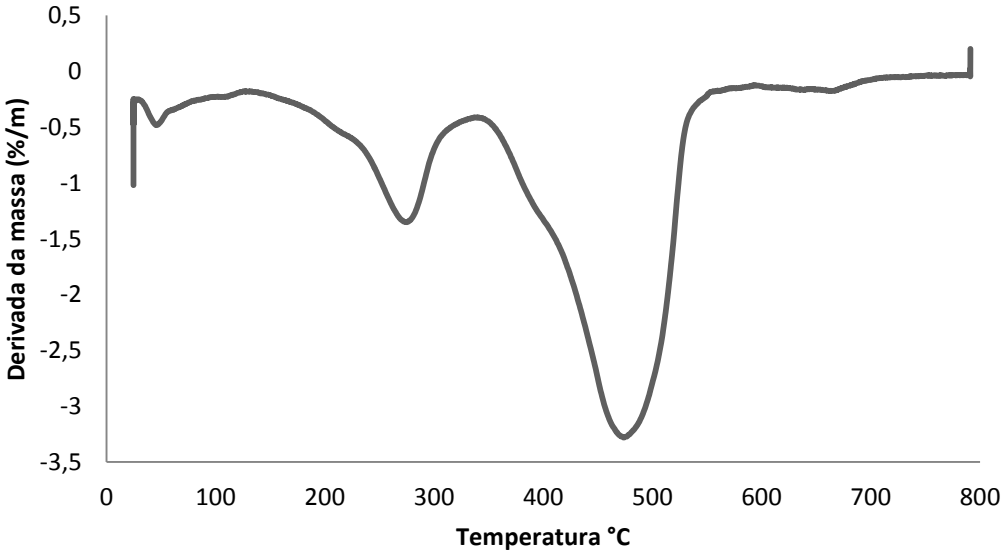
A decomposição da nitrocelulose deixou um resíduo muito baixo, sempre abaixo de 5% da amostra que demonstra a pureza do produto. Observe-se que nos ensaios com ar sintético, não há perda de massa inicial. Tal fato pode ser atribuído à evaporação dos umidificantes na nitrocelulose, que são o álcool e a acetona.

Na faixa de varredura das curvas DSC deste trabalho, não foram encontrados os eventos exotérmicos citados nos trabalhos anteriores. No trabalhos de SOVIZI [21], e de POURMORTAZAVIA [22] foram encontrados picos exotérmicos entre 190,2 e 218,0°C dependendo da taxa de aquecimento, tamanho de partícula, e a quantidade de grupos nítricos do polímero. A temperatura máxima na varredura neste trabalho foi escolhida para evitar a explosão de nitrocelulose nos ensaios, evitando danos potenciais ao equipamento utilizado na pesquisa.

As curvas de TGA e de DSC do carbonato de magnésio estão nas Figuras 30 e 31.




(a)




(b)

Figura 30 - Curvas TGA de carbonato de magnésio, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético (a), e a derivada em nitrogênio (b).

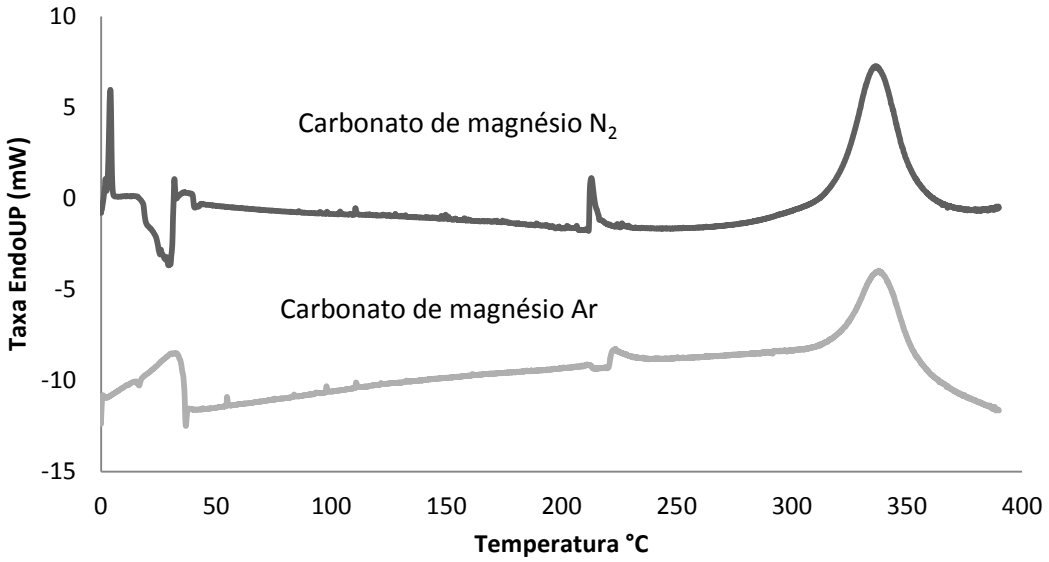



Figura 31 - Curvas DSC de carbonato de magnésio, com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

O carbonato de magnésio demonstra duas decomposições distintas evidentes nas curvas TGA. Uma inicia a 133,22°C e a outra em 339,07°C, que provavelmente representa a decomposição do carbonato de magnésio para óxido de magnésio e gás carbono. Este resultado é muito parecido o obtido no trabalho feito por KHAN et al. [25], usando a mesma taxa de aquecimento deste trabalho.

As curvas de DSC do carbonato de magnésio mostram um pico endotérmico na temperatura de 336,44°C, em nitrogênio, e 324,18°C, em ar sintético. O evento endotérmico ocorre na temperatura de decomposição do carbonato de magnésio [7]. No início das curvas DSC do carbonato de magnésio ocorreram eventos térmicos entre 0 e 40°C, porém a razão destes eventos é desconhecida. Na pesquisa de KHAN [25] foram mostradas curvas DTA (Differential Thermal Analysis) que apresentaram picos endotérmicos, uma menor entre 130 e 350°C, que é explicada pela perda de água de cristalização, e outra maior entre 306 e 520°C, atribuída pela perda de gás carbono. FRANGINI e SCACCIA [57] demonstraram por curvas DSC de carbonato de magnésio misturado com óxido de magnésio, que aos 120°C houve um evento de evaporação da água absorvida pela amostra, e entre 250 e 320°C a captação de $CO_2$ por MgO resulta também em evento endotérmico.

A análise térmica da graxa também foi realizada, e os resultados estão nas Figuras 32 e 32. Os dados calculados das derivadas das curvas de TGA da graxa estão no Apêndice A.

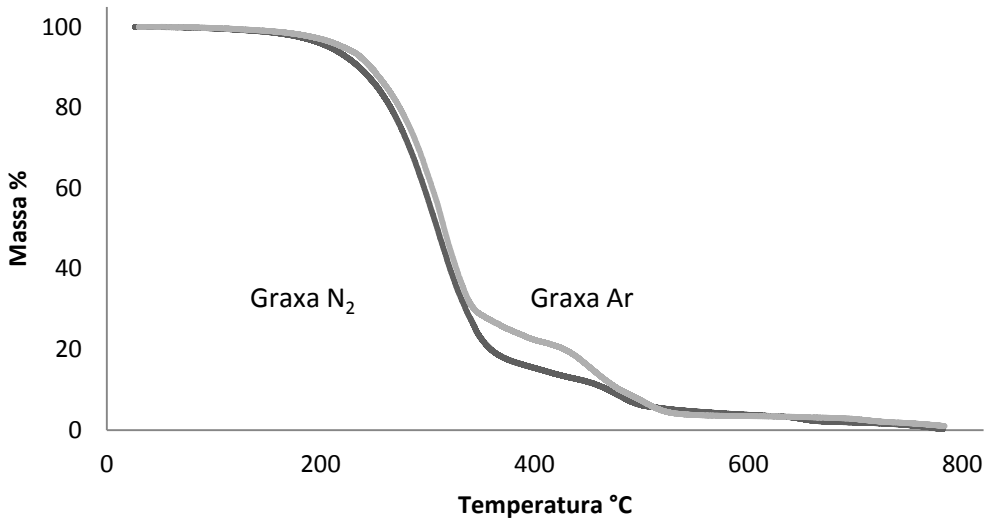



Figura 32 – Curvas TGA da graxa utilizada pela CONDOR S/A com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

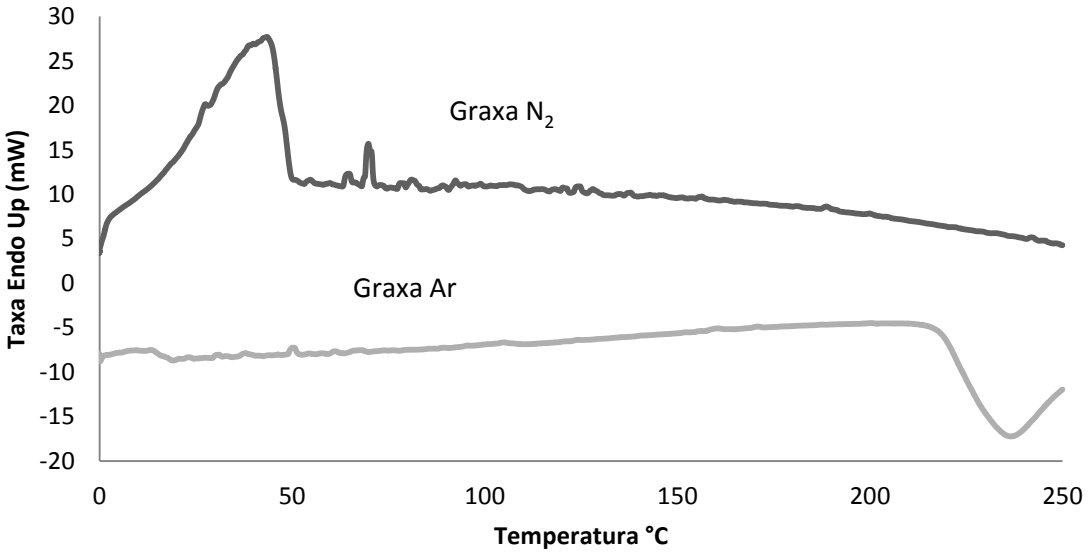



Figura 33 – Curvas DSC da graxa utilizada pela CONDOR S/A com gás de arraste nitrogênio e ar sintético.

Pelas curvas TGA da graxa usada na fabricação das massas amarelas, podemos perceber duas decomposições. Na amostra ensaiada com nitrogênio, as temperaturas de *onset* da primeira e da segunda decomposição foram 249,72 e 479,12°C, respectivamente. Já na

amostra em ar sintético, as decomposições tiveram início aos 259,00 e 429,51°C, respectivamente. Ao aquecer a 800°C, o resíduo da graxa em ambos os testes foi de menos de que 1%.

No caso do DSC, na presença do ar, foi observado um evento exotérmico começando por volta de 220°C. Este evento, pode ter relação com a decomposição da graxa como observado na curva TGA, porém o mesmo não aparece quando utilizando o nitrogênio como gás de arraste. Ao utilizar nitrogênio como gás de arraste, foi observado apenas um evento endotérmico em torno de 40°C. A graxa é um material que consiste de muitos componentes, e por enquanto, as razões dos eventos observados permanecem desconhecidas.

## 4.2. Análise das Formulações

### 4.2.1. Análise Termogravimétrica das Formulações Estudadas

As análises de TGA das formulações estudadas, mostradas na Figura 34, foram executadas com nitrogênio como gás de arraste. Observa-se que ao longo da curva termogravimétrica, as formulações de massa fumígena amarela sofrem três perdas de massa principais.

É evidente, pela semelhança das três curvas do TGA e as suas respectivas derivadas, que as três formulações elaboradas para esta pesquisa seguem o mesmo caminho de decomposição e por três etapas como visto nas curvas das derivadas do TGA. As temperaturas *onset* e as referentes perdas de massa em cada decomposição podem ser vistas na Tabela 12.

A primeira das três etapas de decomposição, observada nos picos da derivada da curva do TGA, pode ser relacionada à ignição da nitrocelulose, e a fusão da lactose que gera a oxidação da mesma pelo clorato de potássio. O segundo pico da derivada representa a decomposição do material orgânico na mistura, como também possivelmente a oxidação da auramina com o clorato de potássio. O último pico na derivada ocorre na fusão do clorato de

potássio que leva a oxidação do resto do material orgânico que permaneceu na amostra após as reações anteriores. A perda de massa após a última etapa da decomposição é a decomposição do material inorgânico.

Apesar da óbvia semelhança entre as curvas do TGA, algumas diferenças podem ser notadas. A primeira é a queda brusca na etapa inicial na formulação 2, que pode ter acontecido pelo diferente tipo de nitrocelulose. Este fato é confirmado pelas derivadas dos dois tipos de nitrocelulose, que no caso da nitrocelulose 300s houve pico maior, como também perda maior de massa na amostra. O clorato de potássio na formulação 2 é de fabricante diferente das demais formulações, e a falta de graxa na formulação, também poderiam ter efeito no primeiro pico da derivada do TGA. O segundo acontecimento interessante ocorre no final da terceira etapa da decomposição na formulação 3, que aconteceu mais cedo que nas outras formulações, provavelmente devido a presença dos retardadores de chama, que passam por decomposição em temperaturas menores, e os produtos desta decomposição (água e gás carbono) evaporaram.

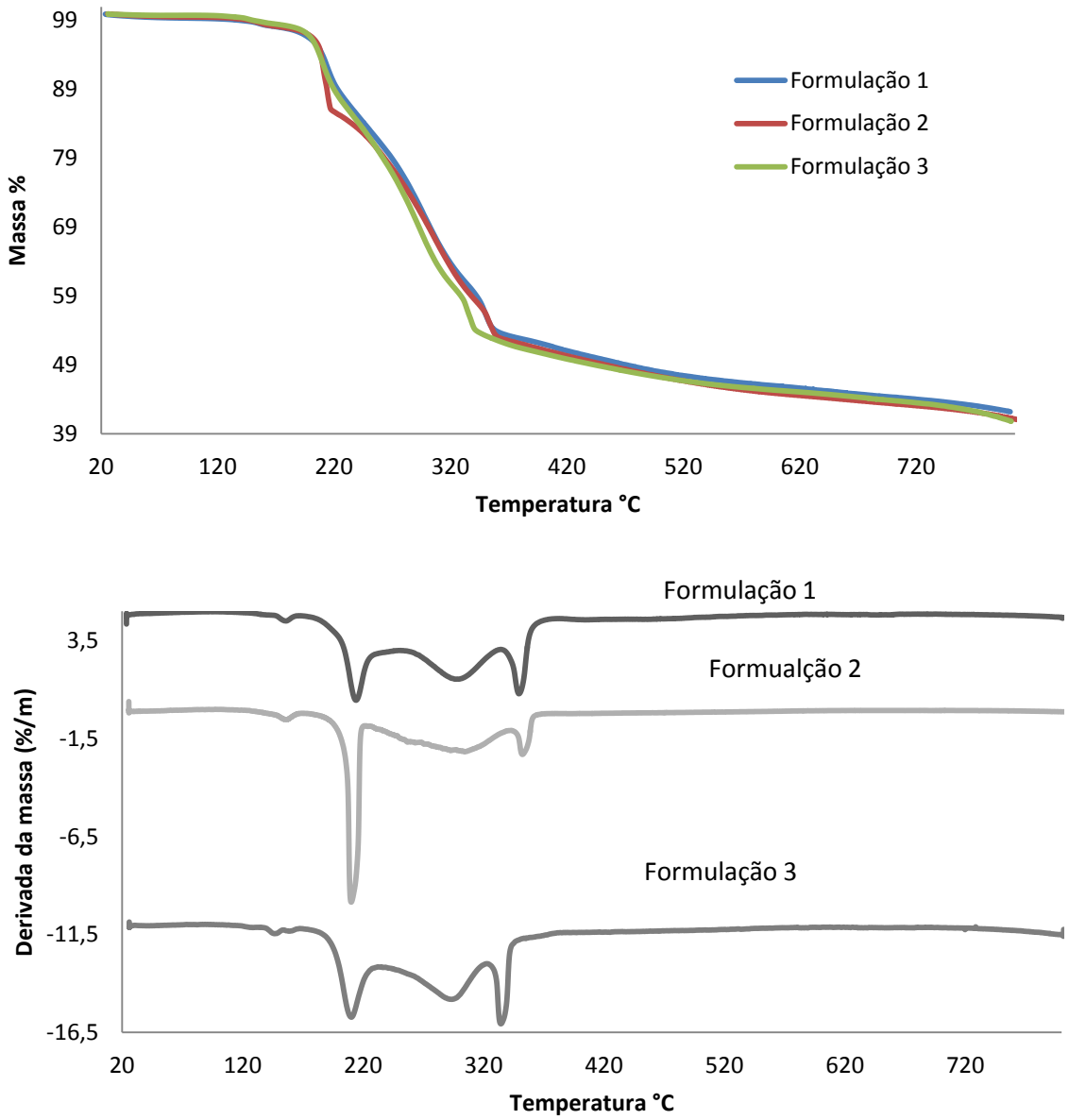



Figura 34- Curvas TGA (gráfico superior), e as derivadas das mesmas (gráfico inferior) das formulações de massa fumígena amarela, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Tabela 12 - Dados calculados das análises TGA das formulações de massa fumígena amarela, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

| **Formulação** | **Tonset1 [°C]** | **Tonset2 [°C]** | **Tonset3 [°C]** | **ΔY1[%]** | **ΔY2[%]** | **ΔY3[%]** | **Massa final[%]** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 205,57 | 262,82 | 349,33 | 19,175 | 24,012 | 4,969 | 41,051 |
| 2 | 199,61 | 268,78 | 330,58 | 22,010 | 19,100 | 6,092 | 40,914 |
| 3 | 201,08 | 273,98 | 345,57 | 21,847 | 20,058 | 5,078 | 42,236 |

Além da semelhança das temperaturas de decomposição, as perdas de massa em cada etapa da decomposição são bem próximas, sendo a maior diferença de 5% na segunda decomposição. A massa final das amostras, após a análise, também ficou próxima nas três formulações e variou entre 40,914 e 42,236%.

Curvas de TGA da decomposição de cada formulação, junto com as curvas da decomposição dos componentes de cada formulação, estão nas Figuras 35, 36, e 37. Os dados experimentais das massas finais e temperaturas *onset* estão nas Tabelas 13, 14, e 15. A decomposição do bicarbonato de sódio não foi estudada neste projeto e, portanto, para a complementação da Figura 37, a Figura 7 deve ser usada.

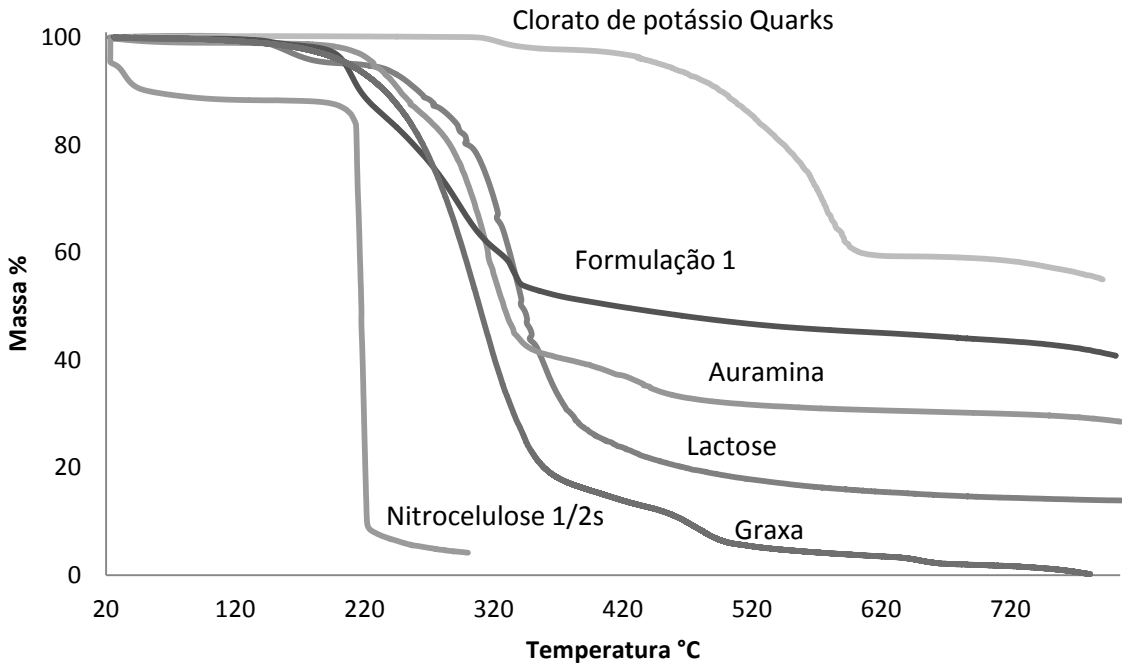



Figura 35- TGA da formulação 1 de massa fumígena amarela, junto com os componentes do mesmo com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

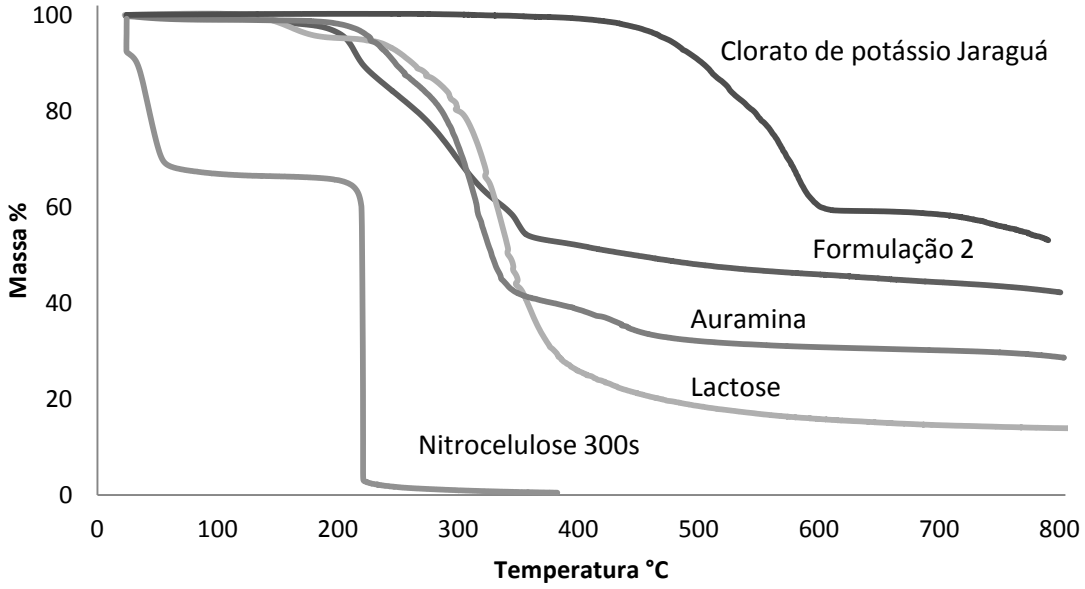



Figura 36- TGA da formulação 2 de massa fumígena amarela, junto com os componentes do mesmo com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

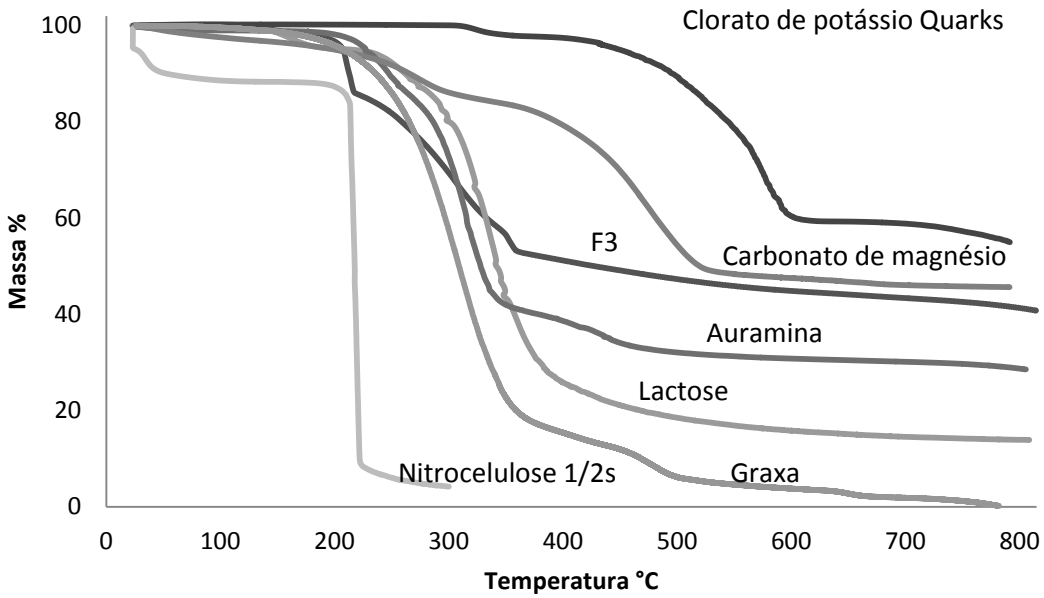



Figura 37- TGA da formulação 3 (F3) de massa fumígena amarela, junto com os componentes do mesmo com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Tabela 13 - Dados calculados das análises TGA dos componentes da formulação 1 de massa fumígena amarela, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

| **Amostra** | **Onset da decomposição [°C]** | **Massa Final [%]** | **% Na Formulação** |
|---|---|---|---|
| Auramina | 212,44 e 297,81 | 28,746 | 16,38522 |
| Lactose | 132,13, 238,08 e 301,81 | 13,933 | 2,006352 |
| Clorato de potássio | 309,61, 464,44 e 560,99 | 53,066 | 13,05424 |
| Nitrocelulose | 213,26 | 4,176 | 0,12528 |
| Graxa | 249,72 | 0,153 | 0,00153 |
| Soma dos Componentes | | | 31,58639 |

Tabela 14 -Dados calculados das análises TGA dos componentes da formulação 2 de massa fumígena amarela, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

| **Amostra** | **Onset da decomposição [°C]** | **Massa Final [%]** | **% Na Formulação** |
|---|---|---|---|
| Auramina | 212,44 e 297,81 | 28,746 | 16,5577 |
| Lactose | 132,13, 238,08 e 301,81 | 13,933 | 1,936687 |
| Clorato de potássio | 466,40 e 557,82 | 54,989 | 14,79204 |
| Nitrocelulose | 219,68 | 0,453 | 0,007248 |
| Soma dos Componentes | | | 33,29367 |

Tabela 15 - Dados calculados das análises TGA dos componentes da formulação 3 de massa fumígena amarela, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

| **Amostra** | **Onset da decomposição [°C]** | **Massa Final [%]** | **% Na Formulação** |
|---|---|---|---|
| Auramina | 212,44 e 297,81 | 28,746 | 15,58033 |
| Lactose | 132,13, 238,08 e 301,81 | 13,933 | 1,853089 |
| Clorato de potássio | 309,61, 464,44 e 560,99 | 53,066 | 12,62971 |
| Nitrocelulose | 213,26 | 4,176 | 0,121104 |
| Carbonato de magnésio | 224,45 e 413,56 | 45,649 | 1,049927 |
| Graxa | 249,72 | 0,153 | 0,00153 |
| Soma dos Componentes | | | 31,23569 |

Nos resultados demonstrados nas Tabelas 12, 13, 14 e 15, temos uma diferença de aproximadamente 10% entre a massa final da massa amarela pronta e da soma da massa dos componentes se decompondo, cada uma separadamente. As temperaturas de decomposição das matérias-primas poderá explicar essa diferença nas massas finais, o que indica que no aquecimento da massa ocorrem reações entre os componentes. Dentre os componentes que decompõem em temperaturas mais elevadas que a mistura, o clorato de potássio é o que, de acordo com o trabalho de SCANES e MARTIN [32], reage com a lactose por volta de 190°C. De acordo com as figuras 35-37, resta claro que os componentes da formulação reagem entre si, pois parte dos componentes (clorato de potássio e carbonato de magnésio) apresentam temperaturas de decomposição bem mais elevadas que aquela apresentada nas formulações.

A fim de confirmar se o gás de arraste influenciou os resultados dos ensaios, uma comparação foi feita. As comparações das curvas TGA em ar sintético e em nitrogênio encontram-se na Figura 38. Observamos que no caso das formulações 1 e 2, o gás de arraste não provoca modificações significativas na decomposição da massa. Já na terceira formulação, a presença de oxigênio antecipou o início da decomposição, cujo *onset* mudou de 273,98°C (em nitrogênio) para 259,10°C (em ar sintético).

As somas das derivadas das matérias primas estão na Figura 38 a fim de compará-las com as derivadas das formulações. Podemos perceber que existem semelhanças entre as derivadas das misturas e a soma das derivadas das matérias-primas como as três etapas características. Esta semelhança demonstra a possibilidade em que a nitrocelulose é a razão da primeira etapa da decomposição, e que as decomposições da auramina e da lactose podem representar, parcialmente a segunda e terceira decomposição. A falta dos dois últimos picos que aparecem na soma das derivadas das matérias-primas nas derivadas das formulações, e a significante diminuição dos picos da lactose e da auramina nas curvas das somas das derivadas das matérias-primas, deixa claro que os componentes da mistura reagem entre si nas etapas em que a decomposição é percebida.

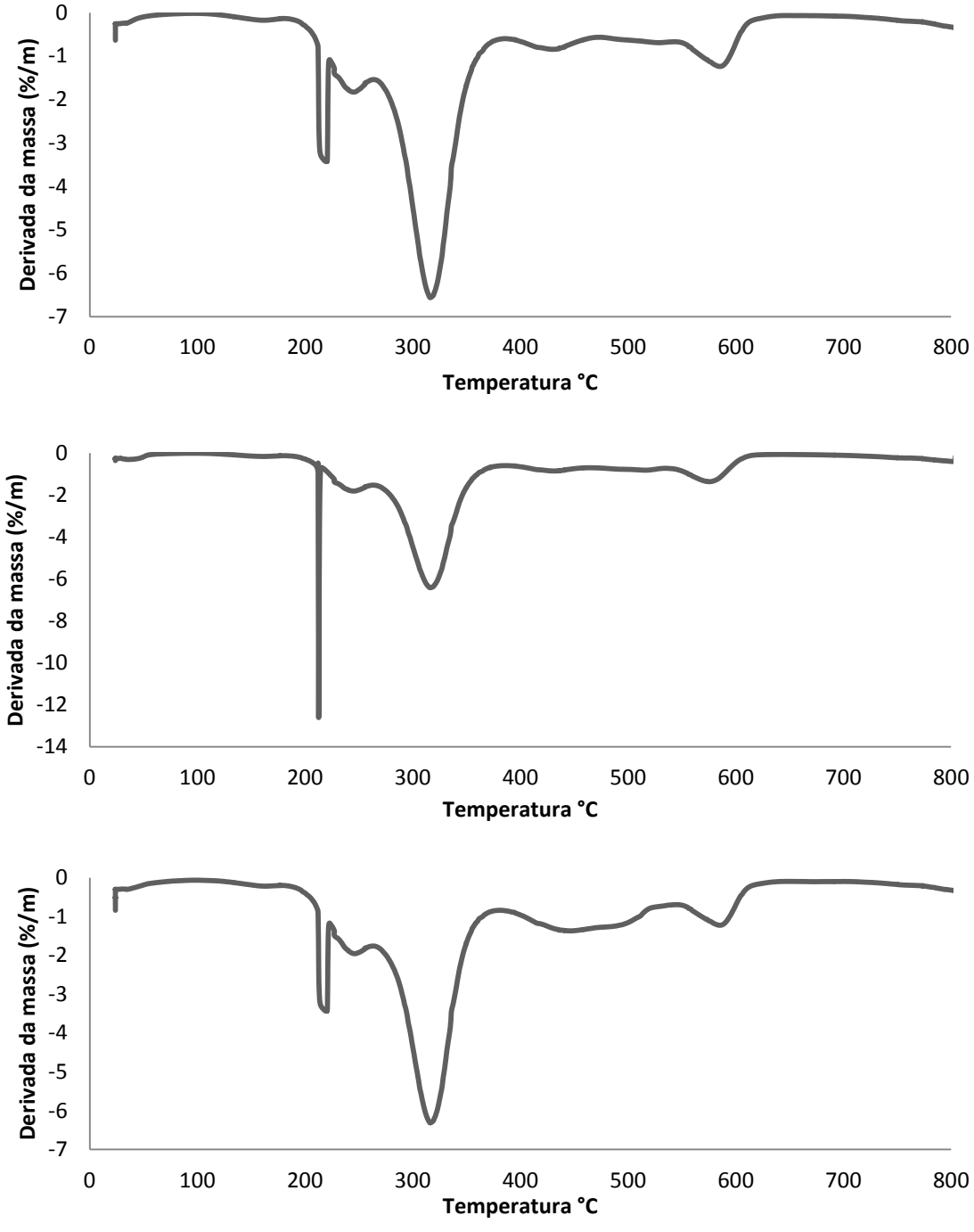



Figura 38 - Derivadas das curvas TGA da formulação 1 (a), formulação 2 (b), e formulação 3 (c) com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

Como visto na Figura 39, a adição de oxigênio no ambiente do ensaio diminuiu a massa final das formulações em aproximadamente 3% em relação ao ocorrido em nitrogênio.

Assim, temos que o oxigênio influencia a decomposição total das formulações de massa amarela.

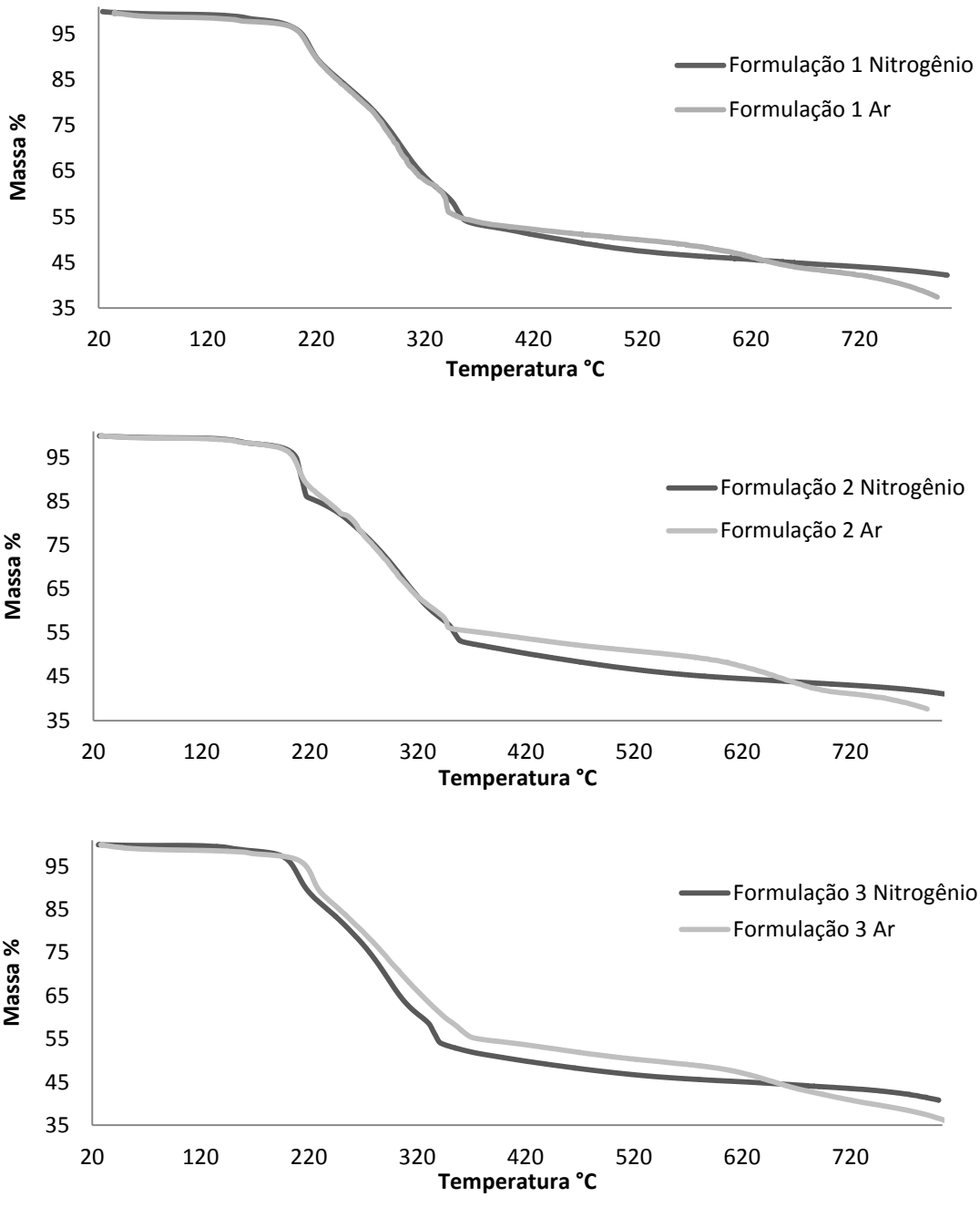



Figura 39 - Curvas TGA em gases de arraste diferentes: Formulação 1 (a), Formulação 2 (b), Formulação 3 (c).

### 4.2.2. Análise de Calorimetria Diferencial das Formulações

As formulações de massa fumígena amarela foram analisadas no DSC com taxa de 10°/min. Os resultados podem ser vistos na Figura 40, enquanto uma superposição das curvas DSC das matérias-primas com a formulação 1 pode ser vista na Figura 41.

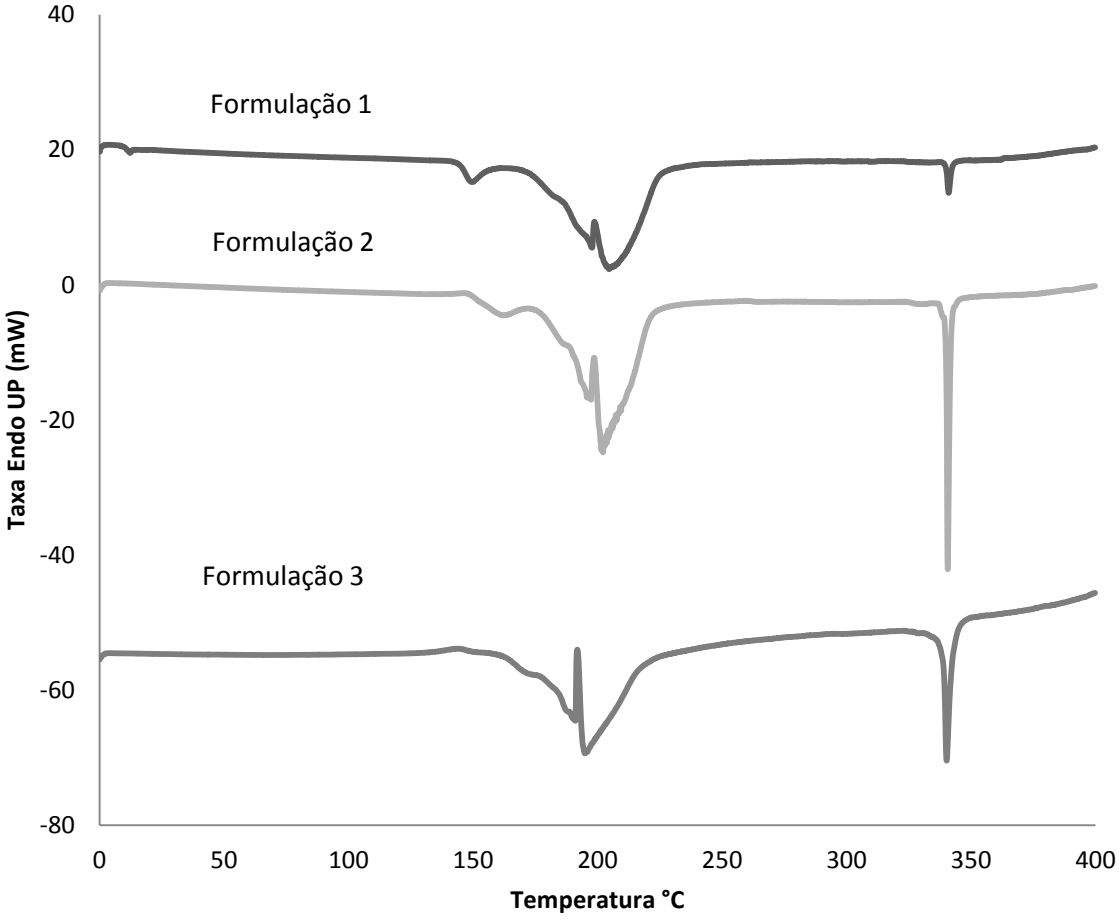



Figura 40 - Curvas DSC das formulações de massa fumígena amarela, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e nitrogênio como gás de arraste.

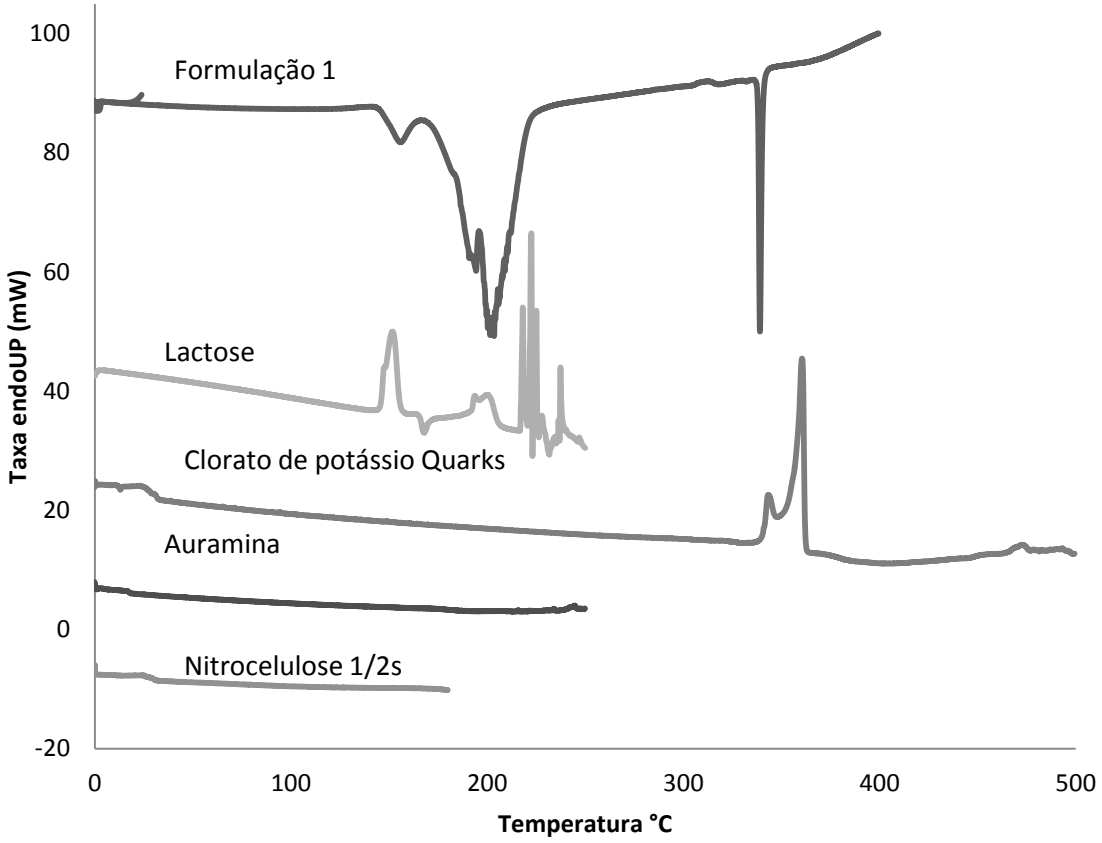



Figura 41 – Superposição das curvas DSC das matérias-primas com a formulação um a taxa de aquecimento de 10°C/min e nitrogênio como gás de arraste.

As curvas DSC das formulações são caracterizadas por quatro eventos exotérmicos. O primeiro evento ocorre em 149,15$^{o}$C na formulação 1, em 161,66°C na formulação 2 e ocorre de maneira quase imperceptível na terceira formulação, em uma temperatura entre as formulações 1 e 2; pode-se dizer que esse evento praticamente não existe para a formulação 3. A intensidade da energia do primeiro evento é relativamente baixa (–36,44 J/g na formulação 1 e –23,56 J/g na formulação 2) em comparação com os outros eventos. A praticamente inexistência do primeiro evento na terceira formulação pode ser atribuída à decomposição do bicarbonato de sódio, que ocorre a 120°C [26]. Nessa decomposição, água é formada possibilitando a ocultação desse evento. Em seguida, ao chegar a aproximadamente 195°C, surge o pico do segundo evento, que é em parte sobreposto pelo terceiro pico, ocorrendo em 208,46°C (formulação 1), 202,18 (formulação 2), e 194,87°C (formulação 3). Esses dois eventos térmicos sobrepostos na análise do DSC podem ser parte de uma reação complexa ou

parte de um evento maior. O segundo pico exotérmico das análises neste trabalho são parecidos com o achado no trabalho de SCANE [33], em que a fusão da lactose facilita o contato do mesmo com o clorato de potássio, iniciando assim forte oxidação do combustível da amostra. A razão do terceiro pico e do complexo de eventos térmicos que ocorrem entre 195 e 220°C permanece desconhecida no momento. O último pico exotérmico, que ocorre a 340°C, também é registrado por SCANES [33] e é iniciado na fusão do clorato de potássio, que ao passar para fase líquida, oxida o resto do material orgânico presente na amostra. Note que fusão é um evento endotérmico (evidenciado na curva do clorato de potássio mostrada na Figura 41), mas oxidação é um evento exotérmico.

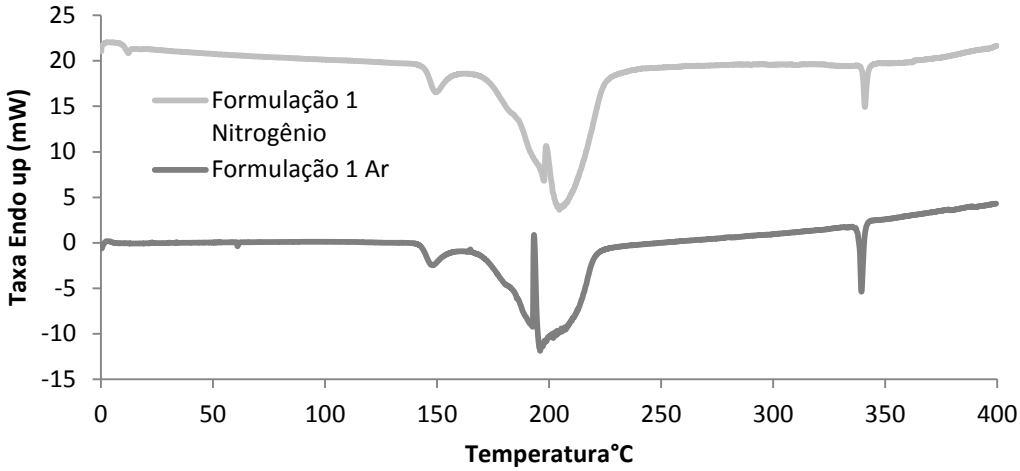
Apesar das curvas DSC das três formulações serem parecidas, algumas diferenças ficam evidentes a partir da observação da Figura 40. Primeiramente, o evento térmico menor que ocorre por volta dos 150°C não aparece na curva DSC da formulação 3. A ausência deste evento pode ter sido causada pelo retardador de chama, o bicarbonato de sódio, que está presente apenas na formulação 3. O bicarbonato de sódio passa por decomposição iniciando em 98,44°C, e terminando em 185,49°C [26], justamente na faixa de temperatura em que ocorre o primeiro evento exotérmico. Na decomposição térmica do bicarbonato de sódio, $CO_2$ e água são liberados, e a decomposição é endotérmica [27]. Observamos também que na formulação 2 o primeiro evento exotérmico é mais ocorre em tempo maior do que na formulação 1. Esta diferença na velocidade do primeiro evento é desconhecida, porém pode ser atribuída aos diferentes tipos de nitrocelulose, como também ao clorato de potássio que é fornecido por duas empresas distintas. A formulação 2 não contém graxa, o que pode ter influenciado o ocorrido no primeiro evento.

Outra diferença visível na comparação entre as formulações é o tamanho do último evento exotérmico, que na formulação 2 é bem maior do que na formulação 1 e 3. Este evento ocorre na temperatura de fusão do clorato de potássio [7], e representa a oxidação dos restos orgânicos, que não foram consumidos nos eventos anteriores [34]. Portanto, é razoável crer que no caso das formulações 1 e 3, a oxidação do material orgânico nos eventos anteriores àquele ocorrido aos 340ºC é mais completa, um fato que pode ter ligação ao tipo do clorato de potássio, que na formulação 2 foi utilizado aquele fornecido pela JARAGUÁ, que apresenta um nível de pureza pouco inferior ao tipo usado nas formulações 1 e 3, que foi fornecido pela

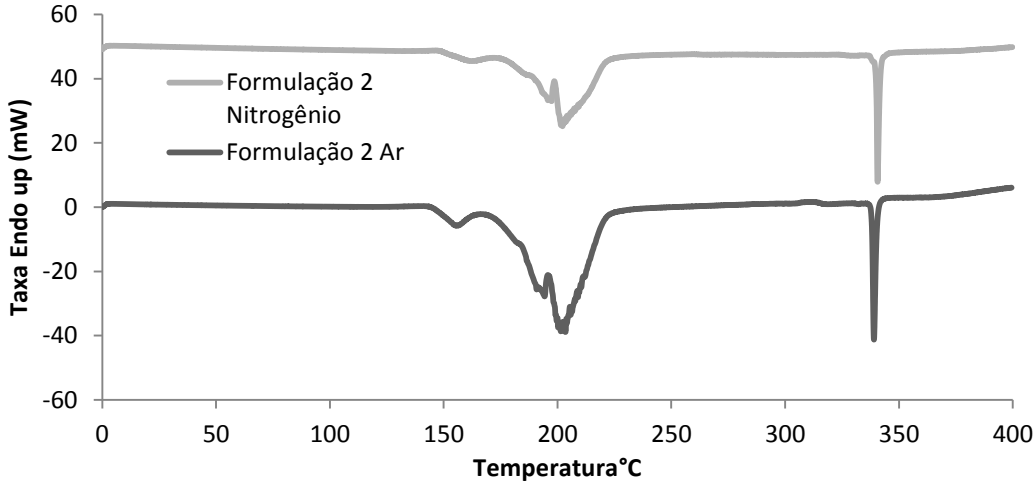
QUARKS. É notado também o excesso de clorato de potássio na formulação 2 o que pode causar o pico maior no fim da análise. Os retardadores de chama também podem causar uma oxidação menos completa nos eventos que ocorrem entre 160 e 240°C, pois o último evento no caso da formulação 1 é bem menor do que o da formulação 3.

A Figura 41 mostra claramente a correlação dos eventos térmicos ocorridos no aquecimento da lactose e clorato de potássio com parte dos eventos ocorridos na massa. A fusão do sal aos 340°C e da lactose aos 190°C permanece na faixa das temperaturas na qual há o evento de oxidação na massa. O primeiro pico endotérmico da lactose, que significa a desidratação da mesma [15], é posicionado na faixa de temperatura na qual ocorre o primeiro evento exotérmico na massa. Assim, é levantada a hipótese de que essa liberação de água, que facilita o contato entre o oxidante e o combustível, leva ao pico exotérmico visto nas formulações. Note-se também, que na faixa de temperaturas em que a nitrocelulose, a graxa e a auramina foram ensaiadas, não foram observados eventos térmicos. Não foram realizado ensaios em temperaturas maiores para esses componentes para evitar danos ao calorímetro, visto que após essa temperatura, os eventos térmicos são grandes. Em um experimento com a nitrocelulose, o forno do DSC foi queimado.

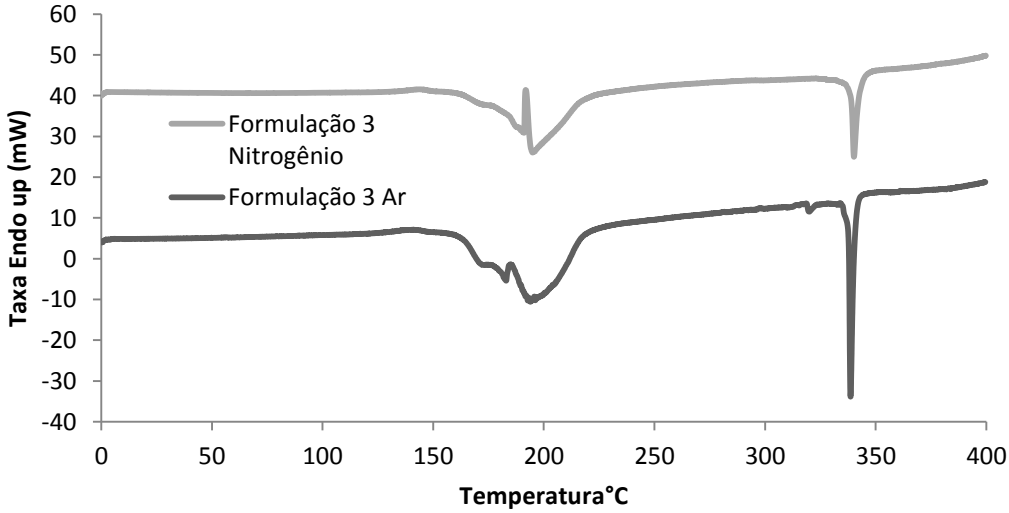
A comparação dos ensaios realizados nas formulações usando nitrogênio e em ar sintético está na Figura 42. É evidente que não houve eventos adicionais nas curvas DSC das formulações. Na formulação 1, observam-se as intensidades de pico levemente menores nas reações de oxidação do material orgânico pelo clorato de potássio, quando o gás de arraste foi o ar sintético. O oposto foi observado nas formulações 2 e 3; portanto, não podemos tirar conclusões concretas da influência verdadeira do efeito do gás de arraste. O último pico exotérmico foi maior quando o ar sintético foi utilizado como gás de arraste em todas as formulações, levantando a hipótese de que a presença de oxigênio interfere na oxidação completa do material orgânico nos eventos anteriores ao último. No caso da formulação 3, a diferença entre a intensidade do último pico em ar, em relação ao último pico em nitrogênio foi maior de que nas outras formulações. Isto indica que o ar também tem influência sobre os retardadores de chama presentes na formulação 3.




(a)




(b)




(c)

Figura 42 - Curvas DSC em gases de arraste diferentes: Formulação 1 (a), Formulação 2 (b), Formulação 3 (c).

Um monitoramento visual da formulação 1 foi realizado em estufa, acompanhando os picos exotérmicos das curvas de DSC da massa fumígena amarela. As alíquotas da massa foram retiradas a 150°C, quando ocorre o primeiro evento exotérmico e a 190°C, 200°C, 210°C e 220°C, a faixa de temperatura que representa a região na qual ocorre a oxidação principal do material orgânico.

Podemos observar pela Figura 43, que aos 150°C, não houve uma descoloração da massa, nem perda visual de massa. Essas observações sugerem que no primeiro evento exotérmico não há decomposição significativa da auramina. A partir de 190°C, observamos que ocorre uma mudança da cor amarela da massa para uma coloração marrom e preta gradualmente; a 220°C, a coloração fica visualmente preta. Alem da reação oxidativa esperada nessas temperaturas [31-35], o aparecimento da cor marrom pode ter ocorrido devido às reações de Maillard, que ocorrem na lactose [12], e a perda de grupos funcionais da auramina [5].

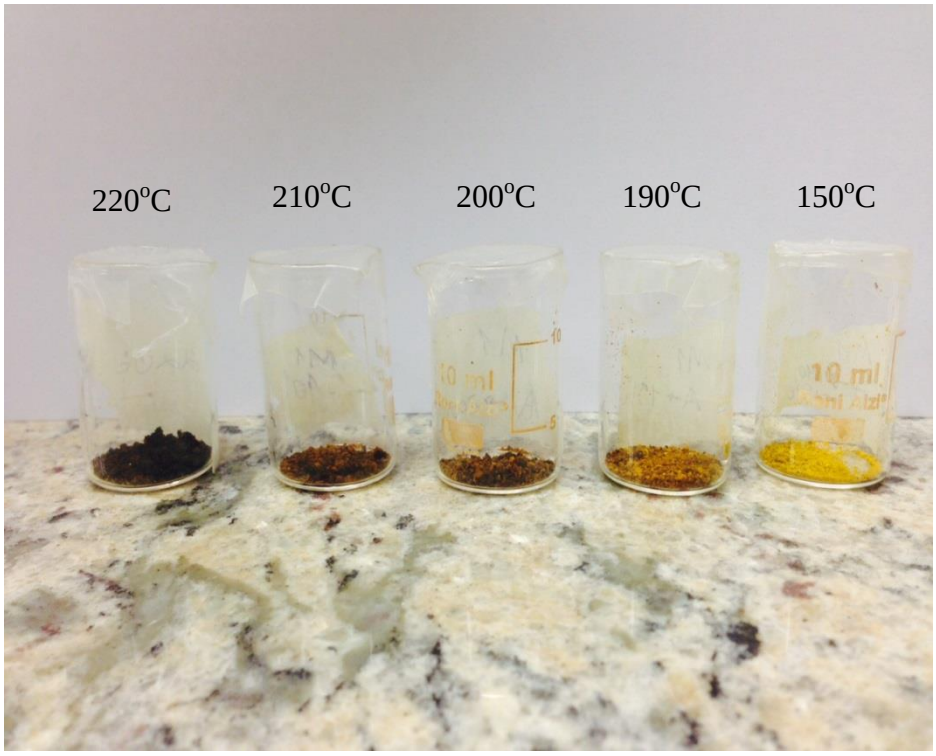



Figura 43 – Descoloração visual da auramina aquecida em estufa ate as (da direita para esquerda) 150, 190, 200, 210, e 220°C.

### 4.2.3. Estudo Térmico de Formulação 1 Sem Um dos Componentes

Os ensaios realizados no TGA e DSC, sem alguns dos componentes estão mostrados nas Figuras 44 e 45.

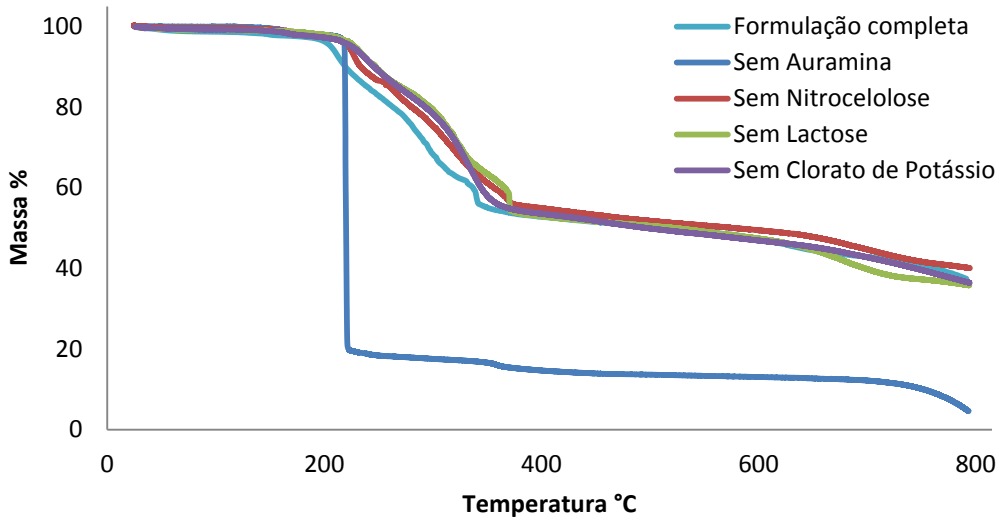



Figura 44 - TGA da formulação 1 de massa fumígena amarela, faltando um dos componentes, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e Ar sintético como gás de arraste.

Observa-se nas Figuras 44 e 45 a importância da auramina na mistura, pois quando a mesma é ausente, ocorre uma reação violenta aos 200°C. A mesma reação violenta ocorreu nos experimentos de SCANES [33], nos quais foi colocada uma mistura 50:50 de lactose e clorato de potássio. O autor usou alumina para reduzir a intensidade da reação. A ocorrência de uma reação mais violenta na ausência da auramina pode ser explicada pelo contato facilitado entre a lactose e o clorato de potássio, sendo que sem a auramina os dois constituem 90% da massa e não existem outros componentes que diluem bem esses dois componentes. Outro fator é a reação de oxidação do clorato de potássio com a auramina, que pode interferir na reação entre a lactose e o clorato de potássio. Como o clorato de potássio tem facilidade para oxidar a lactose, a reação ocorre rapidamente como o observado nas Figuras 44 e 45. Na Figura 45, é também percebida a falta do evento exotérmico menor, que ocorre por volta dos 150°C na massa sem clorato de potássio e também na massa sem a auramina. A ausência do

primeiro evento exotérmico leva a concluir que o clorato de potássio e a auramina são os componentes que reagem nesse evento.

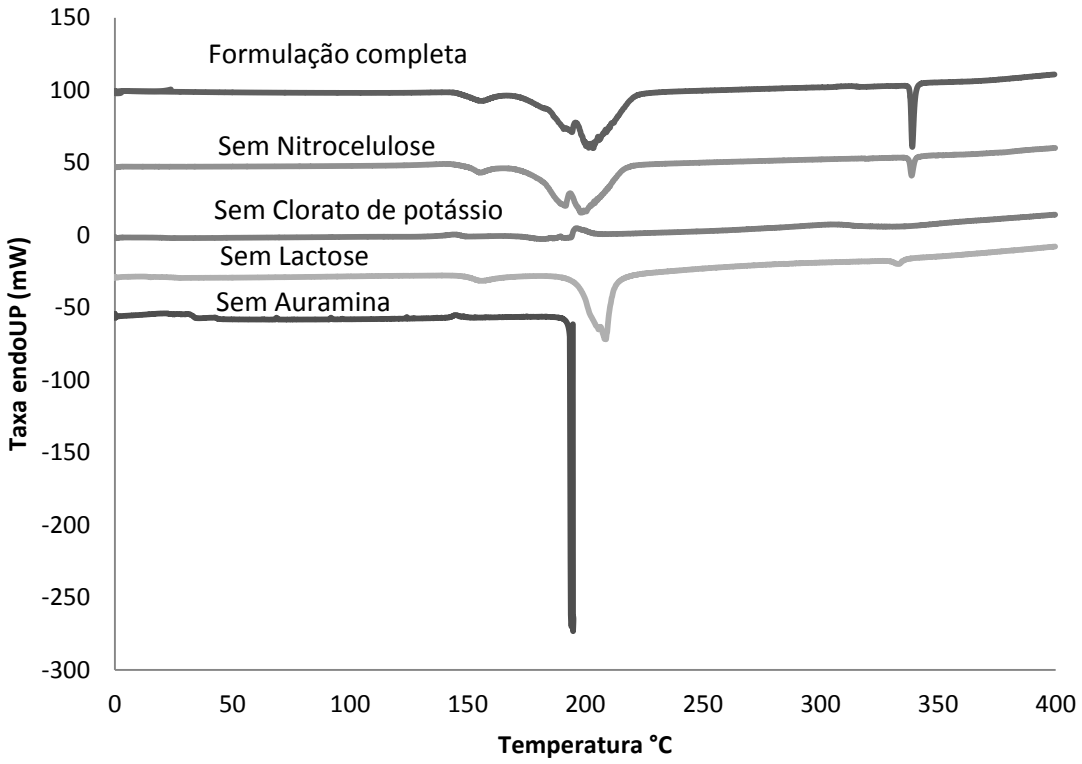



Figura 45 - DSC da formulação 1 de massa fumígena amarela, faltando um dos componentescom taxa de aquecimento de 10°C/min, e Ar sintético como gás de arraste.

Os ensaios realizados de DSC retirando um dos componentes da formulação podem auxiliar a entender o que ocorreu na decomposição. Como observado na Figura 45, na ausência do clorato de potássio, a curva do DSC não mostra os eventos exotérmicos característicos das formulações de massa amarela, o que prova que os eventos ocorridos são relacionados a reações com o clorato de potássio. Na curva de massa sem a nitrocelulose, a curva mostrou-se muito parecida à curva realizada com a formulação completa. Isso demonstra que a nitrocelulose não participa de uma maneira evidente nos eventos térmicos, provavelmente por causa da baixa quantidade do mesmo na formulação. É importante perceber na Figura 45, a separação dos picos exotérmicos. A falta do segundo pico característico na massa amarela fica evidente na curva de DSC da massa sem a lactose. Essa massa apresenta evento térmico a 208°C, quando massas que contêm lactose apresentam um

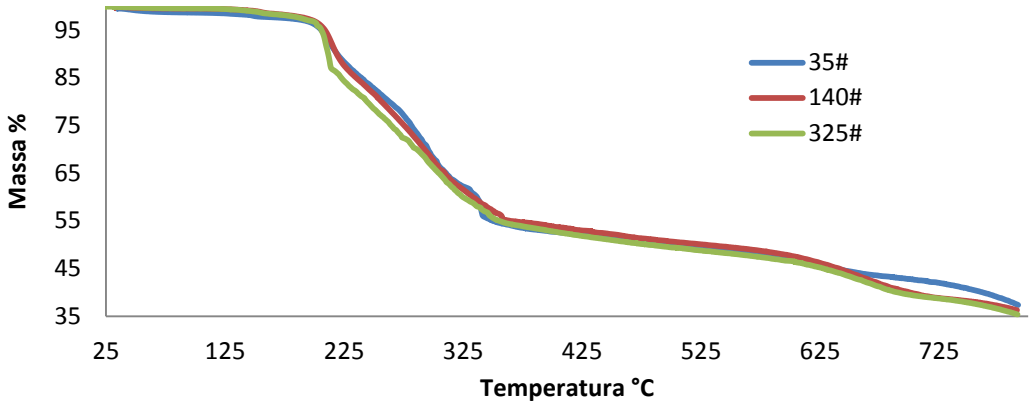
pico adicional por volta de 190°C. Então, é razoável acreditar que o segundo e terceiro picos exotérmicos foram contribuídos por alguma reação com a auramina, provavelmente com o clorato de potássio.

### 4.2.4. Ensaios Manipulando o Refino da Lactose e do Clorato de Potássio com Tamis de Tamanho Diferente

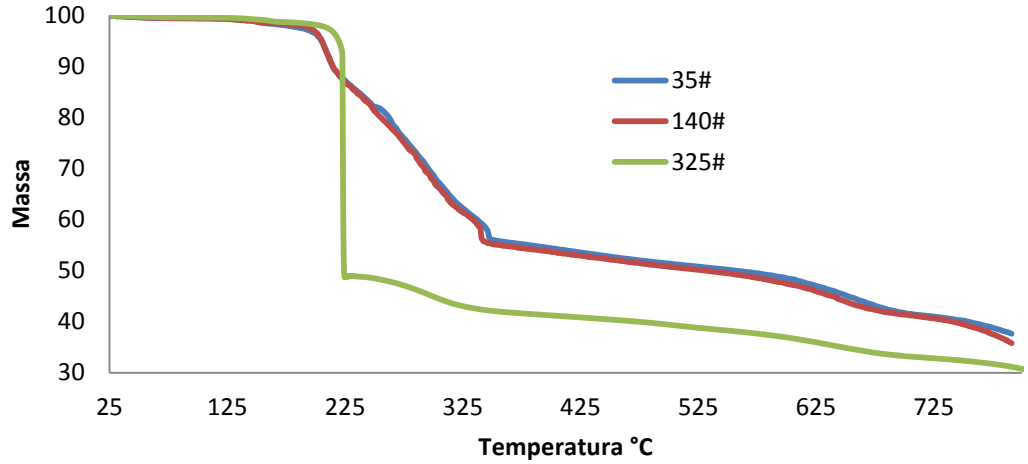
As análises de TGA e DSC foram feitas com amostras das formulações preparadas com materiais submetidos a peneiras de abertura variada. Os resultados estão nas Figuras 46 e 47.

As curvas de TGA exibidas na Figura 46 mostram que as diferentes granulometrias da lactose, do clorato de potássio e do carbonato de magnésio não mudam as características gerais da decomposição na maioria dos casos. O mesmo é evidente também pelas curvas de DSC, com os eventos térmicos ocorrendo em temperaturas parecidas em todas as amostras. Entretanto, no ensaio da formulação 2, feito com peneira de mesh 325, foi observado um comportamento diferente em relação às outras massas, conforme evidenciado na Figura 46(b). Essa formulação demonstrou uma decomposição rápida na temperatura 222,76°C. A curva DSC da mesma amostra não demonstrou a mesma alteração. O motivo do comportamento diferente permanece desconhecido, porém uma explicação possível seria a autoignição da lactose, um fenômeno achado na lactose amorfa e mistura de lactose com proteínas e gorduras também por RAEMY *et al.*[4] [12].

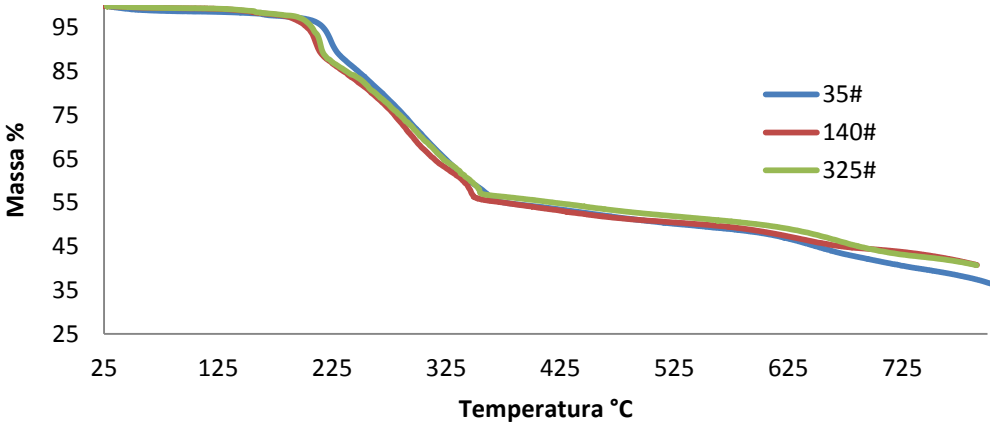
[4] Apesar da ignição de lactose amorfa pura ter sido registrada a 260°C, as misturas do mesmo inflamam em temperaturas bem mais baixas [12].




(a)

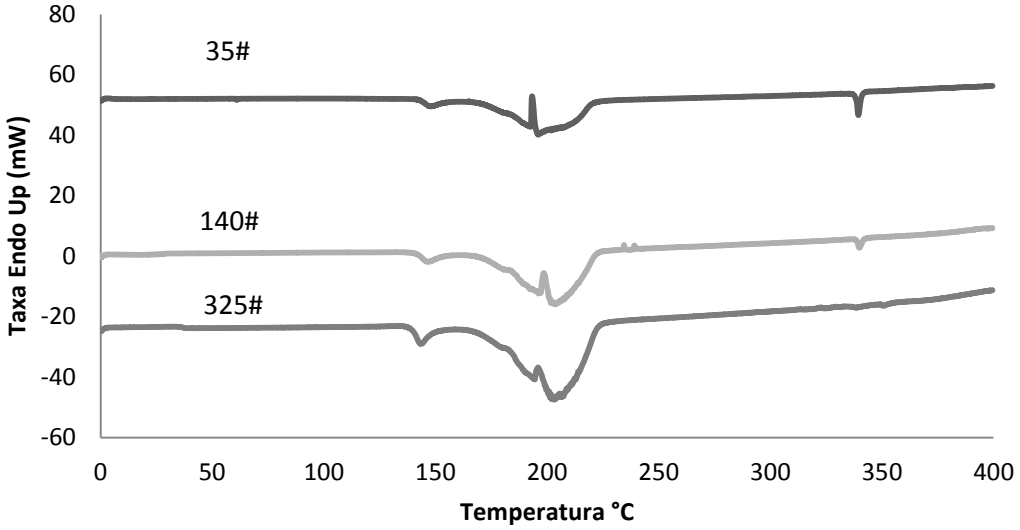



(b)

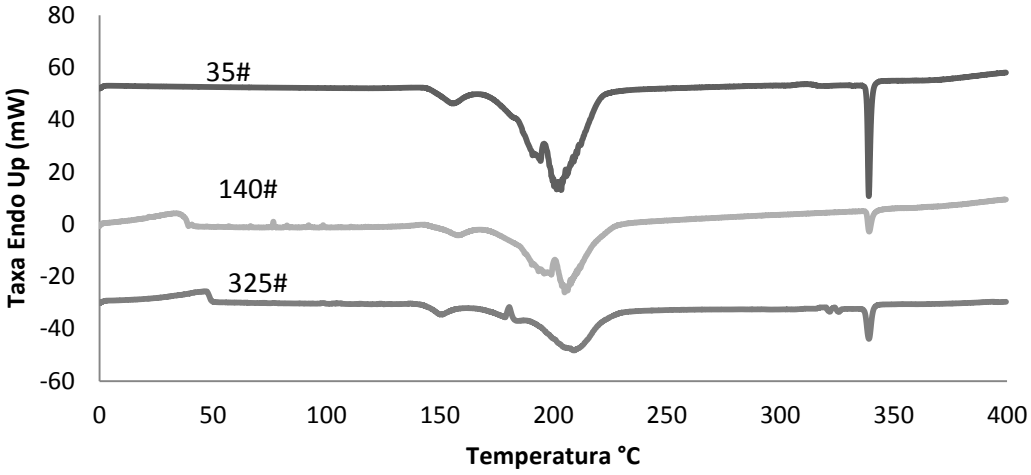



(c)

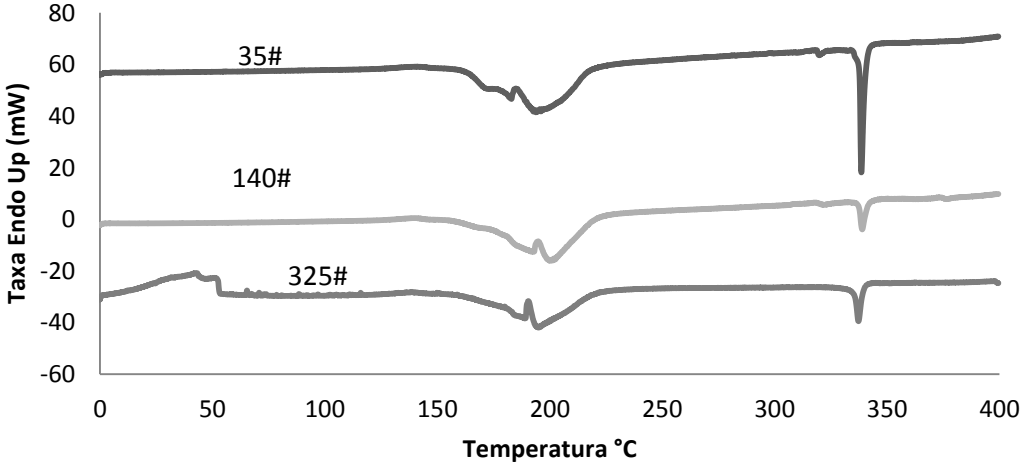
Figura 46 - TGA das formulações de massa fumígena amarela preparados com tamis de abertura variada, Formulação 1 (a), formulação 2 (b), e formulação 3 (c) com taxa de aquecimento de 10°C/min, e Ar sintético como gás de arraste.




(a)




(b)




(c)

Figura 47 - DSC das formulações de massa fumígena amarela preparados com tamis de abertura variada, Formulação 1 (a), formulação 2 (b), e formulação 3 (c) com taxa de aquecimento de 10°C/min, e Ar sintético como gás de arraste.

Considerando a Figura 47(a), formulação 1, nota-se que o uso de peneira de abertura menor provocou o aumento das intensidades dos eventos térmicos entre aproximadamente 190 e 230°C em relação aos eventos ocorridos em massa preparada com peneira de mesh 35.

Outra mudança observada nas curvas DSC é a diminuição do último pico exotérmico, no qual o clorato de potássio reage com o material orgânico que não foi consumido em reações anteriores. Esse fenômeno poderia ser explicado pelo aumento da área de superfície de contato entre as partículas, que provocou um consumo mais completo dos materiais orgânicos na oxidação com o clorato de potássio em temperaturas mais baixas.

Em relação as formulações 2 e 3, os resultados do estudo do efeito da granulometria nas formulações não saíram totalmente de acordo com o esperado, pois a diminuição do tamanho das partículas, supostamente deveria causar o aumento da superfície de contato, aumentando assim a intensidade das reações entre os componentes da mistura. Esta falta de sequência lógica levanta a hipótese da existência de vários efeitos, que a passagem das matéria primas em peneiras finas pode causar, e que a verificação destes efeitos pode ser útil para o aperfeiçoamento do preparo das formulações.

Resta claro, pelas curvas de DSC na Figura 47, que o uso de peneira com abertura menor que o utilizado na produção da massa amarela, o de tamanho 35#, não altera as reações existentes, e também não provoca uma reação, ou ignição na faixa de temperatura usada na fabricação da massa amarela.

### 4.2.5. Estudo da Influência da Umidade Relativa

Alíquotas da formulação 1 foram incubadas em dessecadores, com umidade relativa de 50, e 95%, e deixadas até a saturação das mesmas. Esses valores foram escolhidos face aos dados de umidade relativa no período em que ocorreu a ignição da mistura amarela, conforme apresentado anteriormente. Ao permanecer nos dessecadores, as massas absorveram uma

quantidade elevada de água e ficaram molhadas. As curvas TGA e DSC com as amostras umidificadas estão expostas nas Figuras 48 e 49.

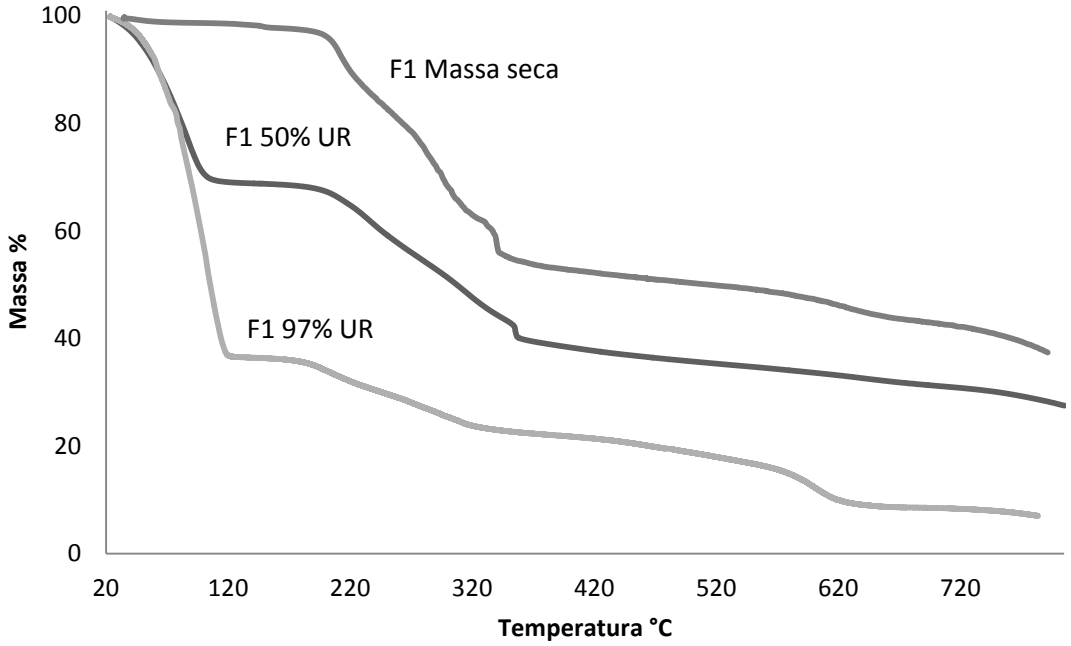



Figura 48 - TGA da formulação 1 de massa fumígena amarela, saturadas em umidades diferentes, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e Ar sintético como gás de arraste.

Observe-se na Figura 48, pelas curvas TGA da formulação 1 saturada com umidades elevadas, que a massa fumígena amarela tem uma grande capacidade de absorção de água. Na massa saturada em 50% de umidade relativa, a quantidade da água foi de 31,1030% da massa da amostra. Na massa saturada a 97% de umidade relativa, a água constituiu 63,597%, uma quantidade mais elevada ainda.

Apesar de absorver muita água, a presença da mesma não afetou a decomposição da massa molhada de uma maneira que poderia causar a instabilidade da mesma levando à ignição. A temperatura do início (*onset*) da decomposição das massas saturadas foi de 194,89°C, para a umidade relativa de 50%, e de 182,14°C, para a umidade relativa de 97%; na massa seca, o início da decomposição foi em 200,16°C.

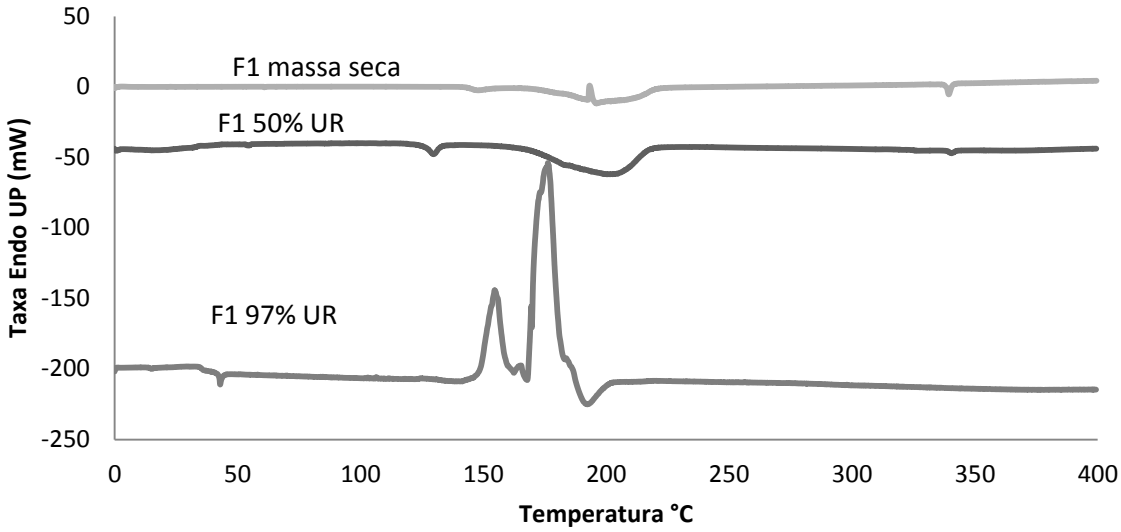



Figura 49 - DSC da formulação 1 de massa fumígena amarela, saturadas em umidades diferentes, massa seca com massa saturada a 50 e 90% de umidade relativa com taxa de aquecimento de 10°C/min, e Ar sintético como gás de arraste.

A curva DSC da formulação 1 saturada em 50% de umidade relativa apresentou o pico do primeiro evento exotérmico a temperatura inferior à temperatura no ensaio da massa seca em 7,99°C, porém ainda bem acima da temperatura de produção da massa. O calor das reações iniciais na massa saturada em 50% de umidade relativa foi um pouco mais elevado, porém não apresentou uma diferença significante (um total de -1185,2870J/g para a massa saturada em 50% de UR, e -1013,2832J/g para a massa seca). O último pico endotérmico era bem menor na massa saturada em 50% de umidade relativa (-39,4929J/g na massa seca para -8,4928J/g na massa saturada em 50% UR). Como os materiais que participam nas reações de oxidação são solúveis em água, a presença de água facilita a reação de oxidação mais completa no início, aumentando os calores das reações iniciais, e diminuindo o pico exotérmico final. Observe-se pela curva de DSC da formulação 1 saturada a 97% de umidade relativa, que houve fortes eventos endotérmicos. Na faixa de temperaturas onde ocorreram estes eventos, a massa é conhecida por apresentar os eventos de oxidação e, neste caso, a evaporação da água ocorre ao mesmo tempo em que ocorre a oxidação, levando a visualização somente dos eventos endotérmicos.

Dessa forma, pelas curvas de TGA e de DSC da massa umidificada, a umidade relativa do ar e a água absorvida pela massa não provocam uma desestabilização na massa que pudesse causar uma chama.

### 4.2.6. Estudo da Influência da Taxa de Aquecimento

Ensaios de DSC, a diferentes taxas de aquecimentos, foram feitos nas formulações. Por causa da paralização do equipamento TGA, foi possível realizar as curvas apenas para a formulação 1. As curvas estão nas Figuras 50 e 51.

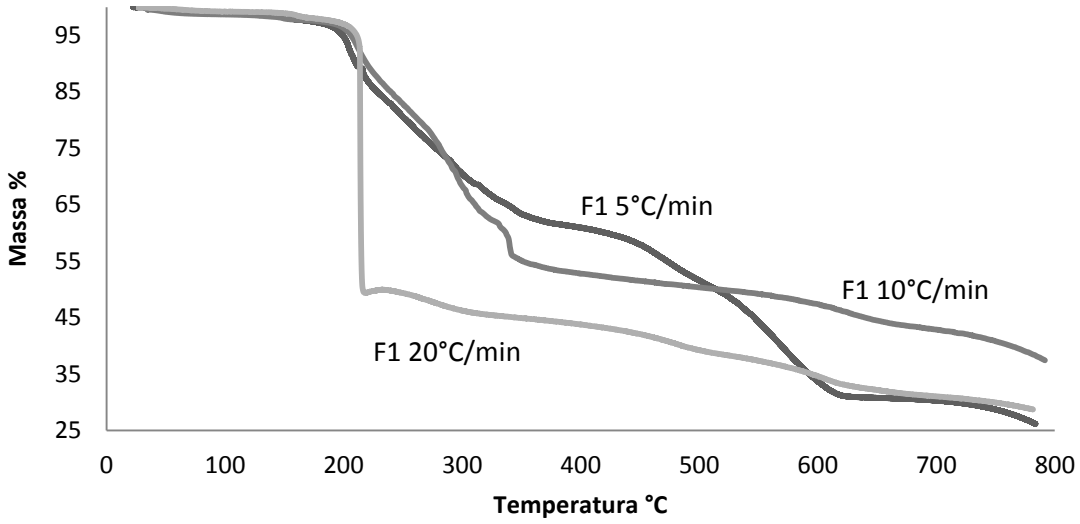
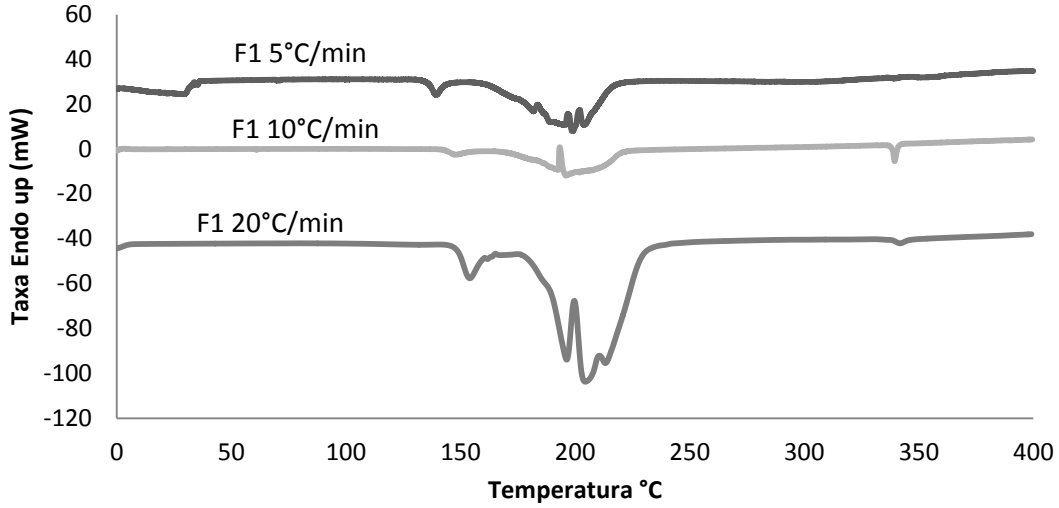
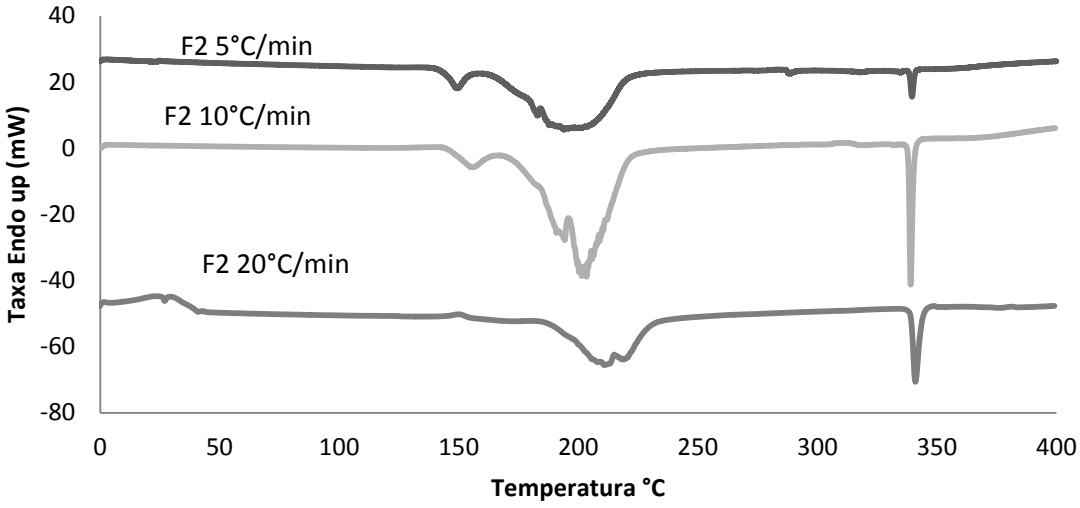


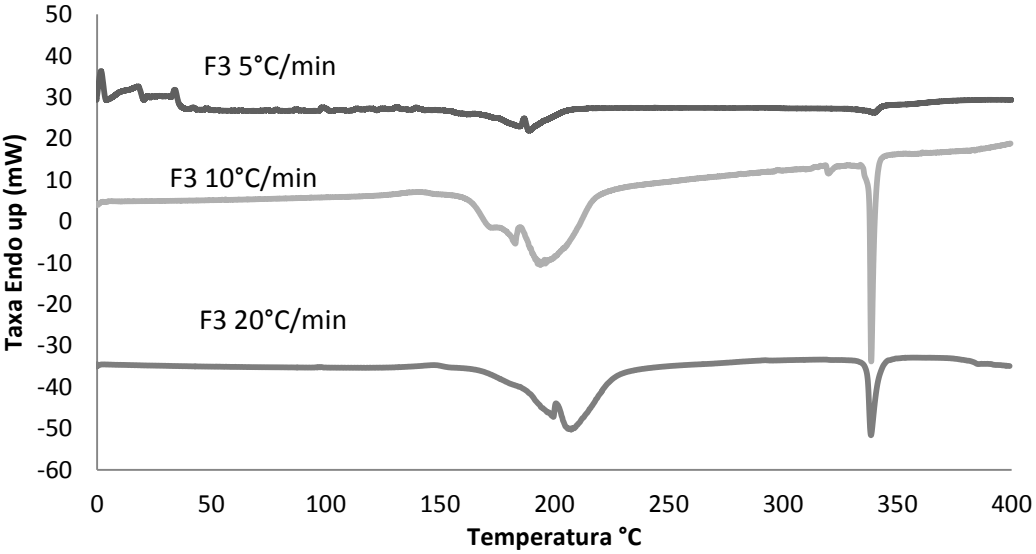

Figura 50 - Curvas TGA das formulações de massa fumígena amarela ensaiadas com taxa de aquecimento variado da formulação 1.




(a)




(b)




(c)

Figura 51 - Curvas DSC das formulações de massa fumígena amarela ensaiadas com taxa de aquecimento variado, Formulação 1 (a), formulação 2 (b), e formulação 3 (c) com Ar sintético como gás de arraste.

As curvas na Figura 50 revelam que o início de decomposição (*onset)* ocorreu em temperaturas mais elevadas com o aumento da taxa de aquecimento, começando em 195,77°C no ensaio com taxa de 20°C/min, 200,16°C no ensaio com taxa de 10°C/min, e 213,05 na massa aquecida a 5°C/min. Houve também uma redução do resíduo final nos ensaios com taxa de 5°C/min e 20°C/min de aproximadamente 13% da massa da amostra. Na taxa de 20°C/min, houve uma queda brusca na curva, assim levantando a hipótese de que o aquecimento rápido da massa pode causar uma decomposição acelerada, provavelmente por uma forte reação de oxidação. Esta oxidação forte pode ser a razão pela qual a massa final da amostra ensaiada a taxa de 20°C/min foi menor. No caso da amostra na taxa de 5°C/min, o resíduo final menor pode ser atribuído ao maior tempo do ensaio, que foi o dobro daquele do teste com a taxa de 10°C/min.

As curvas de DSC da Figura 51 mostram que a mudança da taxa de aquecimento não provoca eventos térmicos, que já não tenha sido observados em testes anteriores. Observamos na formulação 1, que a intensidade dos eventos térmicos em torno de 200°C aumenta com a redução da taxa de aquecimento à 5°C/min, e também quando é aumentada para 20°C/min. O oposto foi observado nas formulações 2 e 3. Pela mudança da intensidade das reações, ocorrida com a alteração da taxa de aquecimento, podemos deduzir que as cinéticas das reações ocorridas também variam, levantando a possibilidade da existência de mecanismos diferentes de reações na massa.

### 4.2.7. Isotermas Termogravimétricas

A fim de realizar uma simulação de ambiente semelhante àquele da secagem das massas amarelas, foram feitas isotermas termogravimétricas, cujos resultados estão demostrados na Figura 52. Devido a uma pane no equipamento TGA foi possível realizar apenas as isotermas na formulação 1.

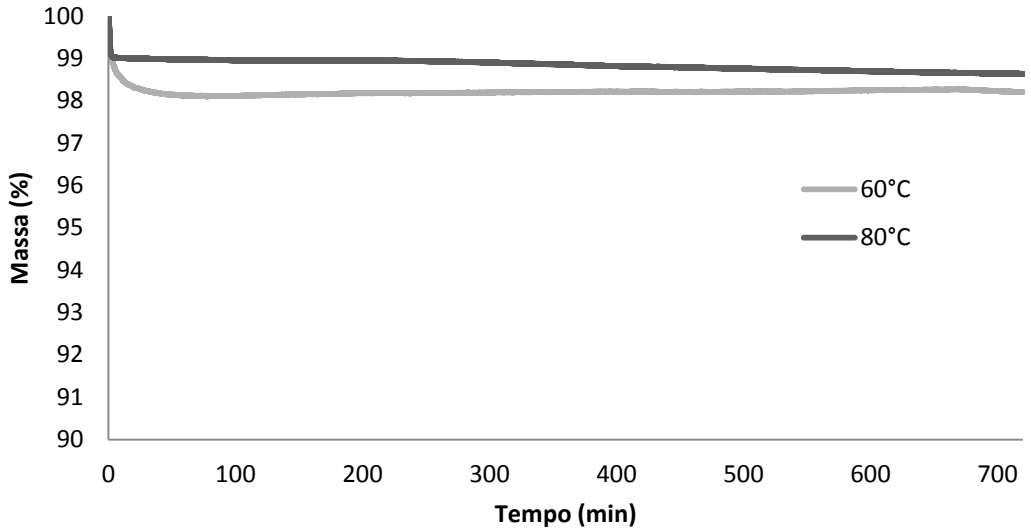



Figura 52 - Isotermas termogravimétricas das formulações a 60°C e 80°C por 12 horas.

A massa amarela da formulação 1, colocada por 12 horas a 60°C e a 80°C, não apresentou nenhuma perda de massa. A diminuição de massa de menos de 2% nos primeiros minutos do ensaio representa a perda da pouca umidade existente na massa, que foi absorvida no armazenamento da mesma.

Feitas as isotermas com a massa fumígena, conclui-se que o processo de secagem da massa não compromete a estabilidade da mesma, pois não provoca uma decomposição ou reação que possa levar a massa a entrar em ignição por si própria.

### 4.2.8. Ensaios Calorimétricos

Com o objetivo de ver as diferenças do calor de combustão das amostras estudadas, relacionando-as às matérias-primas, e com a abertura de peneira utilizada na fabricação, as matérias-primas e as massas foram todas analisadas com calorímetro em ambiente de oxigênio puro, e pressão de 30bar. Parte do resíduo foi encontrada fora do recipiente da amostra. A matéria-prima inorgânica não queimou. As massas iniciais, os calores das queimas, e o ΔH total das curvas do DSC estão na Tabela 16.

Tabela 16 - Resultado de calor de combustão das matérias primas e das formulações de massa fumígena amarela.

| **Amostra** | **Massa[g]** | **Calor de combustão (Calorímetro) [-Jg$^{-1}$]** | **Calor de reação total (DSC) [Jg$^{-1}$]** |
|---|---|---|---|
| Auramina | 0,3944 | 20350 | |
| Lactose | 0,4628 | 17969 | |
| Nitrocelulose 300s | 0,1251 | 10999 | |
| Nitrocelulose 1/2s | 0,1308 | 11157 | |
| Formulação 1 | 0,2235 | 14297 | -688,9444 |
| Formulação 2 | 0,2892 | 13497 | -1065,7882 |
| Formulação 3 | 0,4001 | 13426 | -642,258 |
| Formulação 1 140# | 0,4823 | 13786 | -719,6779 |
| Formulação 2 140# | 0,4636 | 12944 | -623,1419 |
| Formulação 3 140# | 0,5390 | 13328 | -699,652 |
| Formulação 1 325# | 0,5310 | 14054 | -793,7987 |
| Formulação 2 325# | 0,4875 | 13088 | -1008,7558 |
| Formulação 3 325# | 0,5387 | 13990 | -742,307 |
| Formulação 1 sem Auramina | 0,2458 | 7136 | |
| Formulação 1 sem Lactose | 0,5029 | 14177 | -716,9722 |
| Formulação 1 sem nitrocelulose | 0,3886 | 13872 | -644,6692 |
| Formulação 1 sem Clorato de potássio | 0,3892 | 20515 | |

As formulações apresentaram um calor de combustão na mesma ordem de grandeza, variando levemente uma da outra, exceto a formulação 1 sem o clorato de potássio, que apresentou um calor de combustão mais elevado das demais formulações, e a formulação 1 sem a auramina, que apresentou um calor de combustão bem menor em relação às outras formulações. A massa sem clorato de potássio é composta em sua maior parte (aproximadamente 95%) de lactose e auramina, e apresentou um calor de combustão muito próximo àquele apresentado por essas substância quando sozinhas. No caso da formulação sem a auramina, mais de 50% da formulação consiste de clorato de potássio, que não entra em combustão por este método. A auramina e a lactose apresentam calor de combustão inferior àquele apresentado pela formulação sem auramina.

Os calores de reação calculados nas curvas DSC eram de uma ordem de grandeza inferior ao calor de combustão no calorímetro, e a diferença entre os calores das reações foram diferentes daqueles encontrados nas análises realizadas no calorímetro. Isso indica que a combustão no calorímetro e as reações apresentadas pelas curvas DSC tem origem diferente, e obviamente por mecanismos diferentes. Vale ressaltar que a comparação entre os resultados dos dois métodos é inviável por causa do ambiente diferente (o oxigênio puro no calorímetro e o ar sintético na DSC). Um histograma dos calores da combustão das formulações e das matérias-primas está na Figura 53.

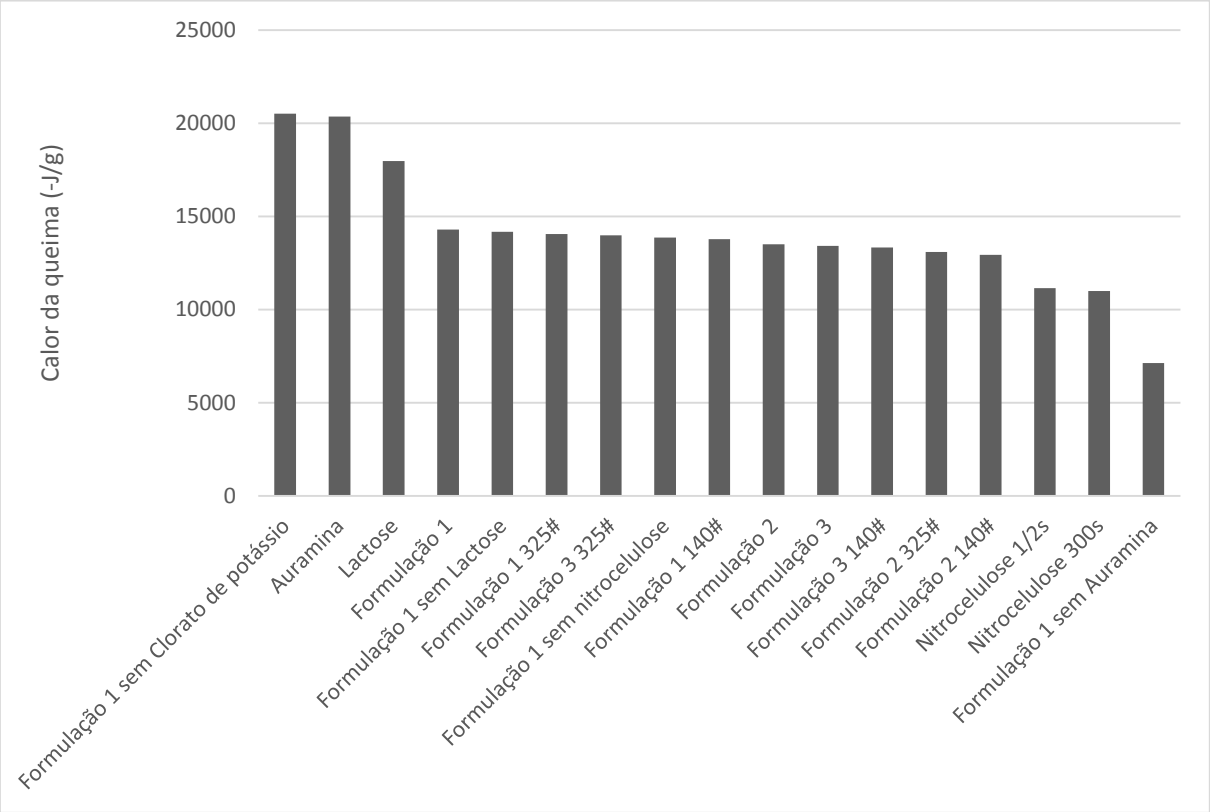



Figura 53 – Histograma do calor de queima das formulações e matérias-primas ordenados pela calor de combustão.

# 4.3. Análise Pratica com Ácidos

Com o objetivo de verificar a hipótese de que a presença de ácidos pode ter causado a autoignição da massa produzida no dia do incidente na CONDOR S/A, as formulações de massa fumígena amarela foram expostas a gotas de ácidos variados. Os resultados estão na Tabela 17.

Tabela 17 - Sumário do observado ao expor a massa fumígena amarela a gotas de ácidos variados.

| Ácidos | Ácido Sulfúrico 99% | Ácido Clorídrico 35% | Ácido Acético Glacial 99% | Ácido Fosfórico 99% |
|---|---|---|---|---|
| Formulação 1 | **Reação forte com ignição** | Reação sem ignição | Sem reação | Reação sem ignição |
| Formulação 2 | Reação forte sem ignição | Reação sem ignição | Sem reação | Reação sem ignição |
| Formulação 3 | Reação forte sem ignição | Reação sem ignição | Sem reação | Reação sem ignição |

Na exposição aos ácidos fortes, todas as formulações entraram em reação, criando bolhas pretas. No contato com ácido sulfúrico concentrado, a formulação 1 logo entrou em ignição. A formulação 3, que é composta pelas mesmas matérias-primas que a formulação 1, além do carbonato de magnésio e do bicarbonato de sódio, não entrou em ignição. A formulação 2 também não entrou em ignição. O ácido clorídrico 35% e o ácido fosfórico concentrado provocaram uma reação em todas as formulações, porém sem ignição. O contato com o ácido acético não provocou reação visível com as massas.

É razoável crer que a presença dos retardadores de chama, o bicarbonato de sódio e o carbonato de magnésio, preveniram a ignição da formulação 3, ao entrar em contato com o ácido sulfúrico concentrado. Este fato fortalece a hipótese de que a presença dos ácidos fortes,

junto à remoção dos retardadores de chama pode provocar a autoignição da massa.

A Figura 54 mostra o estado das formulações depois da exposição às gotas de ácido sulfúrico e clorídrico.

Figura 54 – Formulações 1, 2, e 3 após exposição ao ácido sulfúrico (esquerda) e ácido clorídrico (direita). A formulação 1 está na parte superior da fotografia, a formulação 2 na parte inferior e a formulação 3 no lado direito.

# 5. Conclusões

Embora não seja uma conclusão deste trabalho, é importante realçar que as matérias-primas usadas na fabricação de massa fumígena amarela apresentaram faixas esperadas de umidade, pH e condutividade. Os componentes da formulação são básicos em solução aquosa. Além disso, a auramina exibe pureza inferior à informada no laudo do fornecedor, conforme indicado pelo teste químico realizado neste trabalho.

Pelos testes de TGA e de DSC, ficou claro que não ocorrem decomposições ou eventos térmicos nas temperaturas em que a massa está exposta durante a fabricação da mesma. Então a hipótese de que as temperaturas nas quais a massa fica submetida durante a sua produção causam a autoignição da mesma não é plausível.

A auramina, que era considerada inerte na mistura, e cujo papel na formulação é criar o efeito amarelo na fumaça, reage com o clorato de potássio, sendo provavelmente oxidada pelo mesmo.

A exposição da massa a umidades elevadas por muito tempo acarreta absorção de bastante água. Porém, a presença da água não provocou instabilidade na massa que pudesse causar ignição espontânea.

O tamanho de grão do combustível e do oxidante, que varia com os fornecedores diferentes no caso do clorato de potássio, não provocou uma ignição ou eventos diferentes na mistura, de modo a se pensar que esse fator pudesse ter influência na autoignição da massa. As reações que ocorrem em temperaturas mais elevadas na massa sofrem variação na intensidade quando se altera o tamanho de abertura da peneira usada na granulação do combustível e oxidante. Essas mudanças podem ser úteis para a investigação da oxidação do material orgânico na mistura.

A variação da taxa de aquecimento revela que existem diversos mecanismos de decomposição e reações na massa.

As formulações de massa fumígena amarela demonstram uma reação forte com ácidos, que em alguns casos leva à ignição da massa. Desse fato conclui-se que a presença de ácidos na massa é um motivo plausível para a ignição da massa.

# 6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como a presença de ácidos causou uma reação com as formulações e levando em conta que uma contaminação bacteriana poderia causar a fermentação da lactose, recomenda-se estudar a síntese de ácidos durante o crescimento bacteriano na massa.

Alguns eventos térmicos ocorridos na massa são desconhecidos; portanto, é recomendado acoplar os equipamentos térmicos a um espectrômetro de massa, com objetivo de entender melhor as reações ocorridas entre os componentes.

# 7. Referências Bibliográficas


[1] BRAUER, K. O., **Handbook of Pyrotechnics,** New York, NY, Chemical Publishing Co. Inc., 1974.

[2] SABNIS, R. W., **Handbook of Biological Dyes and Stains: Synthesis and Industrial Application**, Madison, NJ, John Wiley & Sons Inc., 2010.

[3] POHANISH, R. P., **Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens**, Elsevier Professional, 2011.

[4] SUGIYAMA, Y., SUZUKI, Y., SAWADA, Y., *et al*., "Auramine O as a Flouresescent Probe for the Binding of Basic Drugs to Human $\alpha_1$-acid Glycoprotein ($\alpha_1$-AG) the Development of a Simple Flourometric Method for Determination of $\alpha_1$-AG in Human Serum", **Biochemical Pharmacology**, v.34, n. 6, 15 pp. 821-829, Mar. 1985.

[5] MARTELLI, A., CAMPART, G. B., CANONERO, R., *et al*., "Evaluation of Auramine Genotoxicity in Primary Rat and Human Hepatocytes and in the Intact Rat", **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v 414, n. 1–3, 11, pp. 37-47, May. 1998.

[6] CHUNLONG, Z., NIANCHUN, M., LIYUN, L., "An Investigation of the Thermal Stability of some Yellow and Red Azo Pigments", **Dyes and Pigments**, v. 23, pp. 13-23, 1993.

[7] PATNAIK, P., **Handbook of Inorganic Chemicals**, New York, McGraw-Hill**,** 2002.

[8] UDUPA, M. R., "Thermal Decomposition of Potassium Chlorate in Presence of Chromium (III) Oxide and Nickel (II) Chromite (III)", **Thermochimica Acta,** v. 13, pp. 349-356, 1975.

[9] HALAWY, S. A., "Thermal Decomposition of Potassium Chlorate in the Presence of Chromium (III) Oxide", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** v. 28, pp. 219-229, 1994.

[10] MCMURRY, J., **Organic Chemistry 5$^{th}$ ed.**, California, Brooks/Cole, 2000.

[11] WILLEM, M., ELAINE, E., "Genetics of Lactose Utilization in Lactic Acid Bacteria", **FEMS Microbiology Reviews,** v. 15, pp. 217-237, 1994.

[12] RAEMY, A., HURRELL, R. F., LÖLIGER, J., "Thermal Behaviour of Milk Powders Studied by Differential Thermal Analysis and Heat Flow Calorimetry", **Thermochimica Acta**, v. 61, pp. 81-92, 1983.

[13] CHONG, L. V., CHEN, X. V., MACKERETH, A. V., "Effect of Ageing and Composition on the Ignition Tendency of Dairy Powders", **Journal of Food Engineering**, v. 39. Pp. 269-276, 1999.

[14] VÁRHEGYI, G., SZABÓ, P., TILL, F., “Problems in the DSC and DTA Study of the Burning Properties of Fuels and Other Organic Materials”, **Thermochimica Acta,** v.106, pp.191-199, 1986.

[15] GARNIER, S., PETIT, S., MALLET, F., et al., “Influence of Ageing, Grinding and Preheating on the Thermal Behaviour of α-Lactose Monohydrate”, **International journal of pharmaceutics,** v. 361, pp. 131-140, 2008.

[16] PAEZ, M., MARTINEZ-CASTRO, I., “Thermal Degradation of Different Crystalline Forms of Lactose”, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,** v. 12, pp. 31-38, 1987.

[17] PATERA, J., ZAMOSTNY, P., LITVA, D., *et al.*, “Evaluation of Functional Characteristics of Lactose by Inverse Gas Chromatography”, **Procedia Engineering**, v. 42, pp. 644-650, 2012.

[18] OSSA, M,. TORRE, M., RUIZ, C., “Nitrocellulose in Propellants: Charactiristics and Thermal Properties”, In: **Advances in Material Science Research**, v. 7, Nova Science Publishers, Inc., pp. 201-220, 2012.

[19] KLERCK, W., BOERS, M., “Sample Geometry as Critical Factor for Stability Research”, **Thermochimica Acta**, v. 401, pp. 43-52, 2003.

[20] GUO, S., QUINGSONG, W., SUN, J., *et al.*, “Study on the Influence of Moisture Content on Thermal stability of Propellant”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, pp. 536-541, 2009.

[21] SOVIZI, M.R., HAJIMIRSADEGHI, S.S., NADERIZADEH, B., “Effect of Particle Size on Thermal Decomposition of Nitrocellulose”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, pp. 1134-1139, 2009.

[22] POURMORTAZAVIA, S. M. ,HOSSEINI, S. G.,RAHIMI-NASRABADI, M., et al., “Effect of nitrate content on thermal decomposition of nitrocellulose”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, pp. 1141-1144, 2009.

[23] ZAYED, M. A., EL-BEGAWY, S. E. M., HASSAM, H. E. S., “Enhancement of Stabilizing Properties of Double-Base Propellants Using Nano-Scale Inorganic Compounds”, **Journal of Hazardous Materials**, v. 227-228, pp. 274-279, 2012.

[24] LIN, C. P., CHANG, Y. M., GUPTA, J. P., *et al.*, “Comparisons of TGA and DSC Approaches to Evaluate Nitrocellulose Thermal Degradation Energy and Stabilizer Efficiencies”, **Process Safety and Environmental Protection**, v. 88, pp. 413-419, 2010.

[25] KHAN, N., DOLLIMORE, D., ALEXANDER, K., WILBURN, F. W., “The Origin of the Exothermic Peak in the Thermal Decomposition of Basic Magnesium Carbonate”, **Thermochimica Acta**, v. 367-368, pp. 321-333, 2001.

[26] BARREL, E. M., ROGERS, L. B., “Differential thermal analysis of the decomposition of sodium bicarbonate and its simple double salts”, **Journal of Inorganic Nuclear Chemistry,** v. 28, pp. 41-51, 1966.

[27] HEDA, P. K., ALEXANDER, K. S., "An Assessment of the Solid State Reactivity of Sodium Bicarbonate in the Presence of Solid Dental Excipients Using Thermal Analysis", **Thermochimica Acta,** v. 340-341, pp. 165-181, 1999.

[28] KUU, W-Y., CHILAMKURTI, R., CHEN, C., "Effect of Relative Humidity and Temperature on Moisture Sorption and Stability of Sodium Bicarbonate Powder", **International Journal of Pharmaceutics,** v. 166, pp. 167-175, 1998.

[29] LJUNGGREN, L., VOLKOVA, N., HANSSON, H., "Calorimetry a method to be used to characterise pyrolytically decarboxylated bicarbonate and assess its stability at elevated humidities", **Internacional Journal of Pharmaceutics,** v.202, pp.71-77, 2000.

[30]BAKIRTZIS, D., DELICHATSIOS, M.A., LIODAKIS, S., AHMED, W., "Fire retardancy impact of sodium bicarbonate on ligno-cellulosic materials", **ThermochimicaActa**, v. 486, pp. 11-19, 2009.

[31] LUGT, P.M., **Grease Lubrication in Rolling Bearings**, New Delhi, India, John Wiley & sons Ltd, 2013.

[32] GRIFFITHS, D. M., ANTHONY, J. A., "The reaction of Potassium Chlorate with Lactose: Analysis of Combustion Gases",**Combustion and Flame,**v. 24, pp. 21-25, 1975.

[33] SCANES, F. S., MARTIN, A. M., "Heats of Reaction of Pyrotechnic Compositions Containing Potassium Chlorate", **Combustion and Flame,** v. 24, pp. 357-362, 1974.

[34] SCANES, F. S., "Thermal Analysis of Pyrotechnic Compositions Containing Potassium Chlorate and Lactose", **Combustion and Flame,**v.23, pp363-371, 1974.

[35]FATHOLLAHI, M.,POURMORTAZAVI, S.M.,HOSSEINI, S.G., "The Effect of the Particle Size of Potassium Chlorate in Pyrotechnic Compositions", **Combustion and Flame,**v.138, pp. 304-306, 2004.

[36] PREEDY, V.R., **Dietary Sugars – Chemistry, Analysis, Functions and Effects,** Cambridge, UK, The Royale Society of Chemistry,c.47, 2012.

[37] RUBIO-TEXEIRA, M., "Endless versatility in the Biotechnological Applications of *Kluyveromyces LAC* genes", **Biotechnology Advances,** v.24, pp.212-225, 2006.

[38] GUIMARÃES, P.M.R., TEXEIRA, J.A., DOMINGUES, L., "Fermentation of Lactose to Bio-Ethanol by Yeasts as Part of Integrated solutions for Valorisation of Chees Whey", **Biotechnology Advances,** v.26, pp.375-384, 2010.

[39] PANESAR, P.S., KENNEDY, J.F., GANDHI, D.N., BUNKO, K., "Bioutilisation of Whey for Lactic Acid Production", **Food Chemistry**, v.105, pp.1-14, 2007.

[40] BELITZ, H.D., GROSCH, W., SCHEIBERLE, P., **Food Chemistry,** Berlin, Germany, Springer-Verlag, 2004.

[41] SCHAAF, H.S., ZUMLA, A., **Tuberculosis: A Comprehensive Clinical Reference,** Europe, Saunders-Elsevier, 2009.

[42] PATIL, U.K., **Foundations in Microbiology,** Mombai, India, Nirali Prakashan, c.4, 2008.

[43] PATIL, U.K., MUSKAN, K., **Essentials of Biotechnology,** New Delhi, India, I.K. International Publishing House Pvt. Ltd., p.225, 2009.

[44] SMITHWICK, R.W., DAVID, H.L., "Acridine Orange as a Fluorescent Counterstain with the Auramine Acid-Fast Stain", **Tubercle**, v.52, pp.226-231, 1971.

[45]CHEN, R.F., "Fluorescence of Free and Protein-Bound Auramine O", **Archive of Biochemistry and Biophysics,** v.179, pp.672-681, 1977.

[46] DELBEN, F., PAOLETTI, S., CRESCENZI, V., "On the Fading of Auramine O in the Presence of Weak Polyacids in Water", **European Polymer Journal**, v. 12, pp. 813-815, 1976.

[47] RAUF,M.A., ASHRAF, S.S., "Radiation Induced Degradation of Dyes—An Overview",**Journal of Hazardous Materials,** v.166, pp.6-16, 2009.

[48] HISAINDEE, S., MEETANI, M.A., RAUF, M.A., "Application of LC-MS to the Analysis of Advanced Oxidation Process (AOP) Degradation of Dye Products and Reaction Mechanisms", **Trends in Analytical Chemistry,** v. 49, pp. 31-44, 2013.

[49] VINU, R., AKKI, S.U., MADRAS, G., "Investigation of Dye Functional Group on the Photocatalytic Degradation of

Dyesby Nano-$TiO_2$", **Journal of Hazardous Materials,** v.176, pp.765-773, 2010.

[50] HMANI, E., SAMET, Y., ABDELHÉDI, R., "Electrochemical Degradation of Auramine-O Dye at Boron-Doped Diamond and Lead Dioxide Electrodes", **Diamond & Related Materials**, v.30, pp.1-8, 2012.

[51] ZAREI, M., SALARI, D., NIAEI, A., KHATAEE, A., "Peroxi-Coagulation Degradation of C.I. Basic Yellow 2 Based on Carbon-PTFE and Carbon Nanotube-PTFE Electrodes as Cathode", **Eletrochimica Acta,** v.54, pp. 6651-6660, 2009.

[52] HARWOOD, C.S., BURCHHARDT, G., HERRMANN, H., FUCHS, G., "Anaerobic Metabolism of Aromatic Compounds via the Benzoyl-CoA Pathway", **FEMS Microbiology Reviews,** v.22, pp.439-458, 1999.

[53] Military Standard, "Military Specification Potassium Chlorate, Technical", **MIL-P-150D**, Amendment 1, 28 April, 1999, USA.

[54] Military Standard, "Military Specification Auramine Hydrochloride (for colored smoke mixtures)," **MIL-A-3664**, Notice 1, 20 December, USA.

[55] BDMED – Banco de Dados Metrológicos para Ensino e Pesquisa, Disponível em: http://www.inmet.gov.br/projetos/rede/pesquisa/, Acesso em: 10 fev. 2014, 15:34:00.

[56] LIDE, D.R., **CRC Handbook of Chemistry and Pysics 85th Ed.**, Boca Raton, Florida, U.S.A, CRC Press, 2005.

# Apêndice A

Tabela A1 – Dados calculados das curvas TGA das formulações de massa fumígena amarela.

| Formulação | Gás de arraste | Granulométrica (#) | Taxa de aquecimento (°C/min) | umidade | onset1 (°C) | onset2 (°C) | onset3 (°C) | Pico1 (°C) | Pico2 (°C) | Pico3 (°C) | ΔY1 (%) | ΔY2 (%) | ΔY3 (%) | Resíduo (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | N2 | 35 | 10 | Seca | 205,57 | 262,82 | 349,33 | 210,36 | 304,44 | 352,74 | 19,175 | 24,012 | 4,969 | 41,051 |
| 1 | Ar | 35 | 10 | Seca | 200,16 | 275,61 | 337,37 | 211,84 | 292,51 | 338,12 | 22,477 | 16,923 | 8,296 | 38,162 |
| 1 | Ar | 140 | 10 | Seca | 206,98 | 268,57 | 365,43 | 215,39 | 292,13 | 353,58 | 22,347 | 22,623 | 1,433 | 36,497 |
| 1 | Ar | 325 | 10 | Seca | 203,61 | 270,46 | 342,31 | 210 | 292,99 | 344,37 | 28,325 | 13,628 | 3,84 | 35,419 |
| 1 | Ar | 35 | 5 | Seca | 195,77 | | | 207,08 | | | 15,975 | | | 26,119 |
| 1 | Ar | 35 | 20 | Seca | 213,05 | | | 214,29 | | | 48,466 | | | 28,692 |
| 1- Sem Aurmina | Ar | 35 | 10 | Seca | 219,12 | | | 219,58 | | | 95,461 | | | |
| 1- Sem Lactose | Ar | 35 | 10 | Seca | 216,07 | 299,89 | 368,89 | 242,7 | 319,12 | 370,54 | 19,673 | 21,048 | 9,562 | 35,748 |
| 1- Sem Clorato de potássio | Ar | 35 | 10 | Seca | 221,55 | 312,05 | | 235,51 | 335,97 | | 23,937 | 22,844 | | 36,408 |
| 1- Sem Nitrocelulose | Ar | 35 | 10 | Seca | 216,45 | 271,44 | 365,79 | 226,72 | | 369,68 | 15,038 | 26,787 | 6,489 | 40,057 |
| 2 | N2 | 35 | 10 | Seca | 199,61 | 268,78 | 330,58 | 210,02 | 293,38 | 334,67 | 22,01 | 19,1 | 6,092 | 40,914 |
| 2 | Ar | 35 | 10 | Seca | 200,75 | 265,43 | 343,02 | 210,21 | 278,44 | 346,73 | 21,031 | 20,362 | 5,133 | 37,635 |
| 2 | Ar | 140 | 10 | Seca | 199,55 | 258,58 | 339,61 | 209,83 | 284,58 | 340,16 | 19,824 | 21,072 | 4,922 | 35,776 |
| 2 | Ar | 325 | 10 | Seca | 216,65 | | | 222,76 | | | 69,887 | | | |
| 3 | N2 | 35 | 10 | Seca | 201,08 | 273,98 | 345,57 | 213,86 | 298,19 | 349,53 | 21,847 | 20,058 | 5,078 | 42,236 |
| 3 | Ar | 35 | 10 | Seca | 206,23 | 259,1 | 350,19 | 213,31 | 288,37 | 351,93 | 18,096 | 22,63 | 2,526 | 40,704 |
| 3 | Ar | 140 | 10 | Seca | 200,65 | 271,02 | 339,13 | 210,23 | 286,66 | 344,78 | 22,031 | 17,43 | 5,361 | 40,257 |
| 3 | Ar | 325 | 10 | Seca | 199,93 | 261,59 | 336,9 | 209,28 | 290 | 348,64 | 21,751 | 17,456 | 5,441 | 38,15 |

Tabela A2- Dados calculados das curvas TGA das matérias-primas de massa fumígena amarela.

| **Matéria-prima** | **Gás de arraste** | **onset1 (°C)** | **onset2 (°C)** | **onset3 (°C)** | **Pico1 (°C)** | **Pico2 (°C)** | **Pico3 (°C)** | **ΔY1 (%)** | **ΔY2 (%)** | **ΔY3 (%)** | **Resíduo (%)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Auramina | Nitrogênio | 212,44 | 297,81 | 392,73 | 239,8 | 315,81 | 428,85 | 14,131 | 44,82 | 9,207 | 28,544 |
| Auramina | Ar | 226,27 | 314,14 | | 247,97 | 333,88 | | 11,194 | 38,339 | | 28,687 |
| Lactose | Nitrogênio | 301,81 | | | 334,03 | | | | | | 13,933 |
| Lactose | Ar | 342,31 | | | 344,37 | | | | | | 0,0397 |
| Clorato de potássio (QK) | Nitrogênio | 464,44 | 560,99 | | 529,51 | 581,09 | | 16,908 | 24,156 | | 54,989 |
| Clorato de potássio (QK) | Ar | 491,18 | 566,13 | | 530,61 | 588,13 | | 10,286 | 30,068 | | 54,603 |
| Clorato de potássio (JA) | Nitrogênio | 466,4 | 557,82 | | 525,15 | 579,39 | | 19,026 | 21,380 | | 53,066 |
| Clorato de potássio (JA) | Ar | 516,00 | 590,13 | | 538,31 | 618,09 | | 14,497 | 30,104 | | 55,246 |
| Nitrocelulose (1/2s) | Nitrogênio | 213,26 | | | 216,75 | | | | | | 4,176 |
| Nitrocelulose (1/2s) | Ar | 220,74 | | | 226,01 | | | | | | 0,142 |
| Nitrocelulose (300s) | Nitrogênio | 219,68 | | | 219,97 | | | | | | 0,466 |
| Nitrocelulose (300s) | Ar | 214,35 | | | 221,86 | | | | | | 1,986 |
| Carbonato de magnésio | Nitrogênio | 224,45 | 413,56 | | 274,76 | 473,54 | | 14,835 | 39,408 | | 45,648 |
| Carbonato de magnésio | Ar | 220,49 | 419,34 | | 267,09 | 466,87 | | 13,729 | 37,028 | | 36,372 |
| Graxa | Nitrogênio | 249,72 | 450,46 | | 307,76 | 479,12 | | 87,228 | 12,414 | | 0,153 |
| Graxa | Ar | 259,00 | 429,51 | | 312,05 | 453,66 | | 77,994 | 20,758 | | 0,969 |

# Apêndice B

Tabela B1- Dados calculados das curvas DSC das formulações de massa fumígena amarela. O segundo pico representa a reação total em torno de 200°C.

| Formulação | Gás de arraste | Granulométrica (#) | Taxa de aquecimento (°C/min) | Umidade | Pico1 (°C) | Pico2 (°C) | Pico3 (°C) | ΔH1 (J/g) | ΔH2 (J/g) | ΔH3 (J/g) | ΔH total (J/g) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | N2 | 35 | 10 | Seca | 149,15 | 197,55 | 341,02 | -36,4448 | -628,7326 | -20,2222 | -665,1774 |
| 1 | Ar | 35 | 10 | Seca | 155,51 | 190,78 | 339,47 | -66,8416 | -622,1028 | -40,5867 | -688,9444 |
| 1 | Ar | 140 | 10 | Seca | 146,78 | 192,32 | 339,91 | -51,7071 | -667,9708 | -15,0097 | -719,6779 |
| 1 | Ar | 325 | 10 | Seca | 143,41 | 189,89 | | -58,3932 | -735,4055 | | -793,7987 |
| 1 | Ar | 35 | 5 | Seca | 139,29 | 198,85 | | -63,8390 | -1138,1350 | | -1201,9740 |
| 1 | Ar | 35 | 20 | Seca | 154,02 | 204,54 | 341,84 | -74,9018 | -976,4008 | -4,7698 | -1056,0724 |
| 1 | Ar | 35 | 10 | 50% UR | 129,84 | 199,94 | 340,32 | -65,1296 | -1185,2870 | -8,4928 | -1258,9094 |
| 1- Sem Aurmina | Ar | 35 | 10 | Seca | | 194,8 | | | | | |
| 1- Sem Lactose | Ar | 35 | 10 | Seca | 156,14 | 208,77 | 333,40 | -72,6883 | -644,2839 | -21,2467 | -716,9722 |
| 1- Sem Clorato de potássio | Ar | 35 | 10 | Seca | 144,54 | 182,22 | 196,13 | 13,8125 | -25,3931 | 42,3578 | 30,7772 |
| 1- Sem Nitrocelulose | Ar | 35 | 10 | Seca | 155,19 | 189,12 | 338,76 | -46,1104 | -598,5588 | -27,2206 | -644,6692 |
| 2 | N2 | 35 | 10 | Seca | 161,66 | 195,73 | 340,63 | -23,5552 | -523,0043 | -112,0730 | -546,5595 |
| 2 | Ar | 35 | 10 | Seca | 147,83 | 192,73 | 339,03 | -48,9627 | -1016,8255 | -79,6854 | -1065,7882 |
| 2 | Ar | 140 | 10 | Seca | 157,67 | 193,09 | 339,23 | -60,0586 | -563,0833 | -30,2124 | -623,1419 |
| 2 | Ar | 325 | 10 | Seca | 152,03 | 202,65 | 339,04 | -61,4522 | -947,3036 | -60,5165 | -1008,7558 |
| 2 | Ar | 35 | 5 | Seca | 149,32 | 193,94 | 339,60 | -63,8093 | -1034,5294 | -20,7659 | -1119,1046 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | Ar | 35 | 20 | Seca | | 211,09 | 341,04 | | -853,1681 | -166,5974 | -1019,7655 |
| 3 | N2 | 35 | 10 | Seca | | 191,09 | 340,18 | | -759,4334 | -176,3330 | -935,766 |
| 3 | Ar | 35 | 10 | Seca | | 171,91 | 338,62 | | -498,2136 | -144,0443 | -642,258 |
| 3 | Ar | 140 | 10 | Seca | | 185,09 | 339,01 | | -638,5201 | -61,1317 | -699,652 |
| 3 | Ar | 325 | 10 | Seca | | 188,54 | 337,37 | | -632,3184 | -109,9890 | -742,307 |
| 3 | Ar | 35 | 5 | Seca | | 188,99 | 339,91 | | -878,8968 | -83,8895 | -962,7863 |
| 3 | Ar | 35 | 20 | Seca | | 207,49 | 338,51 | | -905,8985 | -138,3332 | -1044,2317 |

Tabela B2- Dados calculados das curvas DSC das matérias-primas.

| **Matéria-prima** | **Gás de arraste** | **Pico1 (°C)** | **Pico2 (°C)** | **Pico3 (°C)** | **ΔH1 (J/g)** | **ΔH2 (J/g)** | **ΔH3 (J/g)** | **ΔH total (J/g)** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Lactose | Nitrogênio | 153,24 | 169,50 | 198,00 | 81,9752 | -5,5332 | 36,9987 | 113,4407 |
| Lactose | Ar | 151,71 | 167,71 | 200,47 | 95,1271 | -9,9336 | 63,0608 | 148,2543 |
| Clorato de potássio (QK) | Nitrogênio | 359,85 | | | 137,6203 | | | 137,6203 |
| Clorato de potássio (QK) | Ar | 360,51 | | | 195,9946 | | | 195,9946 |
| Clorato de potássio (JA) | Nitrogênio | 363,66 | | | 153,7952 | | | 153,7952 |
| Carbonato de magnésio | Nitrogênio | 212,84 | 336,44 | | 13,8294 | 383,4113 | | 397,2407 |
| Carbonato de magnésio | Ar | 218,51 | 324,18 | | 9,9876 | 166,5899 | | 176,5775 |